



Salzgitter Flachstahl GmbH

Eisenhüttenstraße 99
38239 Salzgitter

Anlage 9.2

Ergebnisbericht der Laborversuche der TH Ostfalia

- Antragsunterlagen für eine gehobene wasserrechtliche Erlaubnis
für die Einleitung von behandeltem Abwasser in den Lahmanngraben -

Stand: 8. Januar 2020



Ostfalia

Hochschule für angewandte
Wissenschaften

Bau-Wasser-Boden

Bericht über:

Laborversuche zur weitergehenden
Abwasserreinigung im Rahmen der
Ertüchtigung der Werkskläranlage
der Salzgitter Flachstahl GmbH

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	II
Tabellenverzeichnis	III
Abkürzungen	IV
1 Einleitung	1
2 Aufbau und Konzeption der Versuche	4
2.1 Verwendete Proben	4
2.2 Verwendete Materialien	4
2.4 Flockungsfiltration	9
2.5 Aktivkohle	9
2.6 Ozon	10
3 Versuchsdurchführung	12
3.1 Flockungsfiltration	12
3.2 Aktivkohle	14
3.3 Ozon	16
4 Versuchsauswertung	19
4.1 Ozonung	19
4.2 Phosphor	19
4.3 Spurenstoffe	21
4.3.1 Organische Spurenstoffe	21
4.3.2 Cyanid und Selen	22
4.3.3 Metalle	24
4.4 Vergleich der Spurenstoffelimination der beiden Verfahren	25
5 Zusammenfassung	26
6 Literaturverzeichnis	27

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zusammenfassung des Handlungsbedarfs (Quelle: BE-Ingenieure)	2
Abbildung 2: Auswahlmatrix möglicher Reinigungsverfahren (Quelle: D.Mutz, BE-Ingenieure)).....	3
Abbildung 3: Vereinbarte Probenahmepunkte (Quelle: T.Osthoff, BE-Ingenieure)	5
Abbildung 4: Analysenparameter für die Analysen bei AquaEcology (Quelle: T.Osthoff, BE-Ingenieure).....	6
Abbildung 5: Analysenumfang der Mischprobe und Versuche zur Phosphorfällung	7
Abbildung 6: Analysenumfang für die Verfahrenskombination mit Aktivkohlefilter	8
Abbildung 7: Analysenumfang für die Verfahrenskombination mit Ozonung	8
Abbildung 8: Aufbau der Ozonversuchsanlage (Quelle: (HABASHI, 2018)	10
Abbildung 9: Vorversuch Phosphorfällung	13
Abbildung 10: 2-Schicht-Sandfilter im Überstaubetrieb	14
Abbildung 11: Ergebnisse SAK ₂₅₄ -Reduktion der Aktivkohlevorversuche	16
Abbildung 12: Volumenstromermittlung im Zu- und Ablauf des Reaktionsbehälters	17
Abbildung 13: SAK ₂₅₄ -Reduktion im Ozonvorversuch	18
Abbildung 14: Phosphorkonzentrationen.....	20
Abbildung 15: Reduktion in % der Parameter P _{ges} -P, PO ₄ -P, DOC und SAK ₂₅₄	20
Abbildung 16: Konzentrationen BZP und PFOS (Quelle : D.Mutz, BE-Ingenieure).....	22
Abbildung 17: Konzentrationen Cyanid und Selen (Quelle: D.Mutz, BE-Ingenieure)	23
Abbildung 18: Entfernungsleistung Spurenstoffe (Quelle: D.Mutz, BE-Ingenieure)	23
Abbildung 19: Entfernungsleistung Schwermetalle, gesamt (Quelle: D.Mutz, BE-Ingenieure).....	24

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Fällmittel Dosierung für die Vorversuche der Phosphorfällung.....	12
Tabelle 2: Analyseergebnis Vorversuch Phosphorfällung	13
Tabelle 3: Aktivkohledosierung im Vorversuch.....	15
Tabelle 4: Konzentrationen der Schwermetalle	24
Tabelle 5: Bewertungsmatrix der Reinigungsleistung der unterschiedlichen Verfahrenskombinationen	25

Abkürzungen

AbwV	Abwasserverordnung
AFS	abfiltrierbare Stoffe
AK	Aktivkohle
B	Bor
BZP	Benzo(a)pyren
CL ⁻	Chlorid
CN _{ges}	Cyanid, gesamt
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff
FF	Fällung und Flockung
GAK	granulierte Aktivkohle
Hg	Quecksilber
JD-UKN	Jahresmittelwerte der Umweltqualitätsnorm
Mo	Molybdän
NH ₄ -N	Ammonium-Stickstoff
Ni	Nickel
NO ₂ -N	Nitrit-Stickstoff
OGewV	Oberflächengewässerverordnung
PAK	Pulveraktivkohle
Pb	Blei
PE	Polyethylen
PFOS	Perfluorooctansulfonsäure
P _{ges}	Gesamtphosphor
PO ₄ -P	Phosphat-Phosphor
PTFE	Polytetrafluorethylen
RHB	Rückhaltebecken
Se	Selen
Tl	Thallium
Ur	Uran
V	Vanadium
WHG	Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz)

1 Einleitung

Das Ingenieurbüro Dr. Born – Dr. Ermel GmbH (BE-Ingenieure) beauftragte im Rahmen einer Machbarkeitsstudie zur Ertüchtigung der Werkskläranlage der Salzgitter Flachstahl GmbH die Ostfalia Hochschule für angewandte Wissenschaften (Ostfalia) Laborversuche durchzuführen, um den Entscheidungsprozess zu unterstützen. Hintergrund der Machbarkeitsstudie ist die Vorbereitung der Antragsunterlagen für die gehobene wasserrechtliche Erlaubnis nach § 15 Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz WHG), da die aktuelle Erlaubnis nur bis zum 31.12.2020 gültig ist. An die Werkskläranlage sind zusätzlich zum Werksgelände der Salzgitter Flachstahl GmbH ein Industriegebiet, sowie angrenzende Kommunale Bereiche angeschlossen. Es handelt sich bei dieser Kläranlage um eine Industriekläranlage mit einem Anteil von ca. 10 % kommunalem Abwasser. Das gereinigte Abwasser soll in den Lahmanngraben und von dort zu den Rückhaltebecken (RHB) SZ-Üfingen eingeleitet werden. Die hier bestehende Problematik ist, dass der Lahmanngraben zu ca. 98 % aus dem gereinigten Abwasser besteht, und somit keine nennenswerte Verdünnung mit einem Oberflächengewässer stattfindet.

Durch eine Mischberechnung aller zutreffenden Anhänge der Abwasserverordnung (AbwV) ermittelten BE-Ingenieure zu beantragende Überwachungswerte. Diese wurden verglichen mit den bisherigen Ablaufwerten (hier das 85-Perzentil der Ablaufwerte der Jahre 2015-2017). Des Weiteren wurden im Ablauf des RHB die Umweltqualitätsnormen und Orientierungswerte der Oberflächengewässerverordnung (OGewV) als unterstützende Parameter hinzugezogen. Die Einordnung erfolgte hier zum Typ 18 „Lösslehmgeprägte Tieflandbäche“. Die Umweltqualitätsnormen als Jahresdurchschnittswerte (JD-UQN) und die Orientierungswerte als Jahresdurchschnittswerte (MW/a) der OGewV wurden hier mit den Mittelwerten des Ablaufs der RHB Üfingen verglichen. In Abbildung 1 wird das Ergebnis des Vergleichs dargestellt.

Der Vergleich der Ablaufdaten der Kläranlage mit der Abwasserverordnung ergab lediglich für den Parameter AFS einen Handlungsbedarf. Beim Abgleich mit der OGewV wurde für

- Phosphor (Phosphat-Phosphor ($\text{PO}_4\text{-P}$) und Phosphor, gesamt (P_{ges}),
- Stickstoff (Ammonium-Stickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$) und Nitrit-Stickstoff ($\text{NO}_2\text{-N}$),
- Chlorid (Cl^-),
- Sulfat (SO_4^{2-}),
- Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
 - Fluoranthen und
 - Benzo(a)pyren (BZP)
- Cyanid, gesamt (CN_{ges}),
- Selen (Se) und
- Perfluorooctansulfonsäure (PFOS)

eine Überschreitung der JD-UQN bzw. der Orientierungswerte festgestellt. Für Chlorid und Sulfat wurde trotz erhöhter Konzentrationen kein Handlungsbedarf festgestellt. Die Werte sind aufgrund des geogenen Hintergrunds und der Eigenschaft als Kläranlage eines Stahlwerks erhöht. Eine Minderung wurde als technisch-wirtschaftlich nicht realistisch eingeordnet. Bei den Stickstoff-Werten werden die Orientierungswerte im Ablauf der Kläranlage eingehalten, auf die Prozesse innerhalb der Fließstrecke zum Ablauf des RHBs kann durch die Kläranlage kein Einfluss genommen werden. Deshalb werden für diese Werte keine weitergehenden Reinigungsmaßnahmen eingeplant.

■ Zusammenfassung des Handlungsbedarfs						
	Parameter	Abk.	Handlungsbedarf nach			Bewertung (Ablauf der WKA)
			AbwV	OGewV	Eco-Liste	
AFS PO ₄ -P P _{ges}	Abfiltrierbare Stoffe	AFS	gegeben	n.v.	n.v.	Handlungsbedarf
	Ortho-phosphat-Phosphor	oPO ₄ -P	kein Bedarf	gegeben	n.v.	Handlungsbedarf
	Phosphor, gesamt	P _{ges}	kein Bedarf	gegeben	n.v.	Handlungsbedarf
	Ammonium-Stickstoff	NH ₄ -N	kein Bedarf	gegeben	n.v.	keine Maßnahme
	Nitrit-Stickstoff	NO ₂ -N	n.v.	gegeben	n.v.	keine Maßnahme
	Chlorid	Cl ⁻	n.v.	gegeben	n.v.	keine Maßnahme
	Sulfat	SO ₄ ²⁻	n.v.	gegeben	n.v.	keine Maßnahme
PAK	Fluoranthren		n.v.	gegeben	n.v.	Handlungsbedarf
	Benzo(a)pyren		n.v.	gegeben	n.v.	Handlungsbedarf
CN _{ges}	Cyanid, gesamt	CN _{ges}	n.v.	gegeben	n.v.	Handlungsbedarf
Se	Selen	Se	n.v.	gegeben	n.v.	Handlungsbedarf
PFOS	Perfluoroctansulfonsäure	PFOS	n.v.	gegeben	n.v.	Handlungsbedarf

Unterschreitung der JD-UQN im Ablauf der WKA (85-Perz)!

- Geogener Hintergrund
- Eigenschaft als Stahlwerk
- Wirtschaftlich nicht sinnvoll

Abbildung 1: Zusammenfassung des Handlungsbedarfs (Quelle: BE-Ingenieure)

Somit verbleiben die folgenden Inhaltsstoffe, die als kritisch eingestuft wurden und für die ein Handlungsbedarf besteht:

- Abfiltrierbare Stoffe
- Phosphor (Phosphat-Phosphor (PO₄-P) und Phosphor, gesamt (P_{ges}))
- Fluoranthren
- Benzo(a)pyren (BZP)
- Cyanid, gesamt (CN_{ges}),
- Selen (Se) und
- Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)

Abbildung 2 zeigt die Auswahlmatrix möglicher Reinigungsverfahren für diese Parameter. In einer Vorauswahl dieser Verfahren und Verfahrenskombinationen zur weitergehenden Reinigung wurden von BE-Ingenieure zwei Verfahrenskombinationen in die engere Auswahl übernommen.

		Flockungsfiltration	Adsorption an Aktivkohle	Oxidation mittels Ozonung	AOP (H₂O₂, UV)	nachgeschaltete biol. Reinigung (BAK)
Standard-Parameter						
Abfiltrierbare Stoffe	AFS	+	0 **	-	-	0
Phosphor, gesamt	P _{ges}	+	-	-	-	0
ortho-Phosphat-Phosphor	oPO ₄ -P	+	-	-	-	-
gelöste Salze						
Chlorid	Cl ⁻	-	-	-	-	-
Sulfat	SO ₄ ²⁻	-	-	-	-	-
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)						
Fluoranthren	C ₁₆ H ₁₀	-	+	+	+	0
Benzo(a)pyren	C ₂₀ H ₁₂	-	+	+	+	0
Perfluorierte Tenside (PFT)						
Perfluorooctansulfonsäure	PFOS	-	+	+	+	0
Cyanide						
Cyanid, gesamt	CN _{ges}	-	-	0 §	+	-
Metalle o.ä.						
Selen	Se	+	-	-	-	-

** nur in Festbettadsorber entfernbar (GAK), höhere Rückspülraten erforderlich

mit Eisen(III)-Salzen mittelgut bis gut entfernbar

§ pH-Wert Anhebung auf > 10 empfohlen, da Gefahr von HCN-Bildung

Abbildung 2: Auswahlmatrix möglicher Reinigungsverfahren (Quelle: D.Mutz, BE-Ingenieure))

In beiden Kombinationen soll eine Flockungsfiltration (FF) zur Entfernung von Phosphor, Selen und AFS, und zum Rückhalt der Metalle zum Einsatz kommen. Bei der ersten möglichen Verfahrenskombination soll eine Ozonung vor der Flockungsfiltration stattfinden. Nach der Ozonung soll eine Flockungsfiltration angeordnet werden, die durch die Filtrationswirkung bei der Ozonung entstandene abbaubare Reaktionsprodukte zurückhalten soll. In der zweiten möglichen Verfahrenskombination soll im Anschluss an die Flockungsfiltration ein Aktivkohlefilter mit granulierter Aktivkohle (GAK) eingesetzt werden. Durch die Adsorption an die Aktivkohle soll die Spurenstoffentfernung erreicht werden. Die Anordnung einer Flockungsfiltration vor dem GAK-Filter soll eine möglichst geringe Belastung des GAK-Filters gewährleisten.

2 Aufbau und Konzeption der Versuche

Zur Entscheidungsfindung wurden dazu Versuche im Labormaßstab durchgeführt. Die Versuche werden analog zu den in der Machbarkeitsstudie vorausgewählten Varianten der weitergehenden Reinigungsverfahren aufgebaut.

2.1 Verwendete Proben

Für die Versuche wurden von der Salzgitter Flachstahl GmbH in der Zeit vom 17.06.2019 bis 21.06.2019 morgens (08:00 Uhr) und nachmittags (14:00 Uhr) Proben des Kläranlagenablaufs genommen. Insgesamt wurden neun Proben gesammelt und in 30 Liter PE –Kanistern zur Ostfalia transportiert. Aus diesen neun Ursprungsproben erfolgte die Herstellung von Mischproben für die Laborversuche. Dazu wurden zunächst die Ursprungsproben aufgeschüttelt und dann von jeder der neun Ursprungsproben mit einem Messkolben 3 Liter in einen neuen PE-Kanister abgemessen.

2.2 Verwendete Materialien

Das Labor AquaEcology GmbH & Co. KG (AquaEcology) wurde mit der Spurenstoffanalytik beauftragt. Im Vorfeld der Versuche wurden mit diesem Labor die geeigneten Materialien für den Probentransport, die Aufbewahrung und die Versuche selbst ausgewählt. Als geeignet wurden neue Gefäße aus Polyethylen (PE), gereinigte Glas-Utensilien, sowie Tygon®-Schläuche festgelegt. Zur Reinigung wurden die Glasgefäße zunächst in einer Industriespülmaschine gereinigt, anschließend mit deionisiertem Wasser gespült und im Anschluss im Trockenschrank bei 150 °C ausgeheizt.

Für die Versuche der Ozonung galten nochmals besondere Bedingungen, da alle Schläuche und Verbindungen zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Eigenschaften auch gasdicht und ozonbeständig sein mussten. Aus diesem Grund wurden bei dem Versuch Schläuche und Verbindungsstücke aus Polytetrafluorethylen (PTFE) verwendet.

2.3 Zu untersuchende Parameter

Zu den in den in den folgenden Kapiteln 2.4, 2.5 und 2.6 beschriebenen Versuchen sollten unterschiedliche Parameter analysiert werden. In Abbildung 3 sind die Probenahmepunkte für den gesamten Analysenumfang dargestellt. Die erste Gesamtanalyse wurde aus einer Mischprobe des Kläranlagenablaufs bestimmt, eine weitere nach der Flockungsfiltration aus der Verfahrensschiene Flockungsfiltration-Aktivkohlefilter. Am Ende dieser Verfahrensschritte erfolgte die dritte Gesamtanalyse. Die vierte Gesamtanalyse fand dann im Anschluss an den kompletten Verfahrensablauf Ozonung-Flockungsfiltration statt.

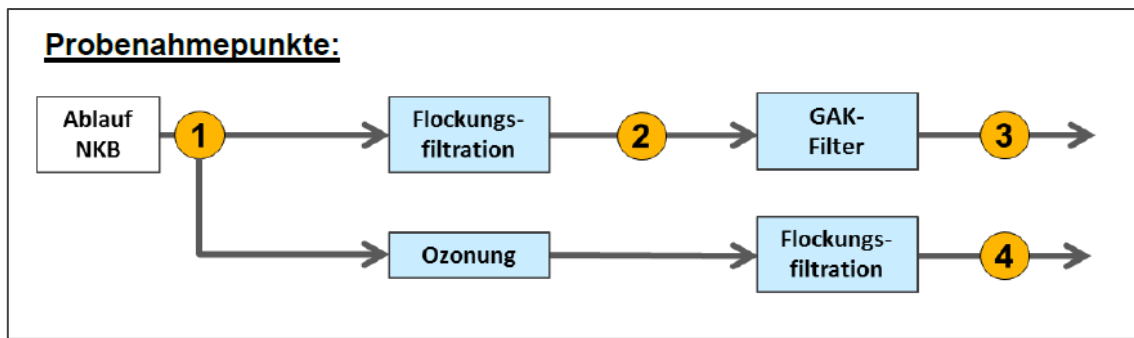


Abbildung 3: Vereinbarte Probenahmepunkte (Quelle: T.Osthoff, BE-Ingenieure)

Der Analysenumfang umfasst drei Gruppen von Stoffen: Spurenstoffe, Salze und Metalle. In Abbildung 4 befindet sich eine Übersicht des Analysenumfanges. Dieser setzt sich wie folgt zusammen:

- Spurenstoffe
 - Benzo(a)pyren (BZP),
 - Perfluoroctansulfonsäure (PFOS),
 - Bromierte Diphenylether (PBDE),
 - Cyanid, gesamt (CN_{ges})
 - Bromat (BrO₃⁻) für den Probenahmepunkt 4, am Ende des Verfahrens mit der Ozonung
- Salze
 - Chlorid (Cl⁻)
 - Sulfat (SO₄⁻).
- Metalle
 - Bor (B),
 - Nickel (Ni),
 - Quecksilber (Hg),
 - Blei (Pb),
 - Molybdän (Mo),
 - Selen (Se),
 - Thallium (Tl),
 - Uran (U) und
 - Vanadium (V)

zu bestimmende Analyseparameter:

	Parameter	Abk.	Probenahmepunkt			
			1	2	3	4
Spurenstoffe	Benzo(a)pyren*	BZP	f	f	f	f
	Perfluorooctansulfonsäure*	PFOS	f	f	f	f
	Bromierte Diphenylether*	PBDE	f	f	f	f
	Cyanid, gesamt*	CN _{ges}	f	f	f	f
	Bromat	BrO ₃ ⁻				f
Salze	Chlorid*	Cl ⁻	f	f	f	f
	Sulfat*	SO ₄ ⁻	f	f	f	f
Metalle	Bor*	B	g	f	f	f
	Nickel*	Ni	g	f	f	f
	Quecksilber*	Hg	g	f	f	f
	Blei*	Pb	g	f	f	f
	Molybdän	Mo	g	f	f	f
	Selen	Se	g	f	f	f
	Thallium	Tl	g	f	f	f
	Uran	Ur	g	f	f	f
	Vanadium	Va	g	f	f	f

* = vom NLWKN angefragte Parameter

g = Gesamtprobe

f = filtrierte Probe

Abbildung 4: Analysenparameter für die Analysen bei AquaEcology (Quelle: T.Osthoff, BE-Ingenieure)

Zusätzlich zu diesen Analysen wurden im Rahmen der Vorversuche und der Hauptversuche bei der Ostfalia weitere Parameter untersucht. Die graphische Darstellung, welche Analysen für welche Proben geplant wurden, befinden sich in Abbildung 4-6 und werden im Folgenden erläutert. Für die Mischproben als Ausgangsprobe werden alle Parameter bestimmt, um die Ausgangssituation zu erfassen.

Als Leitparameter für organische Belastung wurde für alle Proben mit dem Photometer der SAK₂₅₄ bestimmt. Dieser dient in den Vorversuchen als Auswahlkriterium für die Dosierung von Aktivkohle bzw. Ozon in den Hauptversuchen. Zusätzlich wurde für die Mischproben und, jeweils zweimal, für jeden Verfahrensverlauf, der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) ermittelt. Für die Alternative

mit der Aktivkohle wurde der DOC nach der Sandfiltration, für die Variante mit der Ozonung einmal direkt nach der Ozonung und für beide Verfahren jeweils am Ende aller Verfahrensschritte analysiert.

Im Verlauf beider Verfahrensvarianten wurde sowohl der Phosphat-Phosphor ($\text{PO}_4\text{-P}$) als auch der gesamte Phosphor (P_{ges}) bestimmt. P_{ges} wurde an den gleichen Probenahmepunkten wie der DOC bestimmt, $\text{PO}_4\text{-P}$ zusätzlich dazu bei den Fällungsvorversuchen und nach den Fällungsschritten im Verlauf der Hauptversuche.

In der Mischprobe, nach der Fällung und nach der Filtration wurden abfiltrierbare Stoffe (AFS) ermittelt. Dies geschieht, um ein Maß für die Fällschlammengen und die Filterbelastung zu erhalten.

Zusätzlich wurde noch vor der Ozonung Nitrit bestimmt, um den Einfluss auf die Ozonung einschätzen zu können.

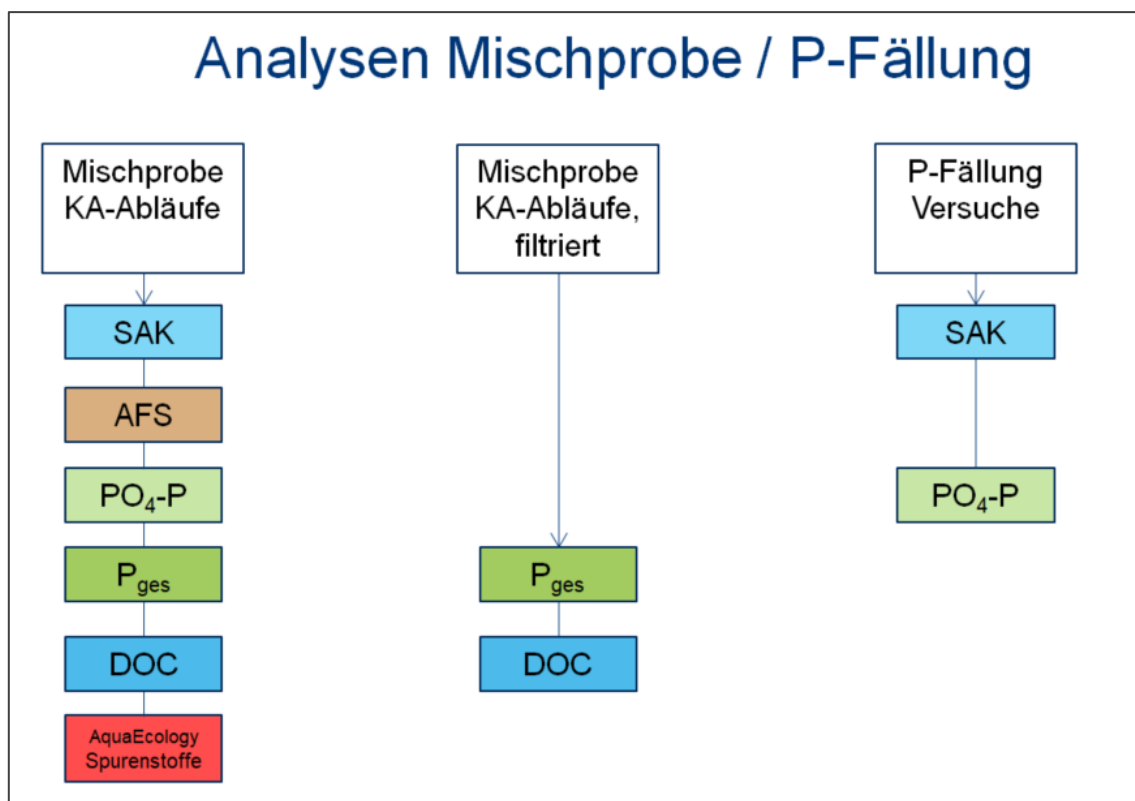


Abbildung 5: Analysenumfang der Mischprobe und Versuche zur Phosphorfällung

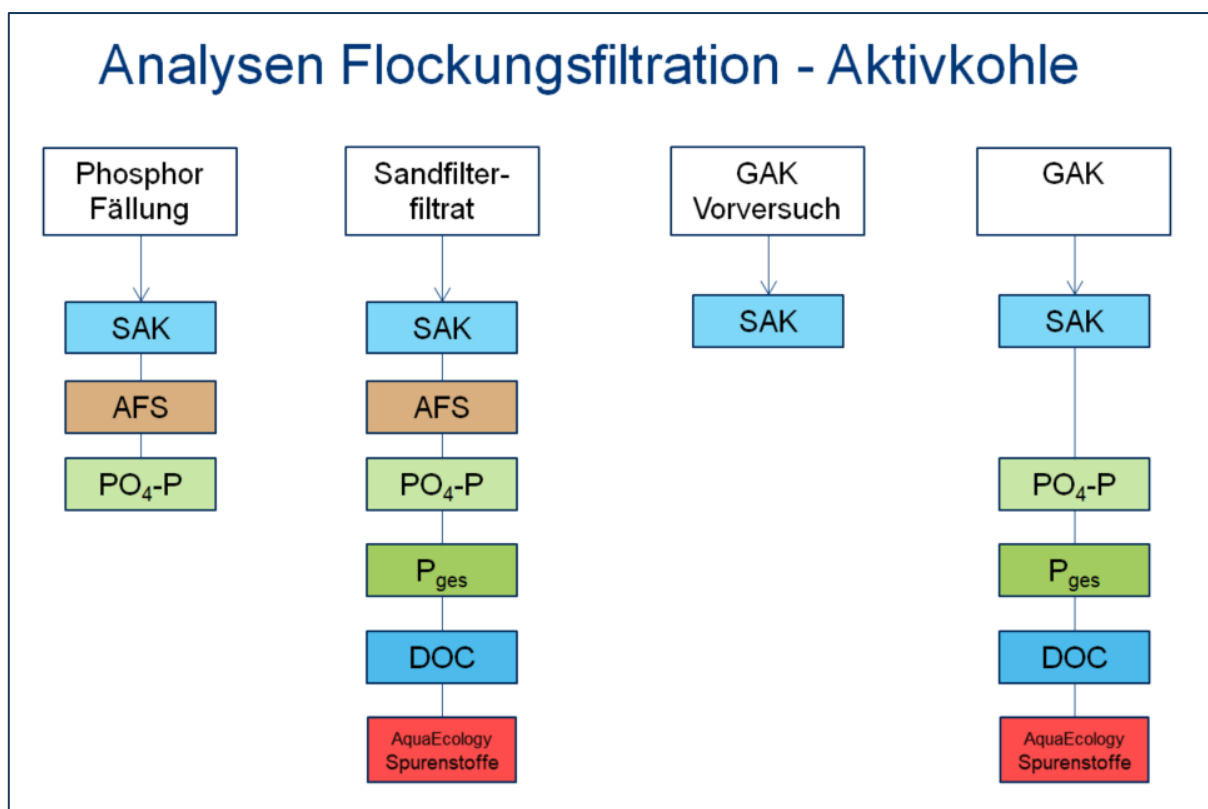


Abbildung 6: Analysenumfang für die Verfahrenskombination mit Aktivkohlefilter

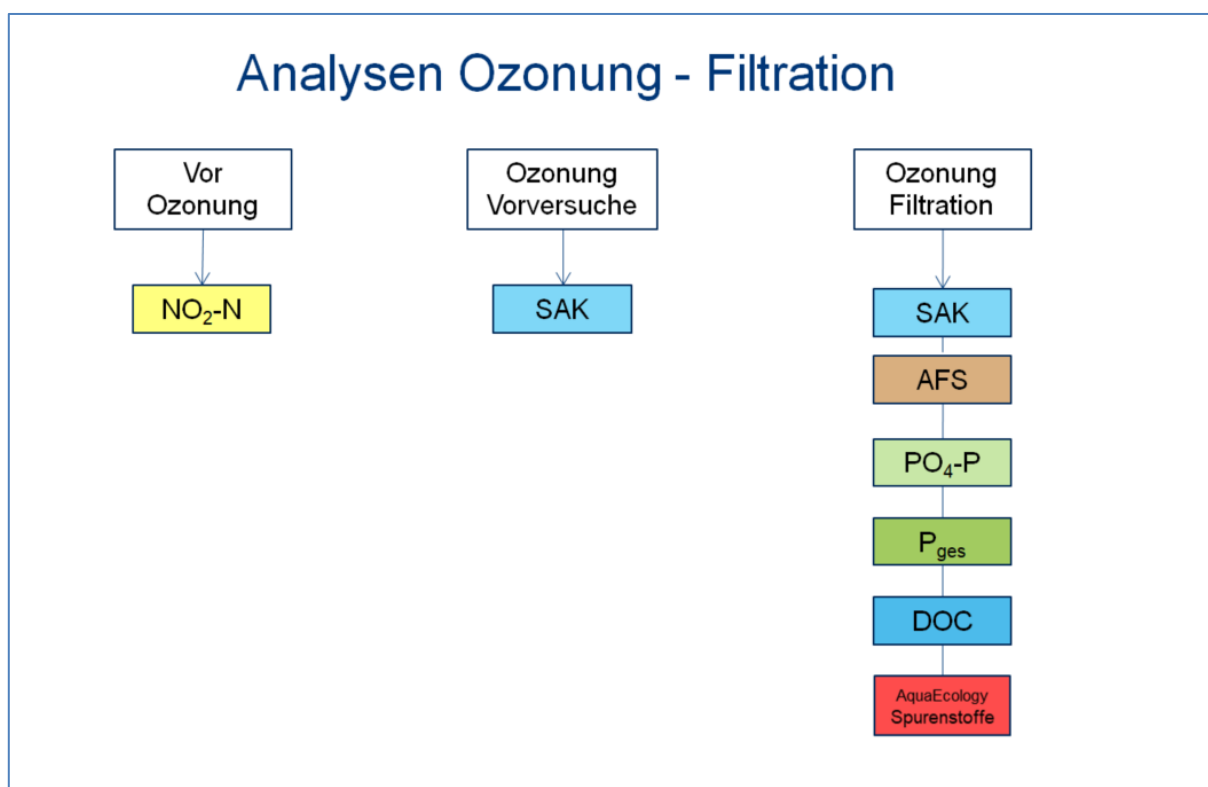


Abbildung 7: Analysenumfang für die Verfahrenskombination mit Ozonung

2.4 Flockungsfiltration

Zur Phosphorentfernung wurden zunächst Vorversuche mit unterschiedlichen Dosierungen des Fällmittels durchgeführt. Als Fällmittel wurde eine Eisen-III-Chlorid-Lösung mit 10 % Eisengehalt gewählt. Im Anschluss an die Fällung wurde die gefällte Probenmenge durch einen Sandfilter gegeben.

2.5 Aktivkohle

Bei der Erweiterung der Werkskläranlage wird als eine mögliche Option die Spurenstoffentfernung mittels Aktivkohle betrachtet. Sollte diese Option realisiert werden, dann als GAK-Reaktor. Für die Laborversuche hat die Literaturrecherche ergeben, dass eine Simulation des GAK-Filters zu aufwendig und vor allem zu zeitintensiv ist. Deshalb wurde für die orientierenden Laborversuche ein Batch-Versuch mit gemahlener GAK ausgewählt. Als zu testende Aktivkohle wurde AR 8x40 Hydraraffin von DonauCarbon vorgesehen, weil diese für eine mögliche spätere Großtechnik favorisiert wird. Die Aktivkohle AR 8x40 Hydraraffin ist eine spezielle Absiebung und in Testgröße nicht verfügbar. Aus diesem Grund wurde stattdessen eine Hydraraffin AR 8x30 für die Laborversuche genutzt. Der einzige Unterschied ist hier, dass der Feinkorn-Anteil geringer ist als bei AR 8x40 8 (KIEWEL, R., 2019). Da im Laborversuch die GAK gemahlen wurde, wird ein Einfluss auf die Messergebnisse ausgeschlossen.

Um eine gute Verteilung der Aktivkohle in den Versuchsansätzen zu gewährleisten, wurde aus der gemahlene Aktivkohle eine Suspension (Stammsuspension) angesetzt. Dieses Verfahren wurde ähnlich zu dem von ZIETZSCHMANN, et al. in den Testtools beschriebenen Verfahren zum Ansetzen einer Stammsuspension aus Pulveraktivkohle angewendet. Zum Ansetzen der Stammsuspension waren folgende Arbeitsschritte notwendig:

- Granulierte Aktivkohle in der Achatmühle mahlen
- Gemahlene Aktivkohle bei 105 °C im Trockenschrank trocknen
- Abkühlen im Exsikkator für 1h
- Suspension 400 mg AK / 100 mL Reinstwasser
- Ultraschallbad für 5 min
- Eine Nacht ruhen - für vollständige Benetzung
- Aufschütteln und homogenisieren mit Magnetrührer

Die Dosierung erfolgte mittels Eppendorf Pipetten (ZIETZSCHMANN, et al., 2018).

Geplant wurden Tests mit 100 mL der Probe nach der Flockungsfiltration mit folgenden Konzentrationen: 5 mg AK /je Liter Probe, 10 mg AK je Liter Probe, 15 mg AK je Liter Probe, 20 mg AK je

Liter Probe, 30 mg AK je Liter Probe und 50 mg je Liter Probe. Jede Konzentration wurde mit den Kontaktzeiten: 2 h, 4 h und 24 h getestet. Die Kombination aus Kontaktzeit und Konzentration mit der voraussichtlich besten Kosten-Nutzen Wirkung wurde ausgewählt und damit eine 4 Liter Probe für die Spurenstoff-Analysen erzeugt. Im Anschluss wurde die Aktivkohle für weitere Analysen mit einem Vakuumfilter aus der Probe entfernt.

2.6 Ozon

Als weitere Verfahrensvariante wurde, wie zuvor beschrieben, eine Ozonung mit anschließender Flockungsfiltration in Betracht gezogen. Dazu wurde eine Ozonanlage im Labormaßstab betrieben. Diese besteht aus zwei Ozon-Analyseeinheiten, einem Ozon-Generator und einem Gastrockner. Der Aufbau der Anlage ist wie folgt: Der Gaszustrom erfolgte mit Sauerstoff aus einer Sauerstoffflasche, dies wurde zunächst über ein Rotameter geführt um die zugeführte Gasmenge zu ermitteln. Dann wurde das Ozon in einem Ozongenerator der Firma BMT (OZONE GENERATOR BMT 802N) erzeugt. Danach wurde mit der ersten Ozonanalyseeinheit (OZONE ANYLYSER BMT 964) ebenfalls von der Firma BMT die zugeführte Ozonkonzentration gemessen. Die gemessenen Werte wurden kontinuierlich, im 10-Sekundentakt, elektronisch aufgezeichnet. Das produzierte Ozon wurde in den Reaktionsbehälter geleitet und von dort über die Gastrocknung in die zweite Ozonanalyseeinheit geleitet. Hier wurde die nicht verbrauchte Restozonkonzentration gemessen und elektronisch aufgezeichnet. Als letzter Schritt erfolgte die Vernichtung des Restozons über einen Ozonkatalysator.

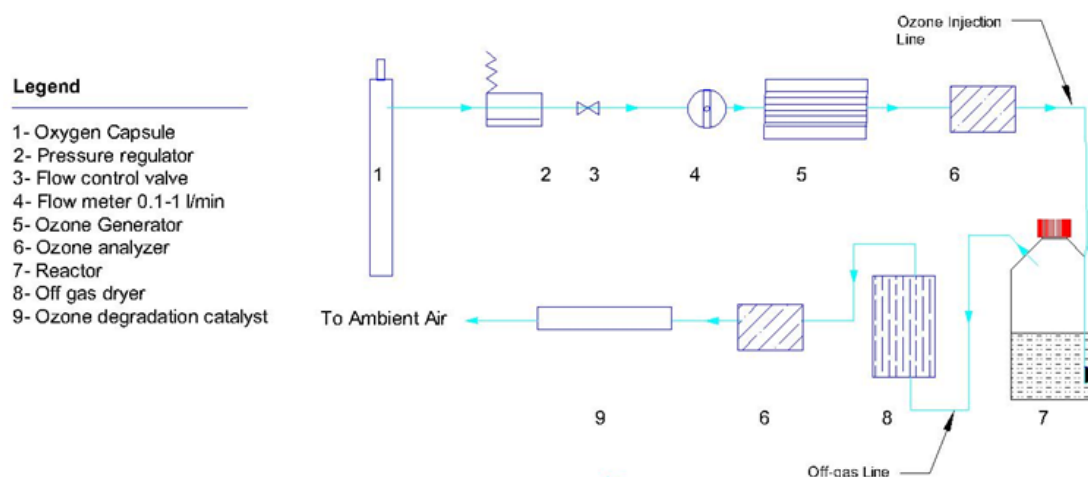


Abbildung 8: Aufbau der Ozonversuchsanlage (Quelle: (HABASHI, 2018))

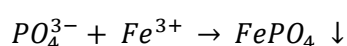
Zunächst wurden wieder Vorversuche zur Bestimmung der Parameter für den Hauptversuch durchgeführt. Ziel war es hierbei zu ermitteln, welches Verhältnis aus zugeführter Ozonmenge zu in der Mischprobe enthaltenen gelösten Kohlenstoff, zu einer optimalen Reduktion des SAK_{254} , führt. Die zugeführte Gasmenge sollte in allen Versuchen konstant bleiben. Auch die produzierte Ozonkonzentration wurde nicht verändert. Der Ozongenerator war, aufgrund der geringen DOC-

Konzentration in den Proben, auf minimale Leistung eingestellt. Gesteuert wurde die zugeführte Ozonmenge über die Zeit, in der Ozon zugeführt wurde.

3 Versuchsdurchführung

3.1 Flockungsfiltration

Zur Phosphorentfernung wurden zunächst Vorversuche mit unterschiedlichen Dosierungen des Fällmittels durchgeführt. Als Fällmittel wurde eine Eisen-III-Chlorid-Lösung mit 10 % Eisengehalt gewählt. Bei der Fällung reagiert der als Phosphat vorliegende Phosphor mit dem 3-wertigen Eisen der Eisen-III-Chlorid-Lösung. Es entsteht Eisenphosphat, dieses fällt aus und kann somit als Feststoff, z.B. durch Filtration, entfernt werden. Die Fällungsreaktion kann vereinfacht wie folgt dargestellt werden:



Die Berechnung der Fällmittel-Dosierung erfolgte in zwei Schritten. Zunächst wurde die Eisenmenge ermittelt mit der der Phosphor aus einem Liter Probe gefällt werden kann. Das erfolgte über das Verhältnis der Molmassen von Eisen zu Phosphor und Multiplizieren mit einem β -Wert. Der β -Wert ist das Maß für die Überdosierung des Eisens zum vorliegenden Phosphor. Als Letztes wurde dann mit der vorliegenden PO_4 -P Konzentration multipliziert, sodass die Berechnung über folgende Formel erfolgt:

$$m_{Fe} \left[\frac{mgFe}{L Probe} \right] = \frac{M_{Fe} [g/mmol]}{M_P [g/mmol]} * \beta * c_{PO_4-P} \left[\frac{mg}{L} \right]$$

Für die Mischprobe wurde eine PO_4 -P-Konzentration von 0,38 mg/L gemessen. Das genutzte Fällmittel enthält 10 % Eisen, also wurde im letzten Schritt die Dosierung wie folgt berechnet:

$$V_{Fe} [mL] = \frac{1 mL}{100 mg} * m_{Fe} \left[\frac{mgFe}{L Probe} \right]$$

Es wurden Versuche mit $\beta = 1,5$; $\beta = 2$; $\beta = 3$ und $\beta = 5$ durchgeführt, die jeweilige Fällmittel Dosierung ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Fällmittel Dosierung für die Vorversuche der Phosphorfällung

β-Wert	[g] Fe / m³	mg Fe / l Abwasser	Menge Fällmittel [ml/ l Probe]
1,5	1,033	1,033	0,010
2	1,377	1,377	0,014
3	2,066	2,066	0,021
5	3,444	3,444	0,034

Es wurden jeweils ein Liter Mischprobe mit einer Dosierung gefällt. Dazu wurde jeweils ein Liter der Mischprobe in ein Becherglas gegeben und mit Hilfe des Reihenrührgerätes in Bewegung gehalten. Dann wurde die jeweilige Menge Eisen-III-Chlorid-Lösung zugegeben. In Abbildung 9 ist der Versuchsaufbau des Vorversuchs der Phosphorfällung nach der Fällungsreaktion zu sehen.

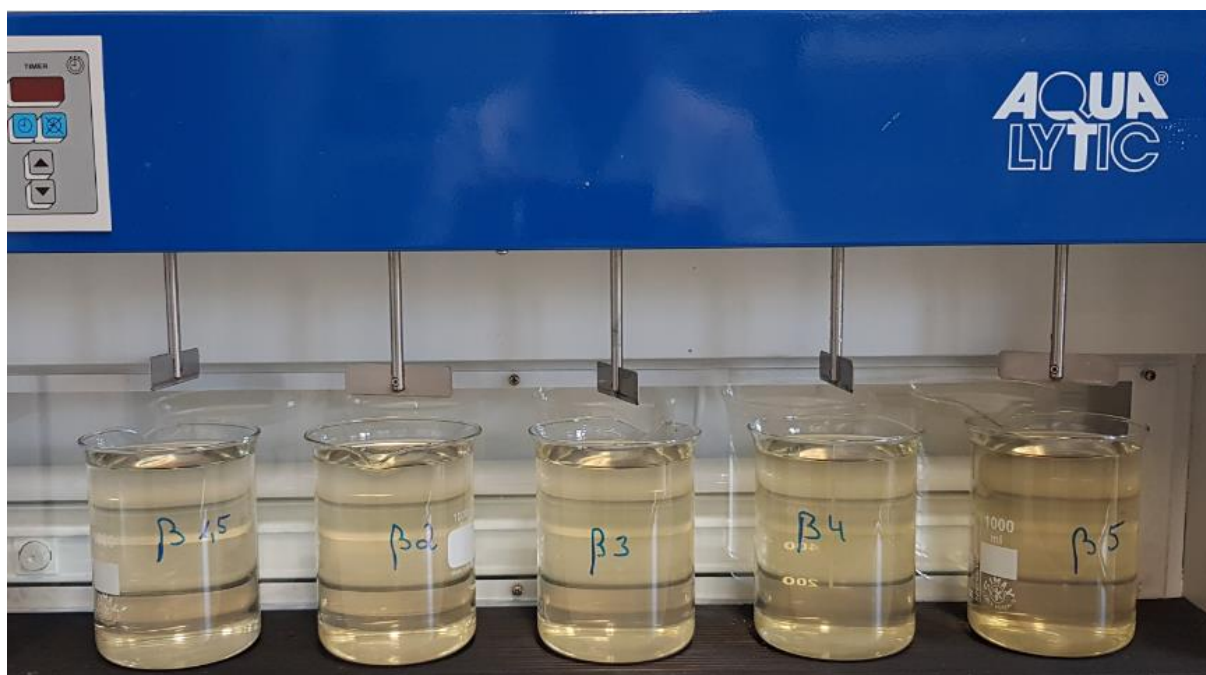


Abbildung 9: Vorversuch Phosphorfällung

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse des Fällungsvorversuches aufgelistet. Die Mischprobe enthielt 0,38 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$, dieser Ausgangswert konnte bei den Vorversuchen zur Phosphorfällung bis auf 0,05 mg/L bei einem β -Wert von fünf reduziert werden, das bedeutet eine Reduktion um 86 %. Aufgrund der bereits sehr weitgehenden Reduzierung der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration wurde für die Hauptversuche ein β -Wert von 3,0 gewählt. Dies ist ein Wert, der in der Praxis der Nachfällung häufig eingestellt wird. Für diese Dosierung wurde eine Reduzierung um 72 % auf 0,11 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ erreicht: Nach OGewV werden im Ablauf des RHB JD-UQN-Werte für Gesamtphosphor von 0,10 mg/L und für Phosphat-Phosphor von 0,07 mg/L gefordert. Für die vorliegenden Proben des jetzigen Kläranlagenablaufs werden diese Werte für P_{ges} um deutlich mehr als das 7-fache und für PO_4 um das 4-fache überschritten.

Tabelle 2: Analysenergebnis Vorversuch Phosphorfällung

Probenname:	$\text{PO}_4\text{-P}$ [mg/l]	Eliminationsrate [%]
MP	0,38	
$\beta_{1,5}$	0,26	31
β_2	0,18	53
β_3	0,11	72
β_5	0,05	86

Für die Hauptversuche, bei denen eine größere Probenmenge gefällt werden musste, wurden 5-Liter Bechergläser auf einem Horizontalschüttler mit 110 U/min für 5 min verwendet. Die Dosierung des Eisen-III-Chlorid entsprach dem genannten Verhältnis von $\beta = 3,0$.

Im Anschluss an die Fällung wurde eine Sandfiltration durchgeführt. Der Sandfilter wurde als 2-Schicht-Sandfilter ausgeführt. Dazu wurde in einem Glaszylinder mit einem Durchmesser von

10 cm zunächst eine Sperrschicht angelegt. Diese bestand aus Glaswolle und gereinigten Glasgugeln, mit einem Durchmesser von 4 mm. Die Sperrschicht sollte einen Austrag des Sandes aus dem Filter verhindern. Anschließend wurde eine ca. 25 cm mächtige Schicht der Körnung 0,71/1,25 mm und da drüber eine 25 cm mächtige Schicht der Körnung 1/1,6 mm eingefüllt. Der Sandfilter wurde im Überstau betrieben. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 10 abgebildet. Um mögliche Verunreinigungen des Filters vor Beginn der Versuche auszuwaschen, wurden die ersten drei Liter des Filtrats verworfen. Der Sandfilter wurde mit einer Filtergeschwindigkeit von 2 m/h betrieben.

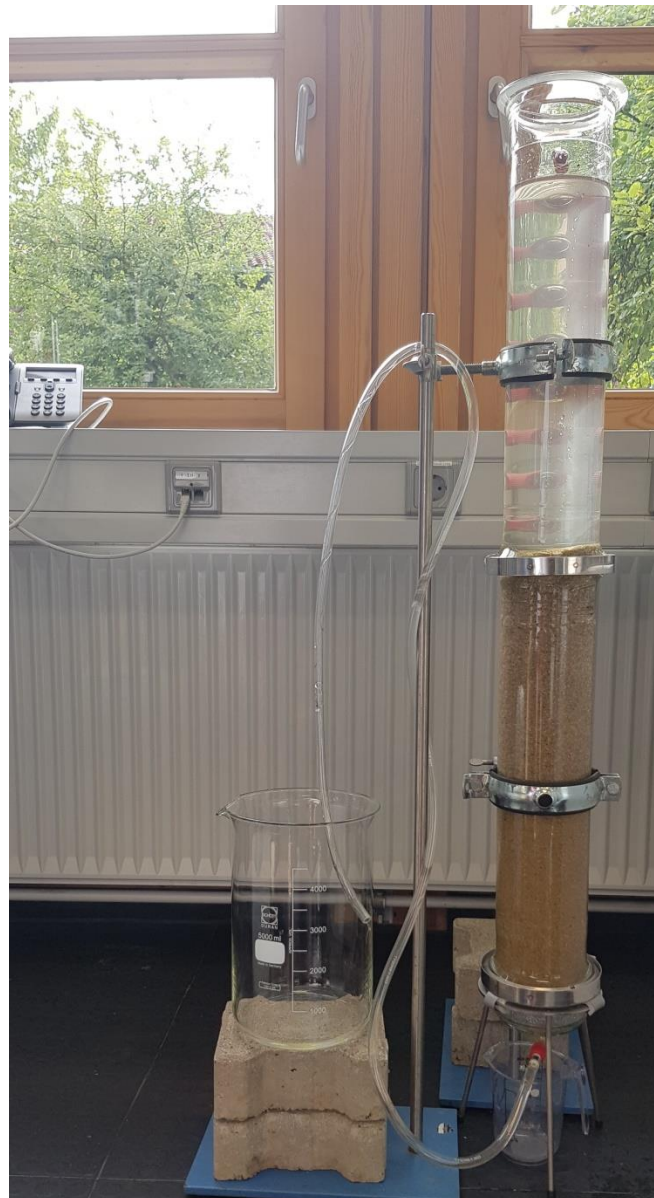


Abbildung 10: 2-Schicht-Sandfilter im Überstaubetrieb

3.2 Aktivkohle

Zunächst wurden Vorversuche mit Aktivkohle durchgeführt, um über die SAK_{254} -Bestimmung die optimale Dosierung für den Hauptversuch zu ermitteln. Dazu wurde die Stammsuspension wie in

Kapitel 2.5 beschrieben, hergestellt. Diese enthält eine Aktivkohlekonzentration von 4 g/L. Die Dosierung der Stammsuspension wurde wie folgt berechnet:

$$\text{Dosierung Stammsuspension} = \frac{m_{AK} [mg]}{4000 [mg]} * 1 L * 1000 \left[\frac{mL}{lL} \right]$$

Mit $m_{AK} [mg]$ = Masse der AK, die auf einen Liter Probe dosiert wird.

Tabelle 3 enthält die Dosierungsmengen für den Vorversuch.

Tabelle 3: Aktivkohledosierung im Vorversuch

Dosierungsmenge Aktivkohle	Dosierung Stammsuspension	
[mg AK / l Probe]	für 1 l Probe [ml]	für 100 ml Probe [ml]
5	1,25	0,125
10	2,5	0,250
15	3,75	0,375
20	5	0,500
30	7,5	0,750
50	12,5	1,250

Für die einzelnen Dosierungsmengen wurden zusätzlich unterschiedliche Kontaktzeiten festgelegt. Die Kontaktzeiten betrugen 2 h, 4 h und 24 h. Es wurden jeweils 100 mL der Probe in einen 250 mL Jodzahlkolben gegeben und auf einem Horizontalschüttler gestellt. Dann wurde die Stammsuspension der Aktivkohle gemäß Tabelle 3 dosiert. Nach Ablauf der Kontaktzeit erfolgte das Absetzen der Aktivkohle für ca. 30 min. Im Anschluss wurde der Überstand durch einen Einmalfilter mit einer Porenweite von 0,45 µm filtriert und dann der SAK_{254} am Photometer bestimmt. In Abbildung 11 sind die Ergebnisse des Versuchs dargestellt. Mit einer Dosierung von 20 mg AK/L konnte eine akzeptable SAK_{254} Reduktion erreicht werden, bei einer Kontaktzeit von 4 h betrug die Reduktion ca. 38%. Es ist deutlich zu erkennen, dass nach einer Kontaktzeit von 4 h kaum noch eine Änderung stattfindet. Aufgrund dieses Vorversuchs wurde eine Dosierung von 20 mg AK/L und eine Kontaktzeit von 4 h für den Hauptversuch ausgewählt.

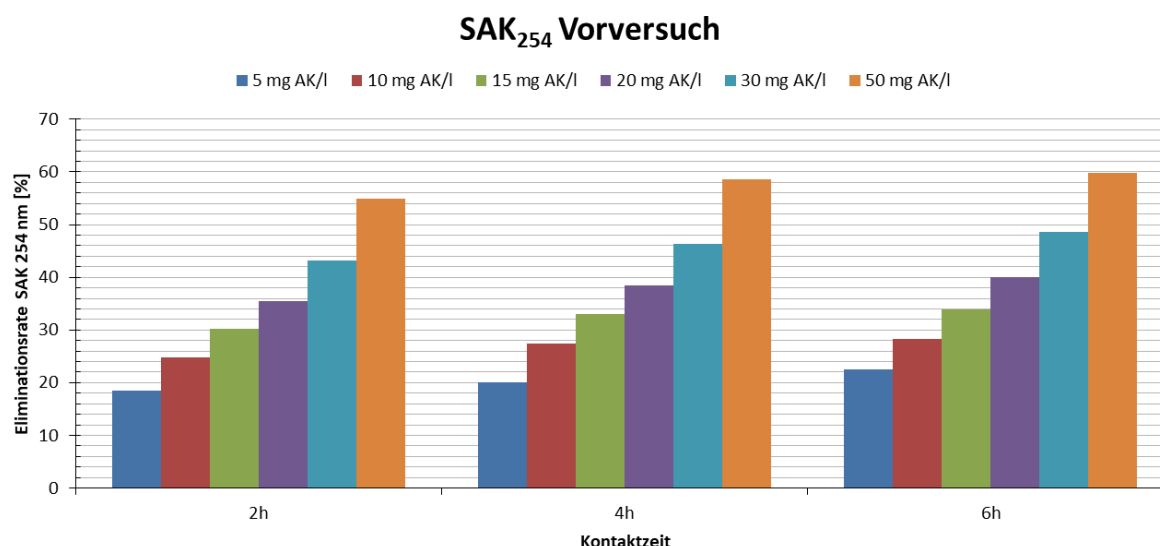


Abbildung 11: Ergebnisse SAK₂₅₄-Reduktion der Aktivkohlevorversuche

Für den Hauptversuch wurde der Ablauf aus dem Sandfilter als Ausgangsmaterial verwendet und in zwei 5 L Bechergläsern jeweils 2,1 L Sandfilterablauf mit 10,5 ml Stammsuspension für eine Kontaktzeit von vier Stunden bei 120 U/min auf dem Horizontalschüttler gemischt. Nach einer Absetzzeit von 30 min wurde die Probe zur Entfernung der Aktivkohlepartikel mittels Unterdruckfiltration über einen Membranfilter mit einer Porengröße von 1 µm gefiltert. Im Anschluss wurden die unter Kapitel 2.3 beschriebenen Analysen durchgeführt und 4 L Probe für das Spurenstofflabor in einen PE-Kanister abgefüllt und bis zur Abholung im Kühlraum verwahrt.

3.3 Ozon

Wie zuvor bei der Aktivkohle Versuchsreihe wurden auch für die Ozonung zunächst Vorversuche durchgeführt. In das Reaktionsgefäß wurden jeweils 4 L der Mischprobe gefüllt und alle Verbindungen geschlossen, damit ein gasdichtes System entsteht. Zunächst wurde der Sauerstoffzufluss mittels Rotameter auf konstant 15 L/h eingestellt. Um die Verluste durch kleine Undichtigkeiten und Reibung in den Schlauchleitungen zu überprüfen und die tatsächliche Gasmenge im Zu- und Ablauf des Reaktionsbehälters zu erhalten, wurde der Gasstrom in einen Wassergefüllten Messzylinder eingeleitet. Über die verdrängte Wassermenge wurde der Gaszustrom ermittelt. Dieser Versuchsaufbau ist in Abbildung 12 abgebildet. Die Überprüfung ergab, dass sich bei einer RotameterEinstellung auf 15 L/h ein Gasdurchfluss im Reaktionsgefäß von 6,67 L/h einstellt. Bei der Versuchsauswertung wurde mit einem Durchfluss von 6,67 L/h gerechnet. Nachdem die Programme zur Datenaufzeichnung gestartet wurden, wurde auch der Ozongenerator gestartet. Die zugeführte Ozonmenge wurde über die Dauer der Ozonproduktion eingestellt. Dazu wurde in den Vorversuchen Produktionszeiten von 15 min, 30 min und 60 min getestet. Nach Ablauf dieser Zeiten wurde der Ozongenerator jeweils ausgeschaltet, die Messung der Ozonwerte solange fortgeführt, bis die Ozonkonzentration in der Abluft des Reaktors wieder auf 0 mg/L gesunken war. Während dieser

Zeit wurde das Ozon, das sich noch im System befand, mit Sauerstoff ausgestrippt. Die Massenbilanz der zugeführten und abgeführten Ozonmengen ergab die jeweils verbrauchte Ozonmenge.



Abbildung 12: Volumenstromermittlung im Zu- und Ablauf des Reaktionsbehälters

Diese wurde nach folgender Formel berechnet:

$$m_{Ozon} [mg] = \Sigma (c_{zu} \left[\frac{mg}{l} \right] - c_{ab} \left[\frac{mg}{l} \right]) * Q_{Ozon} \left[\frac{l}{h} \right] * \Delta t [s] * \frac{1}{3600} \left[\frac{h}{s} \right]$$

Im Anschluss wurde die gesamte Ozonverbrauchsmenge ins Verhältnis gesetzt zum in der Probe vorhandenen DOC. Der gebildete Faktor ist ein Maß für die spezifische Ozonzehrung. In den Vorversuchen wurden im Anschluss der Versuche der SAK_{254} bestimmt. In der Auswertung sind die Faktoren für spezifische Ozonzehrung und die Reduktionsrate des SAK_{254} gegenübergestellt. Dargestellt ist dies in Abbildung 13. In früheren Forschungsvorhaben wurde ein Faktor von 0,3 – 1,2 g O_3 / g DOC als ausreichende Dosis beschrieben (STAPF, SCHUMANN, VÖLKER, & MIEHE, 2017). Aufgrund der geringen SAK_{254} -Eliminationsrate bei einem Faktor von 0,82 g O_3 /g DOC bei einer Reaktionszeit von 15 min, wurden ein Faktor von ca. 1 g O_3 /g DOC und eine Reaktionszeit vom 30 min für den Hauptversuch vorgesehen.

Bei dem Hauptversuch wurde das Reaktionsgefäß viermal mit Mischprobenwasser befüllt und der Versuch, wie oben beschrieben, durchgeführt. Nachdem die Ozonung abgeschlossen war, wurde mit dem ozonierten Probenwasser eine Flockungsfiltration wie in Kapitel 3.1 beschrieben durchgeführt.

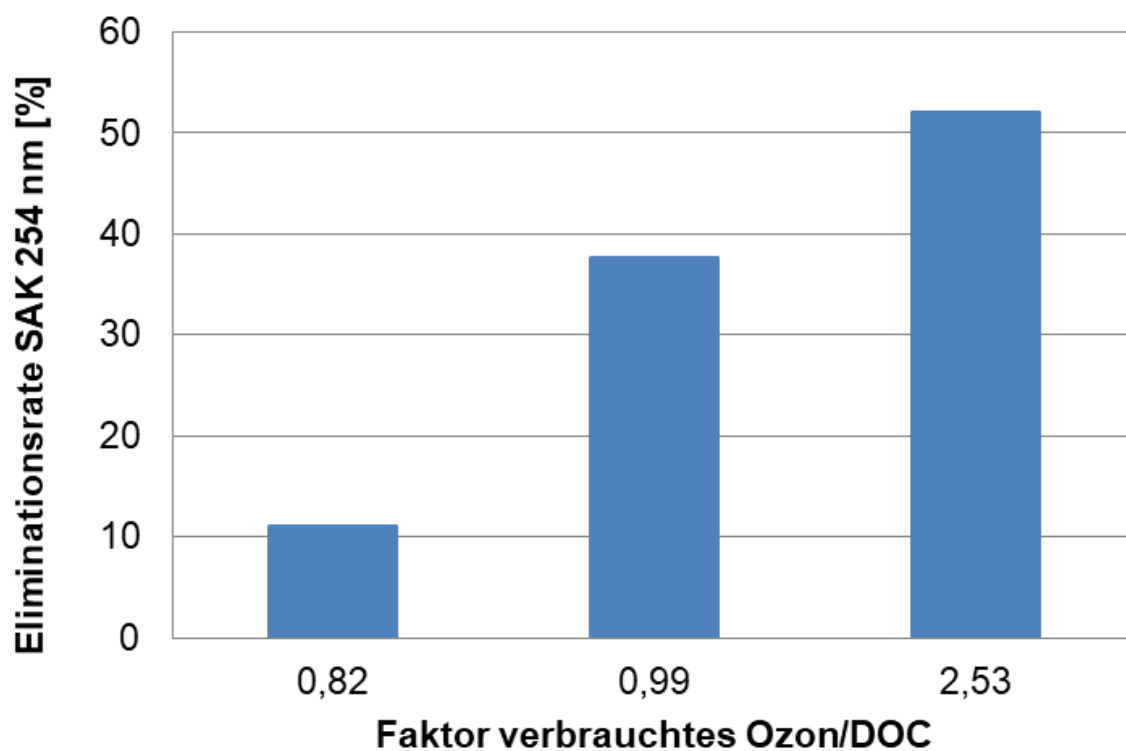


Abbildung 13: SAK254-Reduktion im Ozonvorversuch

Es wurden Analysen für SAK₂₅₄, Phosphorkonzentration, AFS sowie DOC wie in Abbildung 7 dargestellt, durchgeführt. Außerdem am Ende der Verfahrenskette eine Probe für die Analyse im Spurenstofflabor abgefüllt und im Kühlraum bis zur Abholung gelagert.

4 Versuchsauswertung

Die Versuchsauswertung der einzelnen analysierten Proben erfolgt an den vier Probennahmepunkten:

- Zulauf
- Ablauf FF
- Ablauf GAK
- Ablauf Ozon +FF

4.1 Ozonung

Bei der Ozonung können erhöhte Nitritgehalte zu einer zusätzlichen Ozonzehrung führen. Um diese bei der Auswertung der Ozonversuche zu berücksichtigen, wurde Nitrit in der Zulaufprobe analysiert. Die $\text{NO}_2\text{-N}$ Konzentration in der Zulaufprobe betrug 0,002 mg/L. Gemäß RiSKWA-Leitfaden ist ab einer Konzentration von mehr als 0,1 mg $\text{NO}_2\text{-N}$ im Zulauf der Ozonanlage eine zusätzliche Ozonzehrung rechnerisch zu berücksichtigen (PINNEKAMP, LETZEL, & PALMOWSKI, 2015). Dieser Wert wurde im Zulauf der Ozonung deutlich unterschritten und deshalb keine zusätzliche Nitrit Zehrung berücksichtigt. Bei der Auswertung des den Ozonhauptversuchs wurde ein Ozonverbrauch in Höhe 1,04 mg Ozon je mg DOC ermittelt, dieser lag damit knapp über dem Verbrauch im 30 min Vorversuch. Für den Leitwert, für die Reduktion der organischen Belastung SAK_{254} , konnte eine Eliminationsrate von ca. 55 % ermittelt werden.

„Die Ozonung von bromidhaltigem Abwasser kann zur Bildung von Bromat führen, dessen Einleitung in Gewässer aufgrund seiner toxikologischen Eigenschaften grundsätzlich unerwünscht ist. Für Oberflächengewässer bestehen keine spezifischen Qualitätsnormen.“ (DWA-M 205, 2013, S.29). Die ermittelte Bromatkonzentration im Ablauf der Ozonung + FF lag bei 0,031 mg/L. Aufgrund der fehlenden Qualitätsnorm wurde der Grenzwert der Trinkwasserverordnung als Vergleichswert hinzugezogen. Dieser liegt bei 10 $\mu\text{g/L}$ und damit deutlich unterhalb der gemessenen Bromat-Konzentration. Andere Transformationsnebenprodukte wurden nicht analysiert.

4.2 Phosphor

Durch die Flockungsfiltration konnte eine Reduzierung für P_{ges} von deutlich mehr als 80 % und für PO_4 von mehr als 70 % erreicht werden. Die Einhaltung der Orientierungswerte für diese beiden Phosphor-Grenzwerte konnte nur im Ablauf des Aktivkohlefilters nachgewiesen werden. In Abbildung 14 sind die analysierten Konzentrationen für P_{ges} und PO_4 graphisch dargestellt. Die prozentuale Entfernungsleistung wird in Abbildung 15 gezeigt.

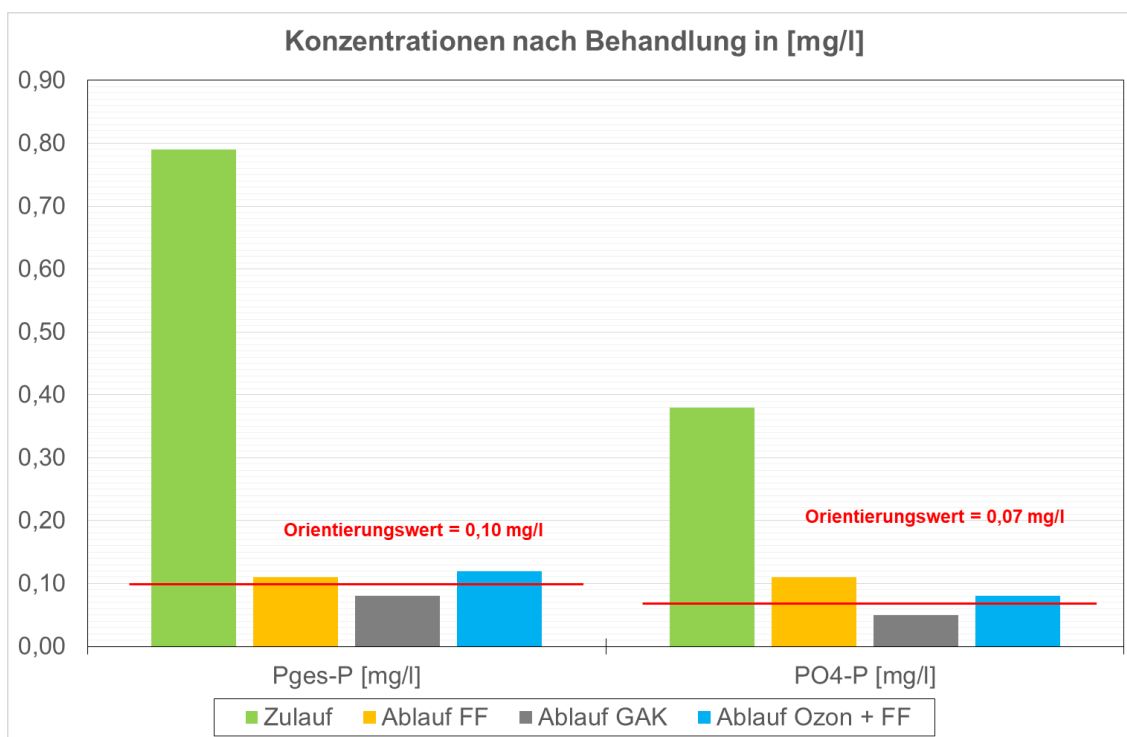


Abbildung 14: Phosphorkonzentrationen

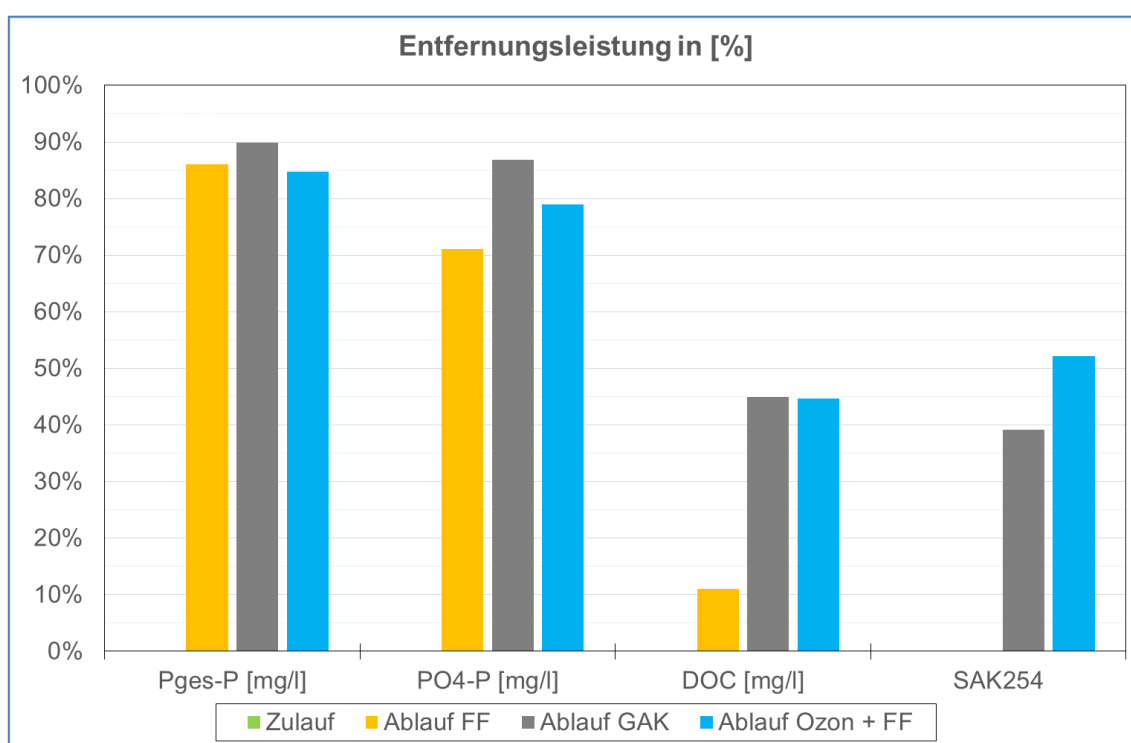


Abbildung 15: Reduktion in % der Parameter P_{ges}-P, PO₄-P, DOC und SAK₂₅₄

Der DOC und der SAK₂₅₄ wurden zur Einschätzung der möglichen Reinigungsleistung für die organischen Spurenstoffe eingesetzt.

4.3 Spurenstoffe

4.3.1 Organische Spurenstoffe

Für einzelne Spurenstoffe gibt es in der AbwV (noch) keine Grenzwerte, die einzuhalten sind, da eine weitergehende Abwassereinigung derzeit kein gesetzlich vorgeschriebener Standard ist. Deshalb werden hier für die Vergleiche die Grenzwerte der OGewV herangezogen, weil diese im Ablauf des RHB Anwendung finden. Bei den Spurenstoffen wurde BZP stellvertretend für die PAKs analysiert. Im Zulauf der weitergehenden Reinigungsschritte wurde eine Konzentration von 0,013 µg/L gefunden. In der Verfahrenskombination mit der GAK konnte bereits nach der Flockungsfiltration kein BZP mehr nachgewiesen werden. Folglich lag auch am Ende der Verfahrenskette nach der Aktivkohleadsorption, der Wert unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,00005 µl/L. Die Werte lagen hier unterhalb des JD-UQN von 0,00017 µl/L. Nachdem sich die Konzentration nach der Flockungsfiltration unterhalb der Bestimmungsgrenze befand, ist davon auszugehen, dass für die Elimination von BZP eine Flockungsfiltration ausreichend ist. Am Ablauf der Sandfilters nach der Ozonung lag die analysierte Konzentration bei 0,0002 µg/L und damit knapp oberhalb der JD-UQN der OGewV. In dieser Verfahrenskette konnte eine Reinigungsleistung in Höhe von 98,5 % festgestellt werden. Da jeweils nur eine Probe analysiert wurde, kann nicht ausgeschlossen werden, dass geringere eine Reinigungsleistung auf Messungenauigkeiten zurückgeht. Die Analysergebnisse für BZP und für PFOS sind in Abbildung 16 dargestellt. Die Prozentuale Entfernungsleistung wird in Abbildung 18 verglichen.

Für PFOS wurde in der Zulauf-Probe eine Konzentration von 0,0024 µg/L gemessen. Nach der Flockungsfiltration blieb davon noch eine Konzentration in Höhe von 0,0018 µg/L und mit vorheriger Ozonung blieb noch eine Konzentration von 0,0015 µ/L vorhanden. Lediglich im Ablauf der AK-Adsorption konnte JD-UQN von 0,00065 µg/L unterschritten werden. Damit konnte für die hier getesteten organischen Spurenstoffe eine sehr gute Reinigungsleistung mit der Verfahrenskombination Flockungsfiltration und GAK erzielt werden.

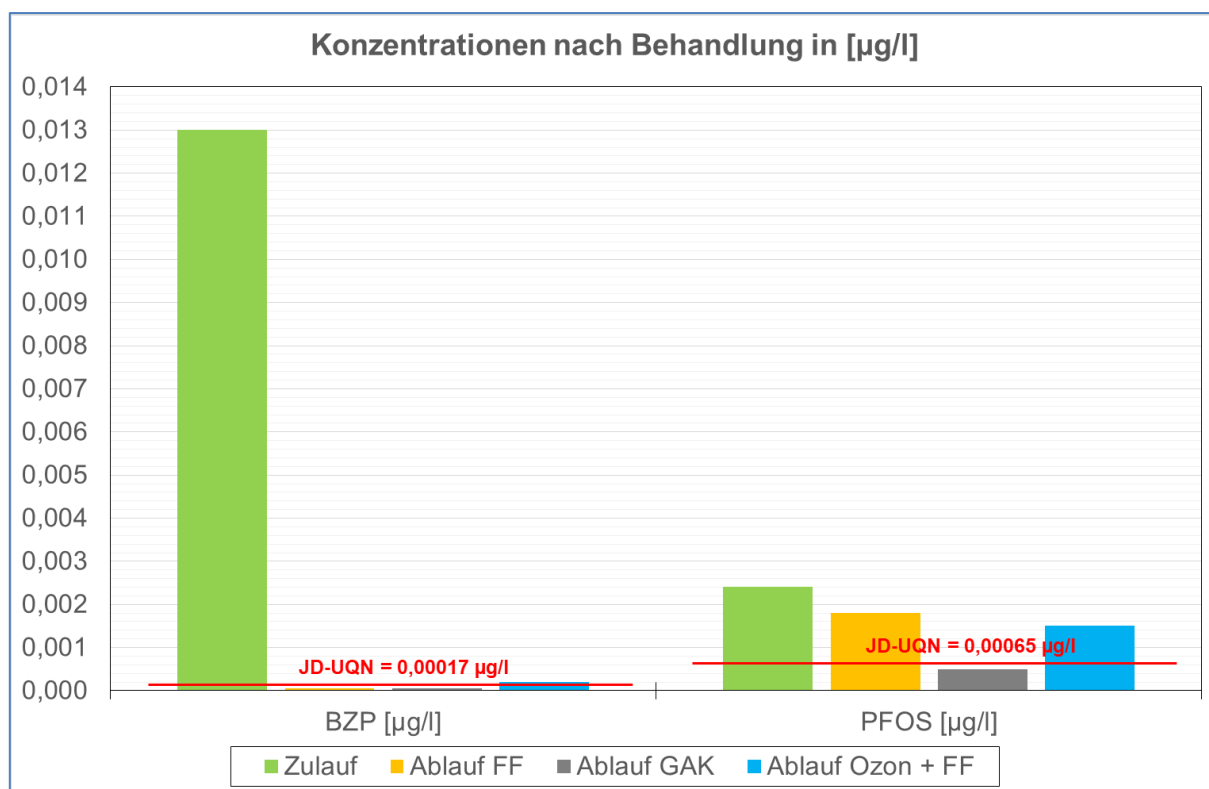


Abbildung 16: Konzentrationen BZP und PFOS (Quelle : D.Mutz, BE-Ingenieure)

4.3.2 Cyanid und Selen

Für Cyanid konnte der Grenzwert der OGewV in beiden Verfahrenskombinationen nicht unterschritten werden. Der JD-UQN für Cyanid liegt bei 0,01 mg/L. Bei einem Zulaufwert in Höhe von 0,14 mg/L für CNges konnten in beiden Verfahren Reinigungsleistungen von über 30 % (GAK 35,7 % und Ozon 33,6 %) erreicht werden. Die Konzentration im Ablauf der GAK-Kombination betrug 0,09 mg/L bei der Ozon-Kombination wurden 0,093 mg/L ermittelt.

Für den Parameter Cyanid waren in der Matrix zur Verfahrensauswahl nur die Oxidation mittels Ozonung als geeignetes Verfahren festgestellt worden. Dies konnte in den Versuchen nicht bestätigt werden, da die Reinigungsergebnisse bei beiden Verfahrenskombinationen im gleichen Umfang erzielt wurden.

Bei Selen beträgt der JD-UQN 0,003 mg/L und wie zuvor bei Cyanid konnte dieser Wert nicht unterschritten werden. Nach der Flockungsfiltration konnte bei einem Zulaufwert von 0,014 mg/L eine Reinigung um 25 % auf 0,012 mg/L festgestellt werden. In der Verfahrenskombination mit der Ozonung konnte keine Reinigung festgestellt werden.

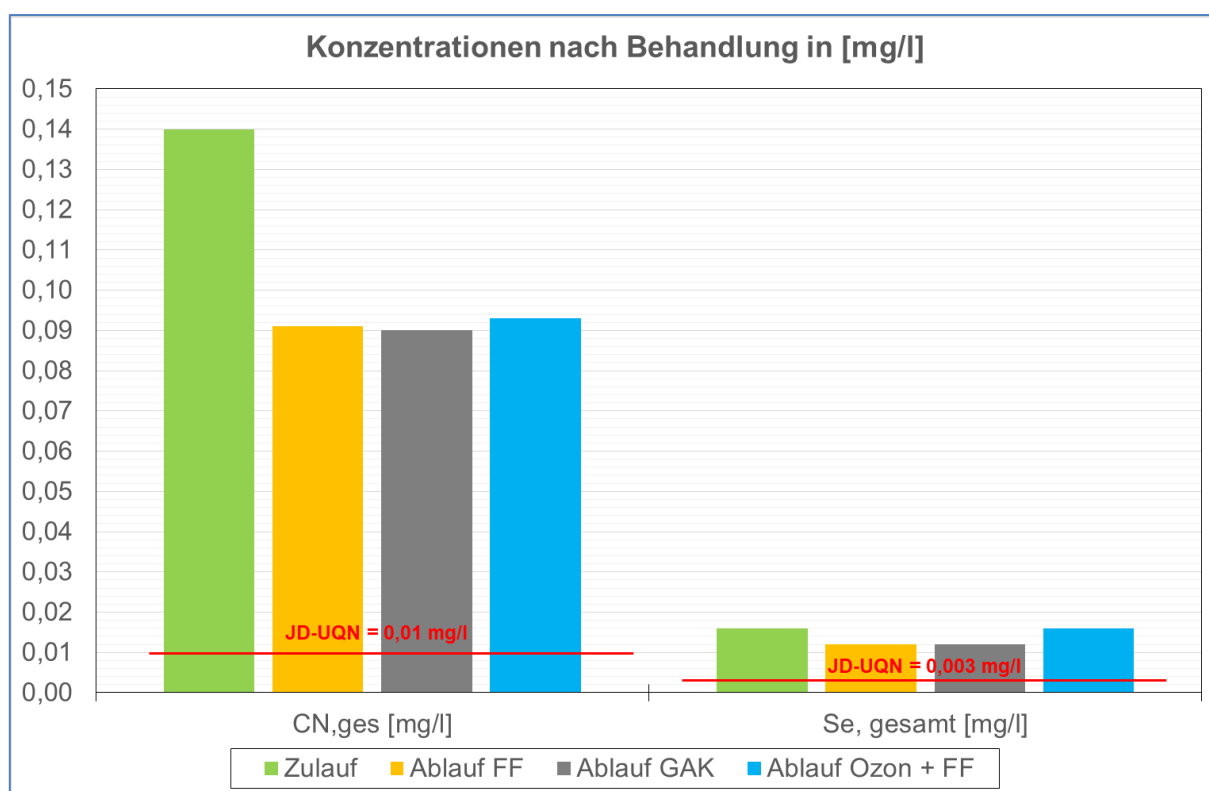


Abbildung 17: Konzentrationen Cyanid und Selen (Quelle: D.Mutz, BE-Ingenieure)

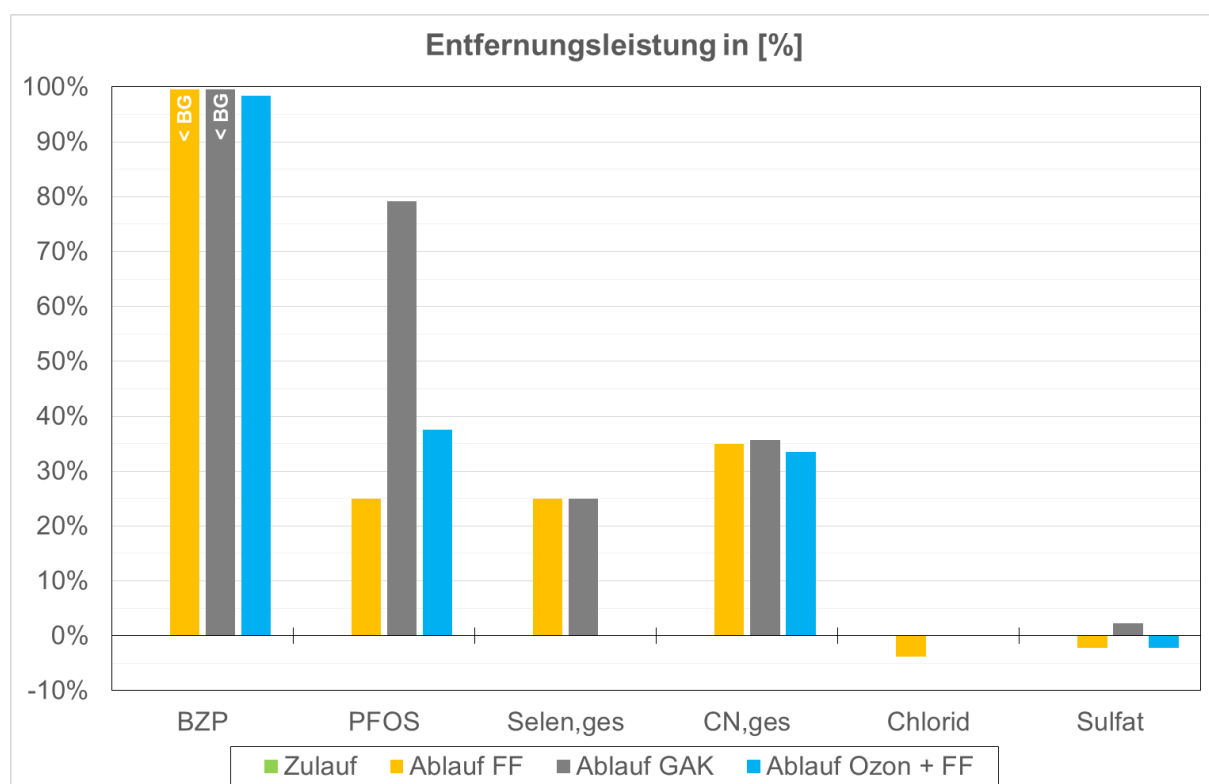


Abbildung 18: Entfernungsleistung Spurenstoffe (Quelle: D.Mutz, BE-Ingenieure)

4.3.3 Metalle

Für die Entfernung der Schwermetalle gibt es derzeit in Niedersachsen keine rechtlich bindenden Grenzwerten. Bei dem Rückhalt der Metalle im Reinigungsprozess gab es deutliche Unterschiede. Bei Quecksilber, Blei und Vanadium wurde eine hohe Prozentuale Reinigungsleistung festgestellt (siehe Abbildung 19). Vanadium und Blei konnten bis unterhalb der Bestimmungsgrenze eliminiert werden. Bei Quecksilber wurde eine Reduzierung um 80% erzielt. Für alle weiteren Schwermetalle konnte keine bzw. eine geringe Reinigungsleistung erreicht werden.

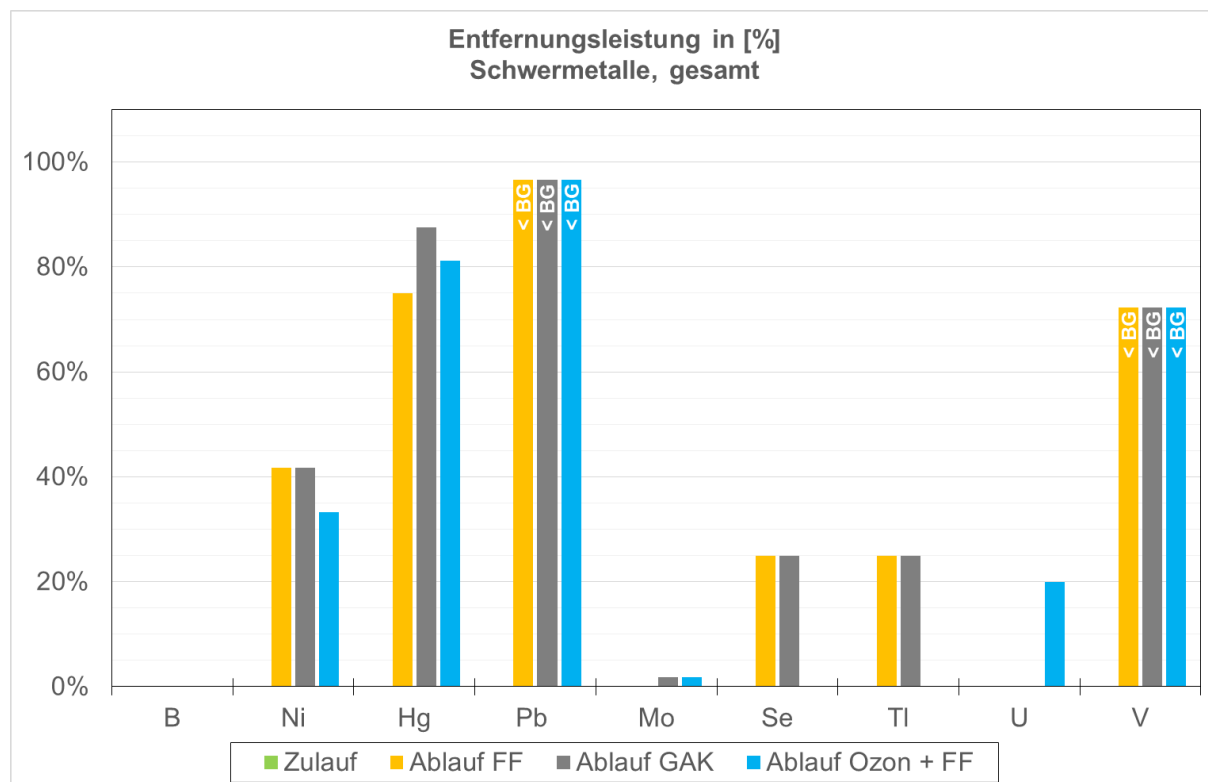


Abbildung 19: Entfernungsleistung Schwermetalle, gesamt (Quelle: D.Mutz, BE-Ingenieure)

Tabelle 4: Konzentrationen der Schwermetalle

	Zulauf	Ablauf FF	Ablauf GAK	Ablauf Ozon + FF
Bor, gesamt [mg/l]	0,37	0,37	0,37	0,37
Nickel, gesamt [mg/l]	0,012	0,007	0,007	0,008
Quecksilber, gesamt [mg/l]	0,00032	0,00008	0,00004	0,00006
Blei, gesamt [mg/l]	0,0045	<0,0003	<0,0003	<0,0003
Molybdän, gesamt [mg/l]	0,111	0,111	0,109	0,109
Selen, gesamt [mg/l]	0,016	0,012	0,012	0,016
Thallium, gesamt [mg/l]	0,0004	0,0003	0,0003	0,0004
Uran, gesamt [mg/l]	0,0005	0,0005	0,0005	0,0004
Vanadium, gesamt [mg/l]	0,009	<0,005	<0,005	<0,005

4.4 Vergleich der Spurenstoffelimination der beiden Verfahren

Für P_{ges} und PO_4 konnte nur im Ablauf des GAK-Filters eine Unterschreitung des JD-UQN eingehalten werden. Nach der Flockungsfiltration befanden sich die analysierten Werte knapp über diesem Grenzwert. Der Überwachungswert für den Ablauf der Kläranlage lag mit 1,0 mg/L deutlich über den hier erreichten Werten und zusätzlich oberhalb der derzeitigen Ablaufwerte. Für BZP war eine Reinigungsleistung von mindestens 98,5% (Ablauf Ozonung +FF) festzustellen. Im Ablauf der Aktivkohle lag die Konzentration sogar unterhalb der Bestimmungsgrenze. Für PFOS konnte ebenfalls nur bei der Verfahrenskombination aus Flockungsfiltration + GAK der JD-UQN unterschritten werden. Bei Cyanid konnte kein wesentlicher Unterschied in den Ergebnissen für die verschiedenen Verfahrenskombinationen festgestellt werden. Selen konnte wiederum nur in der Kombination mit dem GAK-Filter geringfügig reduziert werden. Die Reinigungsergebnisse wurden in einer Bewertungsmatrix (siehe Tabelle 4) gegenübergestellt.

Tabelle 5: Bewertungsmatrix der Reinigungsleistung der unterschiedlichen Verfahrenskombinationen

		Flockungsfiltration	Flockungsfiltration & GAK-Filter	Ozonung & Flockungsfiltration
Phosphor, gesamt	$P_{\text{ges}}\text{-P}$	1		
Phosphat-Phosphor	$PO_4\text{-P}$			1
Benzo(a)pyren	BZP			1
Cyanid, gesamt	Cn_{ges}			
Selen	Se			
Perfluorooctansulfonsäure	PFOS			
			gut eliminierbar < JD-UQN	
			eliminierbar > JD-UQN	
		1	JD-UQN knapp überschritten	
			wenig eliminierbar	

Zusammengefasst wurden für alle als relevant eingestuften Parameter, sofern es einen Unterschied der Reinigungsleistung gab, bei der Verfahrenskombination Flockungsfiltration + GAK-Filter die besseren Ergebnisse erzielt.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen einer Machbarkeitsstudie zur Ertüchtigung der Werkskläranlage der Salzgitter Flachstahl GmbH wurden orientierende Laborversuche zu möglichen weitergehenden Reinigungsverfahren durchgeführt. Dabei standen zwei Verfahrenskombinationen zur Auswahl an. Es handelte sich zum einen um eine Ozonung mit nachgeschalteter Flockungsfiltration und zum anderen um eine Flockungsfiltration mit nachgeschaltetem GAK-Filter.

Die Flockungsfiltration wurde mit einer Eisen-III-Chlorid Dosierung mit dem β -Wert =3 durchgeführt. Anschließend erfolgte die Abtrennung der Feststoffe mittels Sandfiltration. Für BZP wurde der JD-UQN unterschritten und für P_{ges} der Orientierungswert nur knapp überschritten. Eine hohe Eliminationsrate wurde zudem für PO_4 und CN_{ges} erreicht. Kaum eliminiert wurden Se und PFOS. Auch ohne einen zweiten weitergehenden Reinigungsschritt konnten hier für wichtige kritische Parameter gute bis sehr gute Reduktionen der Konzentrationen erreicht werden.

Bei der Verfahrenskombination aus Flockungsfiltration mit anschließendem GAK-Filter wurden Batch-Versuche mit gemahlener GAK durchgeführt. Es wurde im Hauptversuch eine Dosierung von 20 mgAK/L und einer Kontaktzeit von vier Stunden gewählt. Hierbei konnte für vier Parameter (P_{ges} , PO_4 , BZP und PFOS) eine Elimination bis unterhalb des JD-UQN bzw. der Orientierungswerte erzielt werden. Bei CN_{ges} konnte eine gute Elimination festgestellt werden. Eine Unterschreitung des JD-UQN konnte hierbei nicht erzielt werden. Wie zu erwarten wurde in dem zusätzlichen GAK-Filter ebenfalls keine weitere Elimination von Selen festgestellt. Insgesamt wurde mit dieser Verfahrenskombination die beste Reinigungsleistung bewirkt.

Ozonung wurde ebenfalls in einem Batchversuch ausgeführt. Im Hauptversuch wurde 1,04 mgO₃ je mg DOC eingesetzt. Im Anschluss wurde eine Flockungsfiltration durchgeführt. Bei dieser Verfahrenskombination konnte für keinen der relevanten Parameter eine Unterschreitung des JD-UQN festgestellt werden. Die beste Reinigungsleistung konnte für PO_4 und BZP erreicht werden, diese lag knapp oberhalb des JD-UQN. Für Selen konnte keine Elimination festgestellt werden. Für die weiteren Parameter (P_{ges} , CN_{ges} , PFOS) konnte eine gute Reinigung erzielt, der JD-UQN jedoch nicht erreicht werden. Zusätzlich wurden erhöhte Bromat-Werte als Indikator für unerwünschte Transformationsprodukte analysiert.

Die durchgeführten Laborversuche waren als orientierende Laborversuche angelegt. Aufgrund des begrenzten technischen Aufwands und der geringen Anzahl an Proben können Tendenzen aufgezeigt werden, aber nicht mit Sicherheit die in der Praxis zu erwartenden Ergebnisse prognostiziert werden. Es wird empfohlen, die letztlich gewählte Verfahrenskombination im Pilotmaßstab zu erproben.

6 Literaturverzeichnis

- DWA-M 205. (03 2013). DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. *Desinfektion von biologisch gereinigtem Abwasser*. Hennef.
- DWA -A131. (06 2016). DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. *Arbeitsblatt DWA-A131 Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen*. Hennef.
- HABASHI, N. (2018). *Combination of ozone with hydrodynamic cavitation to improve the biodegradability of an industrial wastewater and treated wastewater from a WWTP*. Suderburg.
- KIEWEL, R.;. (02. 07 2019). E-MAil zur Musterzusendung.
- MUTZ, D. (11. 06 2019). Besprechungsprotokoll Abstimmung bisheriger Arbeitsstand und Vorbereitung der Laborversuche. Salzgitter.
- OGewV Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer vom 20.06.2016 (BGVI.I S.1373). (20. 06 2016). Berlin.
- PINNEKAMP, J., LETZEL, M., & PALMOWSKI, L. (2015). *RiSKWa-Leitfaden Begriffe und Definitionen zu ausgewählten Technologien zur Elimination von Spurenstoffen und Krankheitserregern aus Abwasser*. Frankfurt am Main: DECHEMA e.V.
- STAPF, M., SCHUMANN, P., VÖLKER, J., & MIEHE, U. (2017). *Studie über Effekte und Nebeneffekte bei der Behandlung von kommunalem Abwasser mit Ozon*. Berlin: Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH.
- ZIETZSCHMANN, F., STAPF, M., SPERLICH, A., RUHL, A. S., MIEHE, U., GNIRß, R., et al. (2018). *TestTools – Entwicklung und Validierung von schnellen Testmethoden zum Spurenstoffverhalten in technischen und natürlichen Barrieren des urbanen Wasserkreislaufs*. Berlin.