

**Schlussbericht  
Kurzfassung  
zum Forschungsvorhaben**

**„Analyse der Eliminations- / Vermeidungs-  
möglichkeiten von Industriechemikalien in  
Industriebetrieben“**

**Einzelauftrag Nr. 2  
MIKROIND**

**AZ IV-7-042 600 001B**

**Vergabenummer 08/058.1**

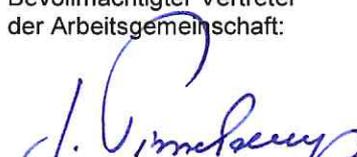
**Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen:  
Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen  
Reinigungsverfahren**

**gerichtet an das**

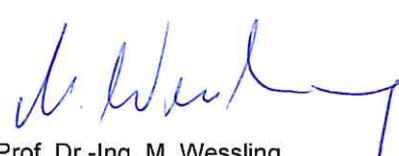
**Ministerium für Klimaschutz, Umwelt,  
Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz  
des Landes Nordrhein-Westfalen**



Aachen, den 18.04.2017  
Bevollmächtigter Vertreter  
der Arbeitsgemeinschaft:

  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnenkamp  
Direktor des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft  
der RWTH Aachen

Aachen, den 18.04.2017  
Projektleiter:

  
Prof. Dr.-Ing. M. Wessling  
Lehrstuhlinhaber des Lehrstuhls für Chemische  
Verfahrenstechnik an der RWTH Aachen



## Projektpartner

<b>Projektleiter</b>		Prof. Dr.-Ing. Matthias Wessling Prof. Dr.-Ing. Thomas Melin (AVT)
<b>Partner</b>		<b>Bearbeiter</b>
	Aachener Verfahrenstechnik der RWTH Aachen Turmstr. 46 52056 Aachen	Dipl.-Biol. Rita Hochstrat (M.Techn.) Dr.-Ing. Süleyman Yüce
	Institut für Siedlungswasserwirt- schaft der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover Welfengarten 1 30167 Hannover	Dr.-Ing. Maike Beier Dipl.-Ing. Sabrina Kipp
	IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für WasserBeratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH Moritzstr. 26 45476 Mülheim an der Ruhr	Dr.-Ing. Stefan Panglisch Dipl.-Ing. Marcel Koti
 WUPPERVERBAND für Wasser, Mensch und Umwelt	Wupperverband Untere Lichtenplatzer Straße 100 42289 Wuppertal	Dipl.-Ing. Christoph Plogmeier Dipl.-Ing. Andreas Rondorf Dipl.-Ing. Karl-Heinz Spies
 Ruhrverband WISSEN, WERTE, WASSER	Ruhrverband Kronprinzenstr. 37 45128 Essen	Dr.-Ing. Dieter Thöle
 Fachhochschule Nordwestschweiz	Fachhochschule Nordwestschweiz Hochschule für Life Sciences Gründenstr. 40 CH-4132 Muttenz	Jan Svojitka (PhD) Dr.-Ing. Liang Yu Dipl.-Biol. Rita Hochstrat (M.Techn.) Dr.-Ing. Thomas Wintgens

## Inhaltsverzeichnis

Projektpartner .....	I
Inhaltsverzeichnis .....	II
Verzeichnis der Bilder .....	III
Verzeichnis der Tabellen .....	IV
Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole .....	V
1 Veranlassung .....	1
1.1 Projektstruktur .....	1
1.2 Vorgehensweise .....	3
2 Ergebnisse .....	5
2.1 Identifikation relevanter Branchen und Betriebe .....	5
2.1.1 Branchenstruktur und Abwassermengen .....	5
2.1.2 Frachtermittlung .....	6
2.2 Identifikation relevanter Industriechemikalien .....	9
2.3 Handlungsoptionen zur Minderung und Elimination der Emissionen von Industriechemikalien aus Industriebetrieben .....	10
2.3.1 Eignung von Verfahren zur Spurenstoffelimination in der Industrie .....	11
2.3.2 Emissionspotenzial und Stoffstromanalyse am Beispiel der Papierindustrie .....	12
2.4 Verfahrensscreening .....	14
2.4.1 Weitergehende Behandlung von Abwasser der chemisch-pharmazeutischen Industrie .....	15
2.4.2 Behandlung von PFT-haltigem Abwasser mittels Sulfatradikalen .....	16
2.4.3 Behandlung von Abwasser der Papierindustrie mittels Nanofiltration .....	18
2.5 Erweiterung der Datenbasis und -darstellung .....	20
3 Ausblick .....	21
4 Literaturverzeichnis .....	23

## Verzeichnis der Bilder

Bild 1-1	Projektstruktur MIKROIND, Arbeitspakete und inhaltliche Schwerpunkte und Ziele .....	2
Bild 1-2	Schema Vorgehensweise im Teilprojekt MIKROIND .....	4
Bild 2-1	Anteil unterschiedlicher Branchen an Produktionsabwasser-einleitungen (direkt und indirekt) in NRW (Daten IT.NRW 2009) .....	6
Bild 2-2	Anteil einzelner direkteinleitender Branchen an der Gesamtfracht des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) (Anzahl beprobter Einleitestellen in Klammern) .....	7
Bild 2-3	Ansatzpunkte zur Identifikation relevanter Stoffe in und aus Industriebetrieben .....	9
Bild 2-4	Ersatzfließbild Norske Skog (Walsum) für Stoffstromanalyse bzgl. DTPA .....	13
Bild 2-5	LC-OCD Chromatogramm, Mischprobe Tag 13-17 (160-200 BV): Überlagerung von MBR- Zulauf, MBR Ablauf, Ablauf GAK Säule .....	16
Bild 2-6:	Abbau von Trifluoressigsäure in Reinstwasser .....	17
Bild 2-7:	Abbau von Trifluoressigsäure (TFA) und Trifluormethansulfonsäure (TFMS) im UV-S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> und UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> System, Initial pH = 1,7-3, c(S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ) = c(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) = 25 mM. ....	18
Bild 2-8	Konzentration und Rückhalt von EDTA (links) und DTPA (rechts) während der Nanofiltration in Abhängigkeit von der Ausbeute (filtriertes Volumen: eingesetztes Feedvolumen); Mittelwerte aus 2 Versuchen .....	19
Bild 2-9	Messergebnisse (AOX, CSB und TOC) auf der Betriebsstelle dargestellt .....	21

## Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 2-1	Identifizierung relevanter Branchen anhand verschiedener Bewertungskriterien .....	8
Tabelle 2-2	Zusammenstellung genutzter Informationsquellen bei der Ermittlung relevanter Industriechemikalien aus unterschiedlichen Blickwinkeln .....	10
Tabelle 2-3	Zusammenstellung der Eliminationsraten einiger Industriechemikalien in verschiedenen Behandlungsverfahren .....	11
Tabelle 2-4	Zusammenfassung der Ergebnisse der Abschätzung des Emissionsminderungspotenzials verschiedener Maßnahmen .....	13

## Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

<b>Abkürzung</b>	<b>Erläuterung</b>
AbwV	Abwasserverordnung
AFS	Abwasseranfallstelle
AOP	weitergehende Oxidation (Advanced Oxidation Processes)
AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen
AP	Arbeitspaket
APEO	Alkylphenolethoxylat (nichtionische Tenside)
ATV	Abwassertechnische Vereinigung
BPA	Bisphenol A
BREF	Beste verfügbare Techniken Referenzdokument (Best available techniques reference document)
BSB	Biochemischer Sauerstoffbedarf
BV	Bettvolumina
BVT	Beste verfügbare Techniken
CIP	Cleaning in place (Reinigungsverfahren)
CKWs	Chlorierte Kohlenwasserstoffverbindungen
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt
D-E-A	Datendrehscheibe Einleiterüberwachung Abwasser
DEHP	Diethylhexylphthalat
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon)
DTPA	Diethylenetriaminpentaessigsäure (Komplexbildner)
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure (Komplexbildner)
ELS	Einleitestelle
ELWAS	elektronisches wasserwirtschaftliches Verbundsystem für die Wasserwirtschaftsverwaltung in NRW
FTS	Fluortelomersulfonsäure
GAK	Granulierte Aktivkohle / Kornaktivkohle
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
GIS	Geoinformationssystem
GOW	Gesundheitlicher Orientierungswert
IED	Industrieemissionsrichtlinie (Industry Emissions Directive)
IKSR	Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins
INKA	Indirekteeinleiterkataster
IVU-RL	Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
LC-OCD	Liquid chromatography - organic carbon detection,
LMW	Niedermolekulare neutrale Substanzen (low molecular weight compounds)
MBR	Membranbioreaktor
MS	Messstelle
MTBE	Methyl-tert-butylether (Zusatzstoff in Ottokraftstoffen)
NF	Nanofiltration

<b>Abkürzung</b>	<b>Erläuterung</b>
NIKLAS-IGL	Neues integriertes Kläranlagensystem - für Industrie, Gewerbe und Landwirtschaft
NTA	Nitilotriessigsäure (Komplexbildner)
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (Organisation for Economic Co-operation and Development)
PBT	Persistent, bioakkumulierbar, toxisch
PFBS	Perfluorbutansäure
PFC	Per-/Polyfluorierte Substanzen
PFOA	Perfluoroctansäure
PFOS	Perfluoroctansulfonsäure
PFT	Perfluorierte Tenside
PIUS	Produktionsintegrierter Umweltschutz
PPCP	Phamazeutika und Körperpflegeprodukte (pharmaceuticals and personal care products)
PRTR	Schadstofffreisetzungs- und Verbringungsregisters (Pollution Release and Transfer Register)
PTS	Papiertechnische Stiftung
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (EU-Chemikalienverordnung)
RKM	Röntgenkontrastmittel
RV	Ruhrverband
SPE	Festphasenextraktion (solid phase extraction)
TCF-Bleiche	Chlorfreie Bleiche (totally chlorine free)
TCPP	Tris (2-Chlorpropyl-phosphat)
TFA	Trifluoressigsäure
TFM	Trifluormethansäure
TMDD	2,4,7,9-Tetramethyl -5-decin-4,7-diol, Surfynol
TMP	Thermo-mechanisches Pulping
TOC	Gesamtkohlenstoff (Total organic carbon)
TOSU	2,4,8,10-Tetraoxaspiro[5,5]undecan
UBA	Umweltbundesamt
UF	Ultrafiltration
UO	Umkehrosmose
UQN	Umweltqualitätsnorm
VDP	Verband Deutscher Papierfabriken e.V.
WGK	Wassergefährdungsklasse
WV	Wupperverband

# 1 Veranlassung

Industriechemikalien werden in weiten Bereichen der nordrhein-westfälischen Industrie eingesetzt, erzeugt und weiterverarbeitet. Damit einhergehend ist eine wachsende Verbreitung dieser Substanzen in der Umwelt: Viele dieser Stoffe – insbesondere die polaren und persistenten Substanzen – finden sich in den Oberflächengewässern und Grundwässern, zum Teil auch im Trinkwasser (BRUSSKE, 2006; TERNES et al., 2007; TERNES ET AL., 2007A). Industriechemikalien wie PFT, TOSU, phenolische Verbindungen wie Nonylphenole und Bisphenol A, halogenierte Verbindungen und Komplexbildner geraten dabei zunehmend auch in den Fokus einer breiten öffentlichen Diskussion und erzeugen einen entsprechenden Handlungsdruck (KROLL, 2008). Im Sinne einer Anwendung des Verursacherprinzips bilden Maßnahmen an der Quelle dieser Emissionen einen wichtigen Schritt zur Reduktion von Spurenstoffeinträgen.

Ziel dieses Einzelauftrages 2 (EA2 MIKROIND) war es, Ansatzpunkte für die Verminderung des Eintrages von Industriechemikalien in die Gewässer zu liefern. Dazu wurde zunächst der Beitrag der Industrie zur Emission relevanter Spurenstoffe analysiert, um danach Möglichkeiten zur Vermeidung des Eintrags dieser Substanzen durch geeignete prozessintegrierte oder nachgeschaltete verfahrenstechnische Maßnahmen zu entwickeln. Neue Lösungsansätze sind zu prüfen.

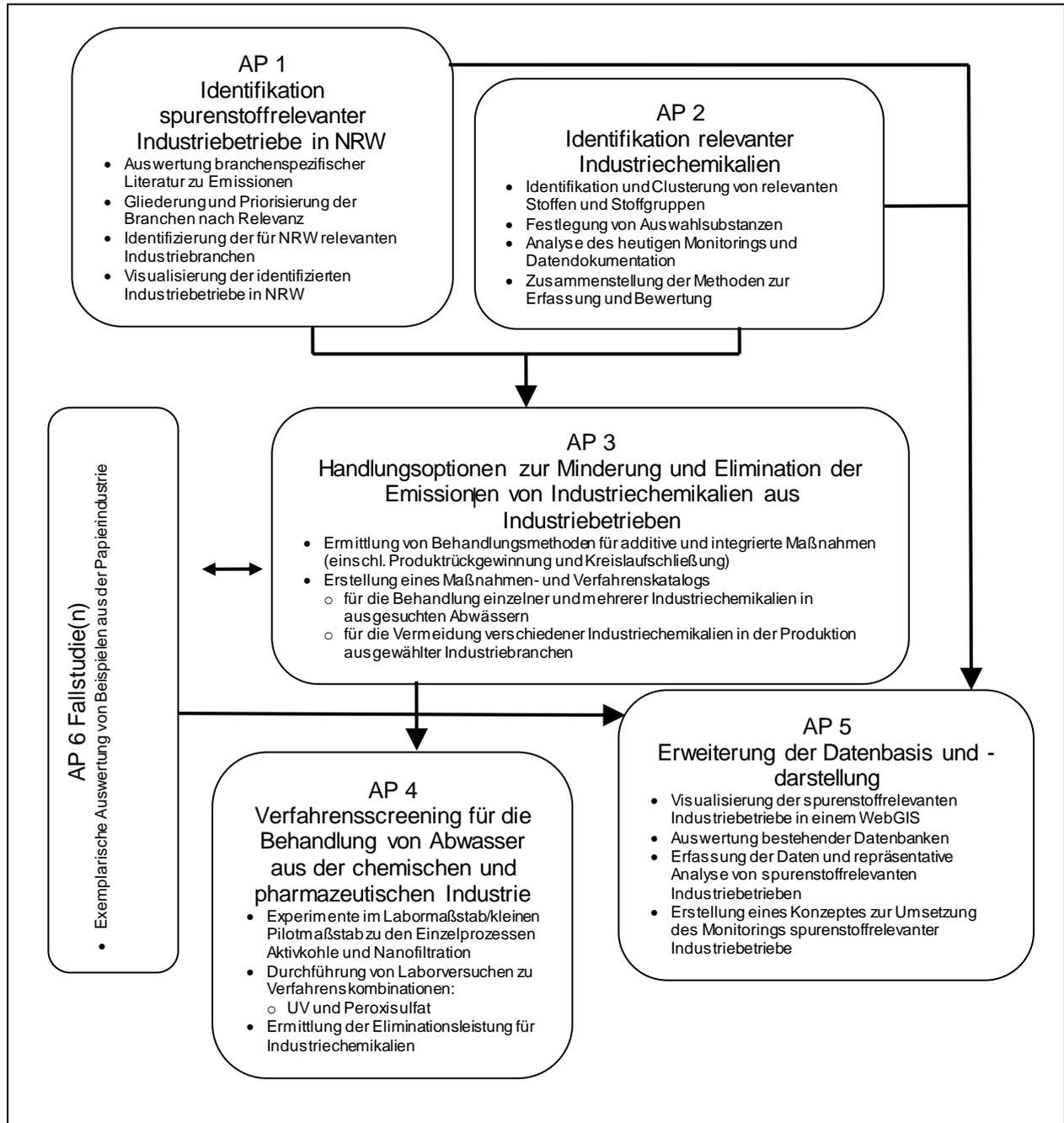
## 1.1 Projektstruktur

Zur Erreichung der oben beschriebenen Ziele sind die Aufgaben im Projekt in sechs Arbeitspakete unterteilt worden, die sich den folgenden aufeinander aufbauenden Aspekten widmen.

- Analyse der derzeitigen Informationen zur Verwendung von Industriechemikalien und deren Emittenten zur Ermittlung relevanter Branchen und Betriebe sowie Chemikalien (Arbeitspakete 1 und 2)
- Ausarbeitung von Vermeidungs- und Eliminationsmaßnahmen (Arbeitspaket 3) und Ermittlung des Emissionsminderungspotential unter Verwendung von Fallstudien (Arbeitspaket 6)
- beispielhafte praktische Untersuchungen ausgewählter Verfahren und Verfahrenskombinationen für die Behandlung von Abwässern (Arbeitspaket 4)

Schließlich wird die Möglichkeit betrachtet, mittels GIS-basierter Dokumentation und Analyse von spurenstoffrelevanten Industriebetrieben Monitoringkonzepte zu unterstützen (Arbeitspaket 5).

Die Projektstruktur und die Arbeitsschwerpunkte sind in **Bild 1-1** veranschaulicht.



**Bild 1-1** Projektstruktur MIKROIND, Arbeitspakete und inhaltliche Schwerpunkte und Ziele

## 1.2 Vorgehensweise

Das gewählte Vorgehen zur Bearbeitung der einzelnen Aufgaben ist in Bild 1-2 schematisch dargestellt und wird nachfolgend kurz erläutert. Für die Untersuchungen wurden Daten aus den Jahren 2007 bis 2010 herangezogen<sup>1</sup>. Dies variiert je nach genutzter Datenquelle (Datenbanken, veröffentlichte Statistiken) und ist jeweils entsprechend angegeben.

Zur Identifikation relevanter Branchen und Industriechemikalien wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt, die im Folgenden als Branchen- bzw. Stoffansatz bezeichnet werden.

Der Branchenansatz stellt den emittierenden Betrieb in den Mittelpunkt und überprüft ihn hinsichtlich der Verwendung von spurenstoffrelevanten Industriechemikalien. Der Stoffansatz geht von bekannten Spurenstoffen bzw. spurenstoffrelevanten Industriechemikalien aus und ermittelt Branchen, die diese Stoffe einsetzen. Durch die Verschneidung beider Ansätze wird ein möglichst umfassendes Ergebnis für einen Katalog relevanter Branchen und Industriechemikalien angestrebt.

Die Relevanz von Betrieben und Branchen wurde anhand unterschiedlicher Merkmale ermittelt, die ihr Emissionsverhalten oder –potenzial beschreiben (AP 1). Dazu zählen u. a. die Häufigkeit einer Branche (Anzahl an Betrieben), die Größe der Betriebe (Produktionsmenge und/oder Mitarbeitende), die Abwassermengen einer Branche und die emittierten Schadstofffrachten. Die konkrete Gewässerbelastung ist dabei zu berücksichtigen.

Ausgehend von den ermittelten relevanten Branchen erfolgte anhand von Literatur eine Recherche nach Industriechemikalien, die in diesen Branchen eingesetzt werden. Außerdem wurde das Stoffemissionspotenzial identifizierter Industriechemikalien abgeschätzt.

Bei der Herangehensweise über den Stoffansatz wurden die Substanzen von einer definierten Stoffliste auf ihre Verwendung in bestimmten Branchen untersucht. Grundlage dafür sind gesetzliche Regelungen oder Übereinkommen, die Bestimmungen und Begrenzungen von Substanzen festlegen, welche in Kapitel 2.2 näher beschrieben sind. Der Katalog der identifizierten relevanten Spurenstoffe und Branchen wurde um die Ergebnisse aus dem Stoffansatz erweitert. Die Informationen zu Betrieben und Emissionen wurden in einem WebGIS visualisiert (Arbeitspaket 5).

<sup>1</sup> Projektbearbeitungszeitraum 2011-2013

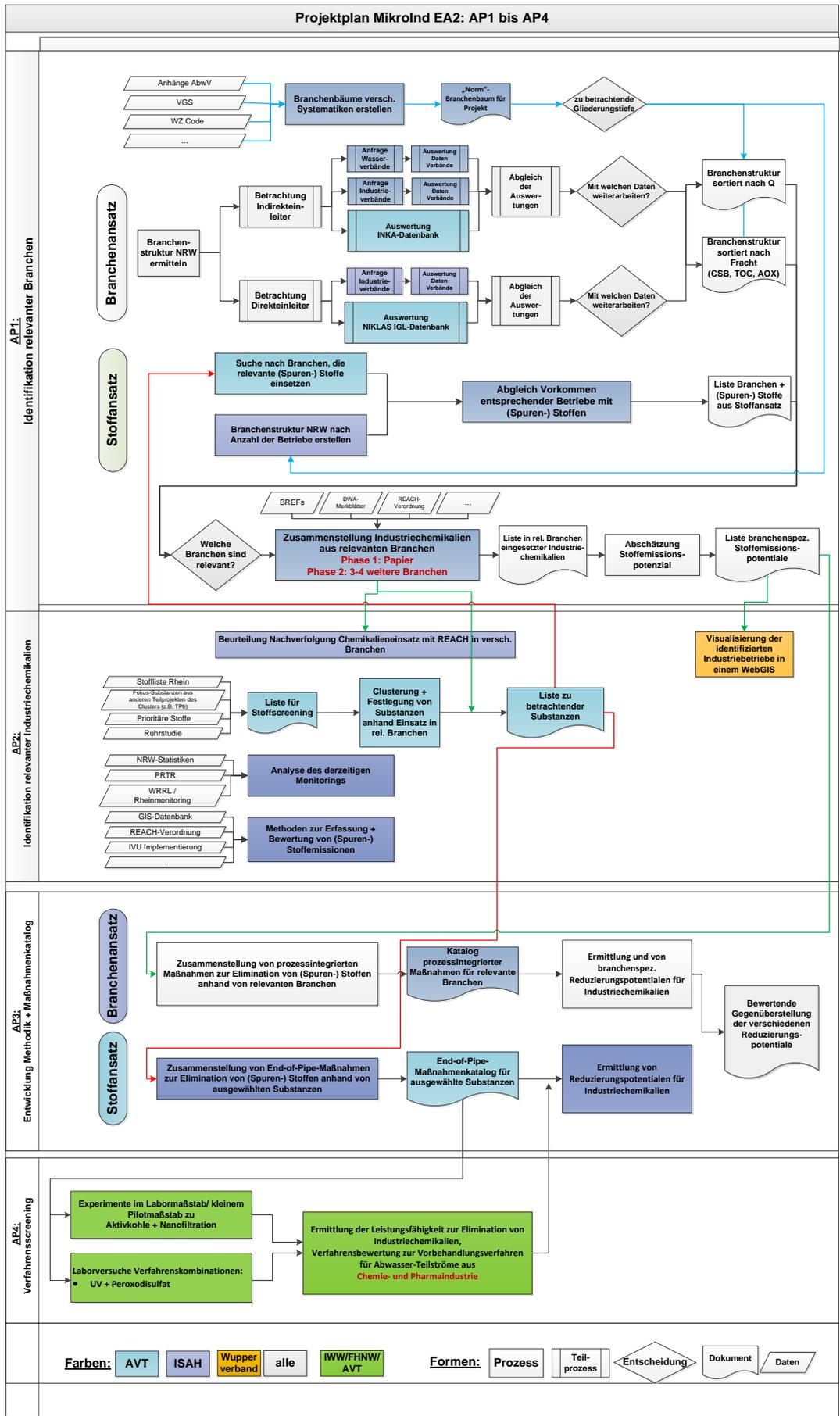


Bild 1-2 Schema Vorgehensweise im Teilprojekt MIKROIND

In einem nächsten Untersuchungsschritt wurden mögliche Methoden bzw. Maßnahmen zur Elimination und Vermeidung von Spurenstoffemissionen zusammengestellt und bewertet. Dazu wurden mögliche prozessintegrierte Vermeidungs- bzw. Eliminationsmaßnahmen von Spurenstoffen in relevanten Branchen (aus AP 1) sowie mögliche nachgeschaltete Maßnahmen zur Elimination von im Arbeitspaket 2 identifizierten Spurenstoffen (siehe Kapitel 2.2) zusammengestellt und bewertet. Das Emissionspotenzial von relevanten Industriechemikalien wurde zum einen auf Basis von Literaturdaten und zum anderen auf Basis von Stoffstromanalysen anhand von Daten aus Fallbeispielen abgeschätzt. Außerdem erfolgte anhand von Fallbeispiel-basierten Stoffstromanalysen eine Abschätzung, Bewertung und Gegenüberstellung von PIUS- bzw. nachgeschaltete Maßnahmen hinsichtlich ihres Emissionsminderungspotenzials.

Mit einem Verfahrensscreening verschiedener Behandlungsverfahren für die Entfernung von relevanten Spurenstoffen aus Industrieabwasser wurden die theoretischen Arbeiten experimentell ergänzt. Dabei wurde zunächst im kleinen Labormaßstab die Eliminationsleistung von weitergehenden Oxidations-, Adsorptions- und Membranverfahren in einem Breitbandscreening auf organische Substanzen verfolgt oder für spezifische Einzelsubstanzen bewertet. Zur umfassenderen Ermittlung der Leistungsfähigkeit wurden ausgesuchte Verfahren anschließend im Pilotmaßstab getestet.

## 2 Ergebnisse

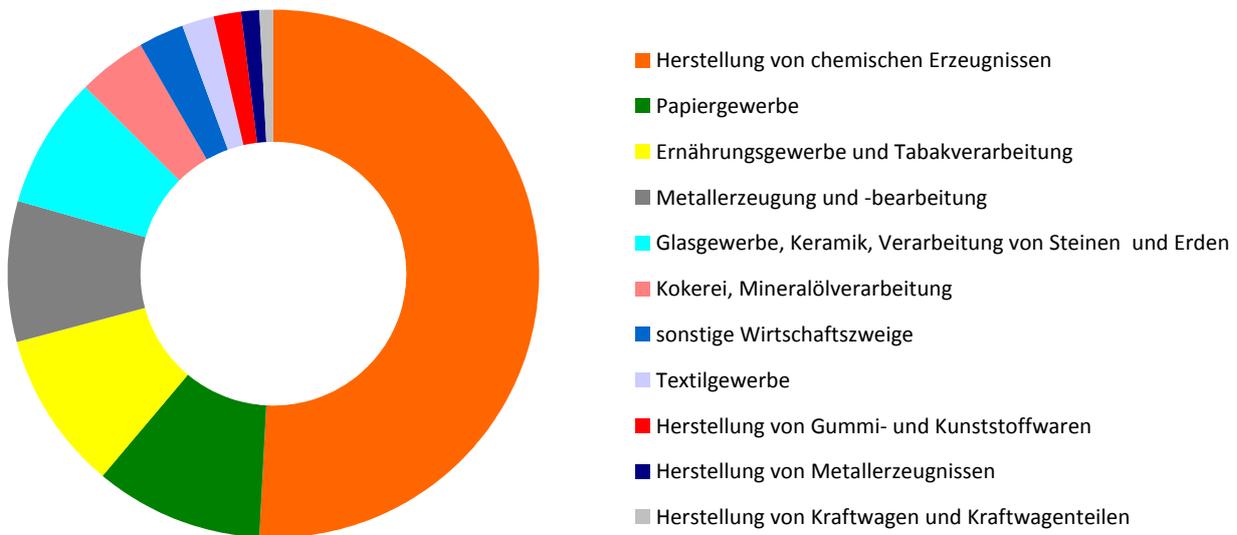
### 2.1 Identifikation relevanter Branchen und Betriebe

Eine Fragestellung in der Projektbearbeitung war die Identifikation von relevanten Betrieben und Untersuchungsschwerpunkten in NRW. Dabei ist die vom Betrieb eingeleitete Fracht einer Industriechemikalie eine entscheidende Größe, also das Produkt aus der Schmutzwassermenge und der Konzentration einer Substanz. Es wurde daher versucht, diese beiden Parameter zunächst auf Branchenebene und dann auf Einzelbetriebsebene zu ermitteln.

#### 2.1.1 Branchenstruktur und Abwassermengen

Auf Grundlage statistischer Daten (IT.NRW, 2010) wurde zunächst die Branchenstruktur für NRW analysiert. Zahlenmäßig dominieren Betriebe zur Herstellung von Metallerzeugnissen und des Maschinenbaus (n=1904 bzw. 1418). Es folgt die Herstellung von Nahrungs- und Futtermitteln (n=937) sowie von Gummi- und Kunststoffwaren (705). Mit der Metallerzeugung und -bearbeitung und der Herstellung von chemischen Erzeugnissen beschäftigen sich in NRW 469 bzw. 412 Betriebe. Je 225 Betriebe sind in der Herstellung von Textilien und der Produktion von Papier, Pappe und Waren aktiv. Zu den o. g. Betrieben in der Nahrungsmittelindustrie kommen noch 81 Getränkehersteller. Ebenso ist die chemische Industrie um 48 Pharmaunternehmen zu ergänzen

Im Hinblick auf den Abwasseranfall aus der Produktion erweist sich die Chemische Industrie als dominant gefolgt vom Papiergewerbe und Betrieben des Ernährungsgewerbes sowie der Metallerzeugung und -bearbeitung (vgl. Bild 2-1).



**Bild 2-1 Anteil unterschiedlicher Branchen an Produktionsabwasser-einleitungen (direkt und indirekt) in NRW (Daten IT.NRW 2009)**

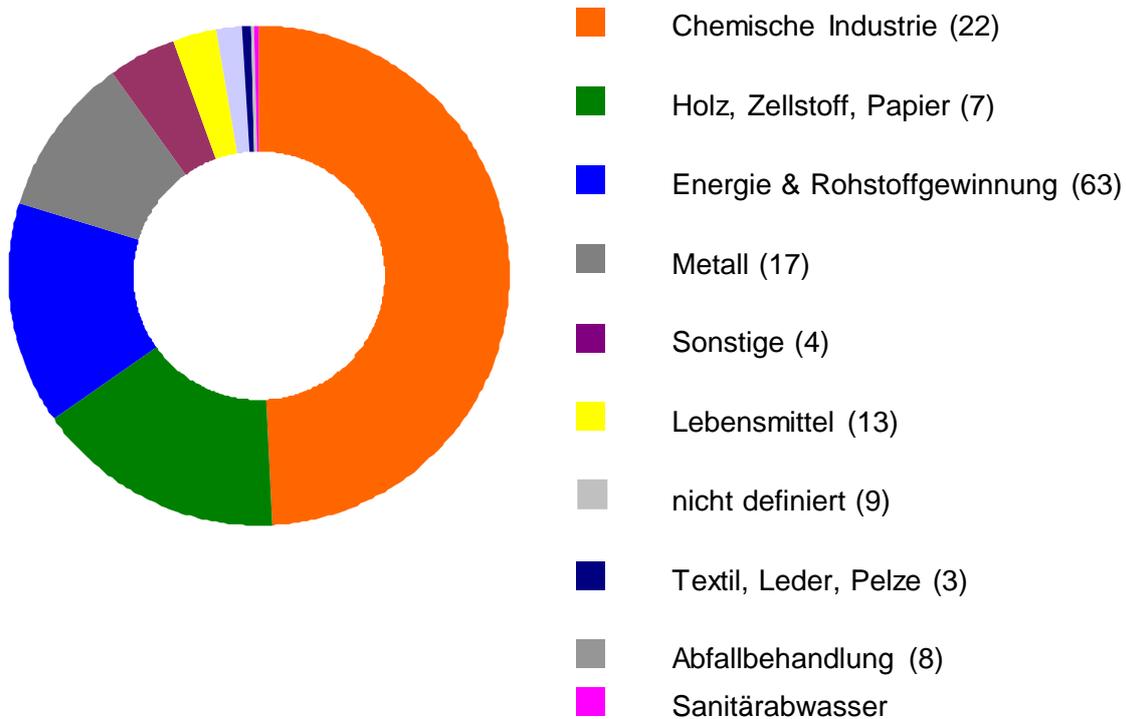
Diese Abwassermengen-Relevanz dieser Branchen wurde durch eine Auswertung der Datenbanken des Landes (D-E-A Datenbanken) und Angaben der beteiligten Wasserverbände (Ruhrverband und Wupperverband) bestätigt.

### 2.1.2 Frachtermittlung

Zur Ermittlung emittierter Stofffrachten wurden die Überwachungsergebnisse für Abwassereinleitungen industrieller Betriebe aus den D-E-A Datenbanken ausgewertet. Da dort zum Zeitpunkt der Auswertungen keine ausreichenden Angaben zu Abwassermengen und – beschaffenheit der Indirekteinleiter in NRW hinterlegt waren, beschränkte sich das Vorgehen auf die direkteinleitenden Betriebe.

Überwachungsergebnisse liegen in erster Linie für die Summenparameter Gesamtkohlenstoff (TOC), Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) und adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) und zumeist große direkteinleitende Betriebe vor.

Beim chemischen Sauerstoffbedarf dominiert die chemische Industrie mit gut 50 % der Fracht. Jeweils 15 % stammen aus Holz-, Zellstoff- und Papierverarbeitung sowie der Energieumwandlung und Rohstoffgewinnung. Der Anteil der Metallbranche beläuft sich auf 10 %. Auch die Lebensmittelbetriebe emittieren noch gut 6 % der Fracht. (Bild 2-2).



**Bild 2-2 Anteil einzelner direkteinleitender Branchen an der Gesamtfracht des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) (Anzahl beprobter Einleitestellen in Klammern)**

Bei den Messwerten für Komplexbildner und PFT ist die Zahl der beprobten Einleitestellen mit weniger als 30 zum Zeitpunkt der Betrachtung äußerst gering. Allgemein gültige, belastbare Aussagen zur Gewässerbelastung durch bestimmte Branchen sind daher aufgrund dieser Datendichte nicht zielführend. Auffallend hohe Werte geben zwar einen Anhaltspunkt, schließen jedoch die Relevanz anderer Industriezweige und Einleiter nicht aus. Es werden beispielsweise nur 4 Einleitungen aus der Branche Metall einbezogen, eine Branche die größtenteils indirekt einleitet und zum Zeitpunkt der Auswertungen in dieser Datenbank nicht ausreichend erfasst ist. Es sei an dieser Stelle aber auf spezifische Stoffmessprogramme verwiesen, die für diese Stoffgruppe der Komplexbildner und perfluorierten Verbindungen in der Vergangenheit durchgeführt wurden und Hauptemittentengruppen identifiziert haben (LUA und MUNLV, 2003; LANUV, 2011).

Die Auswertung unterschiedlicher Statistiken, Datenbanken, überlassener Daten und Literatur führt zu der in Tabelle 2-1 aufgeführten Zusammenfassung relevanter Branchen in NRW. Die Bewertung erfolgte anhand der Kriterien Anzahl Betriebe, Abwasservolumen, emittierte Schmutzfracht und Spurenstoffemissionen.

**Tabelle 2-1 Identifizierung relevanter Branchen anhand verschiedener Bewertungskriterien**

Datenquellen und Legende:

a) Daten IT.NRW 2010, b) Daten IT.NRW 2009 - Direkt und Indirekteinleiter; c) Auswertung NIKLAS Datenbank, \*nur Direkteinleiter, \*\*nur Direkteinleiter und wenige Messwerte, X: keine Messwerte), d) Bergmann (2009) und LANUV (2011)

Bewertung: Anzahl der "+" als Maß für den Anteil, den diese Branche an der ermittelten Gesamtfracht für einen Parameter bzw. die Abwassermenge hat:

+++++ = 50 %, ++++= 25-49 %, +++=10-24 %, ++ = 5-9 %, += <5 %;

außer für Anzahl Betriebe, dort repräsentieren die Anzahl der + die relative Häufigkeit; und d) relative Konzentration im Abwasser von Indirekteinleitern

Branche	Bewertungsparameter					
	Anzahl Betriebe <sup>a)</sup>	Abwasser-menge <sup>b)</sup>	Fracht <sup>c)</sup> *		Spurenstoffe <sup>c)**</sup>	
			CSB	AOX	EDTA	PFT (PFOS, PFOA)
Chemie	+++	+++++	+++++	+++++	++++	++++
Papier	++	++	+++	+	+++++	+
Metall	+++++	+++	++	+	X	X bzw. (++++) <sup>d)</sup>
Lebensmittel	+++	+++	++	+	+	+
Textil	++	+	+	+	+	+++ bzw. (+) <sup>d)</sup>

Bei den gewählten Kriterien (dominiert die chemische Industrie. Wegen der enormen Bandbreite der Prozesse und Syntheseschritte sowie dem teilweisen Batchbetrieb (z.B. Pharmaindustrie) wurde auf eine detaillierte, stoffflussbezogene Analyse des Vermeidungs- und Verminderungspotentials dieses Industriezweigs verzichtet. Alternativ wurde für ausgewähltes Abwasser dieser Branche ein Verfahrensscreening durchgeführt um Behandlungsoptionen zu identifizieren (s. auch Kapitel 2.4).

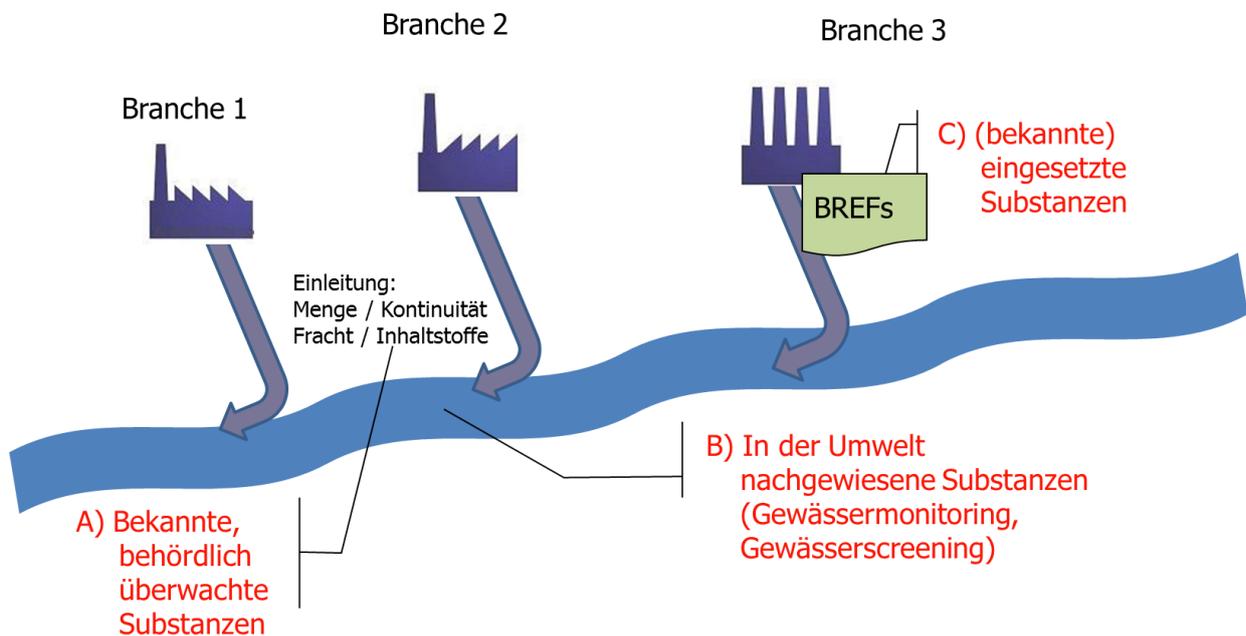
Als weitere relevante Branche ist die Papier- bzw. Zellstoffindustrie zu nennen, die als größter Direkteinleiter für EDTA und bezüglich der CSB-Fracht als zweitgrößte Branche identifiziert wurde. Die Bedeutung der Papierbranche im Hinblick auf die Produktionsabwassermenge wird durch die Auswertung der Wasserverbandsdaten (Ruhrverband und Wupperverband) über die Indirekteinleiter bestätigt. Im Gebiet des Ruhrverbandes war die Papierbranche die drittgrößte Branche. Eine vom ISA der RWTH Aachen durchgeführte Studie (Pinnekamp und Grömping, 2009) zeigte außerdem die Relevanz der Papierindustrie für die Einleitung von DTPA bzw. EDTA auch am Beispiel der Ruhr. Die Papierindustrie wurde daher als Bearbeitungsschwerpunktbranche ausgewählt.

Die Metallbranche stellt zahlenmäßig ebenfalls eine bedeutsame Branche dar. Im Gebiete des des Ruhrverbandes und des Wupperverbands stellt sie im Hinblick auf Anzahl der Betriebe und Einleitungswassermenge eine der größten Indirekteinleiter dar.

Zudem spielen die Lebensmittelindustrie als auch die Textilindustrie hinsichtlich Anzahl und emittierter CSB-Fracht eine gewisse Rolle. Jedoch ist ihr Beitrag in den jeweiligen Auswertekategorien vergleichsweise gering, so dass sie in der Projektbearbeitung zunächst nicht berücksichtigt wurden.

## 2.2 Identifikation relevanter Industriechemikalien

Bei der Ermittlung zu betrachtender Industriechemikalien im Spurenstoffbereich wurden zunächst relevante Stoffe und Stoffgruppen auf Grundlage vorhandener Literatur und Daten identifiziert, indem die Thematik aus verschiedenen Blickwinkeln betrachtet wurde, wie in Bild 2-3 illustriert.



**Bild 2-3 Ansatzpunkte zur Identifikation relevanter Stoffe in und aus Industriebetrieben**

Dabei werden über **Ansatz A** diejenigen Stoffe zusammengestellt, die einer behördlichen Überwachung bei der Abwasserbehandlung und Einleitung unterliegen. Dazu zählen auch solche Substanzen, deren Verwendung beschränkt wird oder für die aufgrund emittierter Mengen Berichtspflichten bestehen. Den in Betrieben eingesetzten Stoffen widmet sich **Ansatz C**, der anhand von Literatur diejenigen Stoffe untersucht, die in den Herstellungsprozessen der Beispielbranchen eingesetzt werden oder über Ausgangsmaterialien eingetragen werden. Die Betrachtung der tatsächlich im Gewässer vorkommenden bzw. nachgewiesenen Substanzen (**Ansatz B**) ist ein weiterer Anhaltspunkt in der Stoffidentifikation und Relevanzermittlung.

Die Daten aus der behördlichen Überwachung von Abwassereinleitungen, dem Gewässermonitoring und weiterer Screeninguntersuchungen stellen den Grundstock an Informationen über Emissionen und Immissionen dar. Diese werden ergänzt durch Angaben aus den BAT-Dokumenten (BREF) sowie Ergebnisse von Einzeluntersuchungen. Im Einzelnen wurden für die Chemikalienidentifikation und -eingrenzung die in Tabelle 2-2 aufgeführten Quellen ausgewertet.

**Tabelle 2-2 Zusammenstellung genutzter Informationsquellen bei der Ermittlung relevanter Industriechemikalien aus unterschiedlichen Blickwinkeln**

Ansatz A	Ansatz B	Ansatz C
Gesetze und Verordnung, Vereinbarungen	Information zu in Gewässern nachgewiesenen Industriechemikalien	Die Ermittlung eingesetzter Industriechemikalien in Betrieben erfolgte anhand
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wasserrahmenrichtlinie und Oberflächengewässerverordnung</li> <li>• Rheinstoffliste der IKSR</li> <li>• Anhänge zur Abwasserverordnung</li> <li>• Überwachungsergebnisse in den D-E-A Datenbanken</li> <li>• PRTR (Pollution Release and Transfer Register)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ergebnisse der Gewässerüberwachung</li> <li>• Alarmmonitoring</li> <li>• spezielle Screeningprogramme (Reine Ruhr, PFT Kampagne, Forschungsvorhaben ...)</li> <li>• Perspektive und Vorschläge der Gewässernutzer, insbesondere der Trinkwasserwerke</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Branchenspezifische BREF Dokumente</li> <li>• Datenbank ÖKOPRO</li> <li>• Auswertung von Fachliteratur (in diesem Fall fokussiert auf die Papierindustrie)</li> </ul>

Die Auswertung ergab, dass für einige der gesetzlich geregelten Substanzen auch die bereits über den Branchenansatz als relevant identifizierte Papierindustrie als Einleiter in Frage kommt, d.h. die Stoffe wurden in Prozess- und/oder Abwässern gefunden. Die Zusammenstellung identifizierte zudem Papierbranchen-spezifische Gruppen von Industriechemikalien, wie z.B. **Biozide** und **Komplexbildner**, zu denen eine Reihe wassergefährdender Stoffe zählen und welche beim Papierherstellungsprozess zum großen Teil ins Abwasser übergehen. Neben den funktionellen Additiven und Prozesschemikalien sind gerade in der Papierindustrie auch Substanzen aus den verwendeten Ausgangsmaterialien (Holz, Altpapier) von Bedeutung.

### 2.3 Handlungsoptionen zur Minderung und Elimination der Emissionen von Industriechemikalien aus Industriebetrieben

Mit dem Ziel, einen **Maßnahmenkatalog** zur Minderung und Elimination der Emission von Industriechemikalien für die ausgewählten relevanten Branchen und Industriechemikalien zu erarbeiten, wurde auf Grundlage relevanter Dokumente und Literatur (BREFs, Ergebnisse untersuchter Fallstudien etc.) eine Übersicht existierender Eliminations- bzw. Vermeidungsmöglichkeiten von Spurenstoffemissionen erstellt. Dabei wird zwischen ihrem Einsatz als nachgeschaltete Verfahren und prozessintegrierte Maßnahmen unterschieden.

Die Arbeiten im Projekt fokussieren dabei beispielhaft auf Maßnahmen zur Spurenstoffvermeidung und –elimination in der Papierbranche als einer der als relevant identifizierten Industriezweige (Kapitel 2.1). Bei der Betrachtung von Einzelstoffen werden die Stoffgruppen Biozide und insbesondere Komplexbildner sowie perfluorierte Tenside betrachtet. Diese sind für die Papierbranche bzw. die Metallbranche (s. Kapitel 2.1) relevant. Des Weiteren wird Bisphenol A mitbetrachtet, welches lt. Literatur gelegentlich im Abwasser der Papierindustrie

nachgewiesen wurde. Zudem wurde und wird weiterhin die Aufnahme von BPA in die Liste der prioritären Stoffe nach Wasserrahmenrichtlinie diskutiert (UBA, 2016).

### 2.3.1 Eignung von Verfahren zur Spurenstoffelimination in der Industrie

Im letzten Jahrzehnt wurden umfangreiche Untersuchungen zur Entfernung von Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser durchgeführt. Während die Eigenschaften von kommunalem Abwasser bei den einzelnen Kläranlagen vergleichsweise ähnlich sind, variiert die Zusammensetzung industrieller Abwässer verschiedener Branchen sehr stark.

Zudem wurden fortschrittliche oder neue Verfahren zur Elimination von Spurenstoffen häufig im Labor in kontrollierter Wassermatrix, Trinkwasser oder allenfalls Kläranlagenablauf erprobt. Ähnliche Untersuchungen mit industriellen Abwässern sind deutlich seltener.

Die Verringerung der Komplexbildner EDTA und DTPA in industriellen Abwässern (insbesondere der Papierindustrie) ist aber bereits seit langem thematisiert. Als geeignete Verfahren zur Minderung (meist sehr hoher Konzentrationen) haben sich dabei biologische Verfahren erwiesen, wenn entsprechend günstige Bedingungen eingestellt sind oder spezialisierte abbauende Bakterien eingesetzt werden (KALUZA et al., 1998; VAN GINKEL et al., 1999; METSÄRINNE et al., 2004; PERSSON, 2006).

Unter den AOP, also Abwasserreinigungsverfahren, die katalytische, photolytische bzw. photokatalytische Prozesse nutzen, um im Abwasser enthaltene Stoffe partiell oder vollständig zu oxidieren, sind viele geeignet, Komplexbildner und phenolische Verbindungen abzubauen (KORHONEN et al., 2000; LA TORRE et al., 2007; PIRKANNIEMI et al. 2007; TSAI ET et al., 2009).

Eine Verminderung chemisch stabiler Substanzen (Beispiel PFT) erfolgt am effektivsten mittels Adsorption (Aktivkohle oder Ionenaustauscher) oder dichter Membranen.

Tabelle 2-3 gibt einen Überblick über die Wirksamkeit verschiedener Verfahren für den Abbau einiger Industriechemikalien.

**Tabelle 2-3 Zusammenstellung der Eliminationsraten einiger Industriechemikalien in verschiedenen Behandlungsverfahren**

<sup>1)</sup>KHAN (2010) <sup>2)</sup>PANGLISCH & GIMBEL (2007) <sup>3)</sup>BERG (2002) , <sup>4)</sup>GALLENKEMPER (2005)  
<sup>5)</sup>SCHRÖDER, H. F. UND MEESTERS (2005) <sup>6)</sup>AGENSON ET AL. (2003) <sup>7)</sup>LEE (2008) <sup>8)</sup>YOON (2006)  
<sup>9)</sup>SCHMIDT (2006) <sup>10)</sup>PIRKANNIEMI et al. (2007), <sup>11)</sup>KORHONEN ET AL. (2000), <sup>12)</sup>METSÄRINNE, (2004),  
<sup>13)</sup>TSAI et al. (2009), <sup>14)</sup>FATH (2011), <sup>15)</sup>SCHRADER (2007), <sup>16)</sup>ALBERS (2011) <sup>17)</sup>VAN GINKEL (1999),

Verfahren	Substanz				
	EDTA	DTPA	BPA	PFOS	PFOA
Biologischer Abbau	30 – 80 % <sup>17)</sup>	< 1 % <sup>12)</sup>			
Photodegradation		80 - 90 % (>15 W/cm <sup>2</sup> ) <sup>12)</sup>			
Photooxidation mit TiO <sub>2</sub>			90-95 % <sup>13)</sup>		
Elektrochemisch				>90 % <sup>14)</sup>	

Verfahren	Substanz				
	EDTA	DTPA	BPA	PFOS	PFOA
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				< 10 % <sup>5)</sup>	
Ozon	90 % <sup>11)</sup> 60-90 % <sup>1)</sup>		42% <sup>15)</sup> > 90 % <sup>1)</sup>	< 10 % <sup>5)</sup>	
Fenton	> 90% <sup>10)</sup>				
Nanofiltration	> 99 % <sup>3)</sup>		50–99 % <sup>4,6)</sup>	97–99 % <sup>2)</sup>	96–98 % <sup>2)</sup>
Umkehrosmose	> 99 % <sup>3)</sup>			97–99 % <sup>2)</sup>	96–98 % <sup>2)</sup>
Pulveraktivkohle	< 25 % <sup>1)</sup>		50-90 % <sup>1)</sup>		
Kornaktivkohle	< 25 % <sup>1)</sup>		> 90 % <sup>1)</sup>	> 90 % <sup>9)</sup>	
Ionenaustauscher				95 % <sup>16)</sup>	

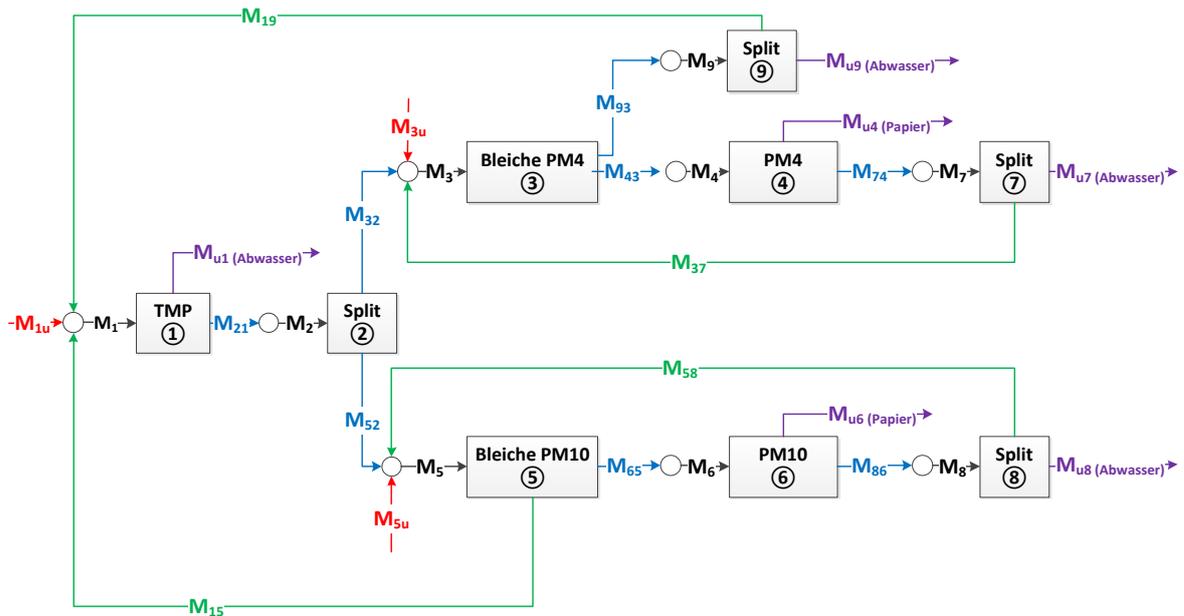
### 2.3.2 Emissionspotenzial und Stoffstromanalyse am Beispiel der Papierindustrie

Zur Abschätzung von potenziell mit dem Abwasser eingeleiteten Spurenstoffmengen und -frachten der papiererzeugenden Betriebe in NRW wurden zwei Ansätze verfolgt:

- Zusammenstellung bereits vorhandener Daten über Emissionswege und -mengen eingesetzter Industriechemikalien aus der Literatur
- Stoffstromanalysen für einzelne Spurenstoffe auf Basis von Fallbeispielen unter Abschätzung
  - der durchschnittlichen Einsatzmenge pro Tonne Produkt
  - des anteiligen Verbleibs der Industriechemikalie im Abwasser (behandelt und unbehandelt), in der Abluft, den Rejekten und dem Papier
  - der errechneten spezifischen Abwasserfrachten [g Chemikalie/m<sup>3</sup> Abwasser].

Angaben zu den genannten Punkten wurden aus Fallstudien und der Literatur zusammengetragen und so zu einer NRW- und Deutschlandweiten Emissionspotenzialabschätzung für die Papierbranche herangezogen.

Des Weiteren wurde beispielhaft für die Papierfabrik Norske Skog Walsum basierend auf Stoffstromanalysen zunächst das Emissionspotenzial des Betriebs hinsichtlich des Komplexbildners DTPA abgeschätzt. Das zu Grunde gelegte Fließbild ist in Bild 2-4 gezeigt. Ein Vergleich des berechneten DTPA-Emissionspotenzials mit Messwerten der Einleiterüberwachung aus der NIKLAS-Datenbank zeigte, dass zur Abbildung der tatsächlichen Ablaufwerte der Papierfabrik eine Modellkalibrierung mit realen Daten zwingend erforderlich ist.



**Bild 2-4 Ersatzfließbild Norske Skog (Walsum) für Stoffstromanalyse bzgl. DTPA**

Mit Hilfe des erarbeiteten Stoffstrommodells konnte aber die Leistungsfähigkeit unterschiedlicher Eliminations- bzw. Vermeidungsmaßnahmen qualitativ eingeschätzt werden. Hierzu wurde das Emissionsminderungspotenzial von PIUS- und nachgeschaltete Eliminations- bzw. Vermeidungsmaßnahmen basierend auf dem erstellten Stoffstrommodell berechnet, gegenübergestellt und bewertet.

Wie in Tabelle 2-4 zusammengestellt, liefern die untersuchten Kombinationen aus Stoffrückgewinnung und Abwasserbehandlung mit Oxidationsverfahren die besten Ergebnisse, mit Gesamtemissionsminderungen zwischen 88 % und 97 %.

**Tabelle 2-4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Abschätzung des Emissionsminderungspotenzials verschiedener Maßnahmen**

	max. Emissionspotenzial Rohabwasser	max. Emissionspotenzial behandeltes Abwasser	Gesamtemissionsminderung gegenüber Rohabwasser		Gesamtemissionsminderung gegenüber Rohabwasser unveränderter Prozess	
	[kg DTPA/t Papier]	[kg DTPA/t Papier]	[kg DTPA/t Papier]	[%]	[kg DTPA/t Papier]	[%]
keine Behandlung (unveränderter Prozess)	1,55	-	-	-	-	-
konventionelle biolog. Behandlung	1,55	0,5 - 0,7	0,85 - 1,05	54 - 68	0,85 - 1,05	<b>54 - 68</b>
AO-Verfahren	1,55	0,155	1,395	90	1,395	<b>90</b>
Ersatzstoff + konv. biolog. Behandlung	0,39	0,12 - 0,18	0,21 - 0,27	54 - 68	1,37 - 1,43	<b>88 - 92</b>

	max. Emissionspotenzial Rohabwasser	max. Emissionspotenzial behandeltes Abwasser	Gesamtemissionsminderung gegenüber Rohabwasser		Gesamtemissionsminderung gegenüber Rohabwasser unveränderter Prozess	
	[kg DTPA/t Papier]	[kg DTPA/t Papier]	[kg DTPA/t Papier]	[%]	[kg DTPA/t Papier]	[%]
Ersatzstoff + AO-Verfahren	0,39	0,039	0,351	90	1,511	97
PIUS-Maßnahme a)	1,04	-	-	-	0,51	33
PIUS-Maßnahme a) + konv. biolog. Behandlung	1,04	0,33 - 0,48	0,56 - 0,71	54 - 68	1,07 - 1,22	69 - 79
PIUS-Maßnahme a) + AO-Verfahren	1,04	0,104	0,936	90	1,446	93
PIUS-Maßnahme b)	0,85	-	-	-	0,7	45
PIUS-Maßnahme b) + konv. biolog. Behandlung	0,85	0,017 - 0,024	0,826 - 0,833	54 - 68	1,526 - 1,533	98 - 99
PIUS-Maßnahme b) + AO-Verfahren	0,85	0,005	0,845	90	1,545	99,7

Somit konnte zum einen ein grundsätzlicher Maßnahmenkatalog von Handlungsoptionen zur Vermeidung und Verminderung von Spurenstoffemissionen zusammengestellt werden. Zum anderen konnten mit Hilfe des gewählten Vorgehens sowohl Emissionspotenziale für größere Bereiche (NRW, Deutschland) als auch für den Einzelbetrieb abgeschätzt werden. Im Fall der detaillierten Betrachtung eines einzelnen Betriebs ist zudem die Einschätzung, Gegenüberstellung und Bewertung des Emissionsminderungspotenzials einzelner Maßnahmen möglich. Die zu diesem Zweck genutzten Stoffstromanalysen haben sich hierfür als gutes und nützliches Werkzeug erwiesen.

## 2.4 Verfahrensscreening

Neben der literaturbasierten Abschätzung des Minderungspotentials von Maßnahmen, wurden verschiedene Verfahren hinsichtlich ihrer Eliminationsleistung für Industriechemikalien getestet. Diese Behandlungsmethoden können sowohl als nachgeschaltete Lösungen zum Einsatz kommen als auch in prozessintegrierte Maßnahmen eingebunden werden (z.B. Behandlung von Teilströmen).

Während die theoretischen Arbeiten zur Stoffflussanalyse mit Beispielen aus Chemikalienverwendenden Branchen arbeiteten, versuchten diese Untersuchungen Lösungen für komplexe Abwässer aus Branchen der Herstellung von chemischen Produkten oder der Entsorgung aufzuzeigen, die für eine Stoffflussanalyse nicht geeignet sind.

### 2.4.1 Weitergehende Behandlung von Abwasser der chemisch-pharmazeutischen Industrie

Wie in Kapitel 2.1.2 dargestellt, ist die chemische Industrie (unter den Direkteinleitern) einer der Hauptemittenten für die in den Summenparametern chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) und adsorbierbares organisches Halogen (AOX) enthaltenen Stoffe. Hinter diesen Parametern verbirgt sich ein weites Spektrum an organischen Substanzen. In ersten Screening-Versuchen wurde daher bewusst die Breitbandwirkung diverser Behandlungsverfahren auf den Rückhalt der organischen Kohlenstoffverbindungen untersucht. Als Behandlungsoptionen für das biologisch vorbehandelte Abwasser wurden zwei physikalische Verfahren untersucht:

- Adsorption an granuliert Aktivkohle (Norit GAK 830W)
- Abtrennung mittels Nanofiltration (Dow Filmtech NF270)

Die biologische Vorbehandlung erfolgte gemeinsam mit unterschiedlichen Anteilen kommunalen Abwassers in einem Membranbioreaktor (MBR).

Zur Bewertung der Wirksamkeit wurden Summenparameter wie CSB und Gesamtkohlenstoff (TOC) herangezogen sowie die LC-OCD Spektren des Ausgangsabwassers und des behandelten Abwassers verglichen. Diese Methode trennt die organischen Substanzen nach ihrer molaren Masse, detektiert den organischen Kohlenstoff in den Verbindungen und kann so Substanzen wie Biopolymere, Huminstoffe und andere Stoffgruppen bestimmen.

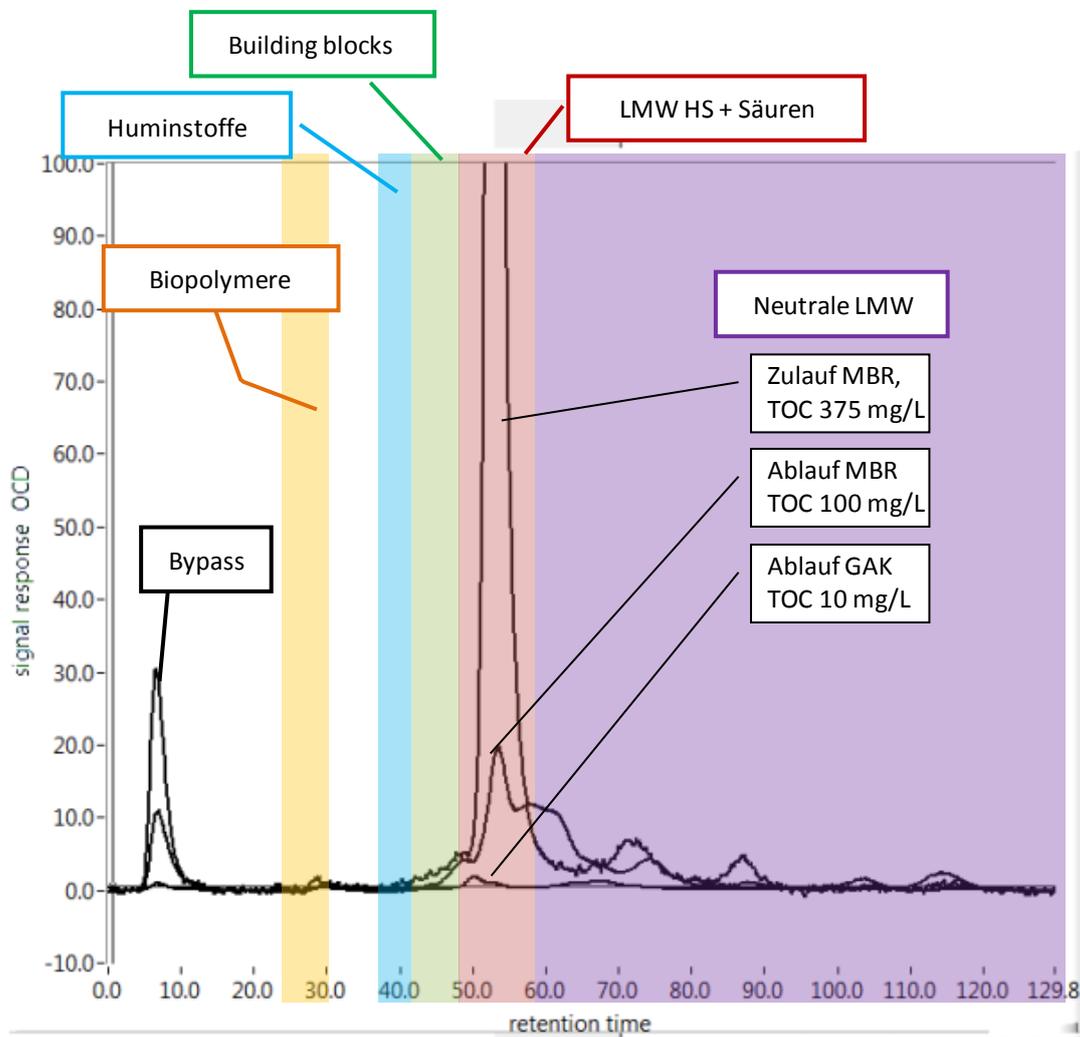
Die Sorptions- und Nanofiltrationsversuche erzielten in Laborexperimenten ähnliche Behandlungserfolge im Hinblick auf die Reduzierung des organischen Kohlenstoffs, gemessen als TOC (total organic carbon). Der TOC konnte auf Werte unter 1 mg/l gesenkt werden, was einem 95 %igen Rückhalt entspricht. In den Versuchen zur Adsorption an granuliert Aktivkohle, konnte diese Effizienz in kontinuierlichen Betrieb nur über begrenzte Zeit aufrechterhalten werden. Ein allmählicher Durchbruch höhermolekularer Huminstoffe begann bereits nach 60 Bettvolumina (BV). Insgesamt blieb die Sorptionsleistung mit 80 % TOC-Rückhalt auch nach 200 BV auf recht hohem Niveau.

Zudem wurde über einen Zeitraum von 12 Wochen eine GAK Säule an der Pilotanlage kontinuierlich betrieben. Es zeigte sich, dass bereits im biologischen Behandlungsschritt (MBR) die organische Fracht deutlich vermindert wird eine weitere Reduktion sämtlicher Kohlenstofffraktionen erfolgt in der GAK Säule, solange diese ihre Sättigung nicht erreicht hat (Bild 2-5). Aber auch in der späten Versuchsphase nach 960 Bettvolumina (bei dann 75 % Industrieabwasseranteil im Zulauf) ist eine zusätzliche Entfernung von TOC zu verzeichnen.

Während bei dem Säulenexperiment im Labor eine raschere/bessere Adsorption niedermolekularer Komponenten beobachtet wurde, was auf unterschiedliche Entfernungskinetiken für Substanzen hoher oder niedriger molarer Masse hinweist, konnte dieses Phänomen konnte allerdings in den Säulenexperimenten im kleinen Pilotmaßstab bei dynamischen Wechseln der Zulaufzusammensetzung nicht beobachtet werden. Obgleich erste

Anzeichen eines Säulendurchbruchs nach 100 BV zu verzeichnen sind, steigt der Gesamt TOC im Ablauf nur langsam an. Im Langzeitexperiment kann die Aktivkohle auch nach 1000 BV noch 50 % der organischen Fracht binden.

Die LC-OCD Charakterisierung des NF Permeat ergibt ähnliche Ergebnisse wie für die Adsorption an hohe Dosen GAK und zeigt eine gleichbleibend gute Breitbandwirkung für die Entfernung von organischen Kohlenstoffverbindungen aller Größenklassen.

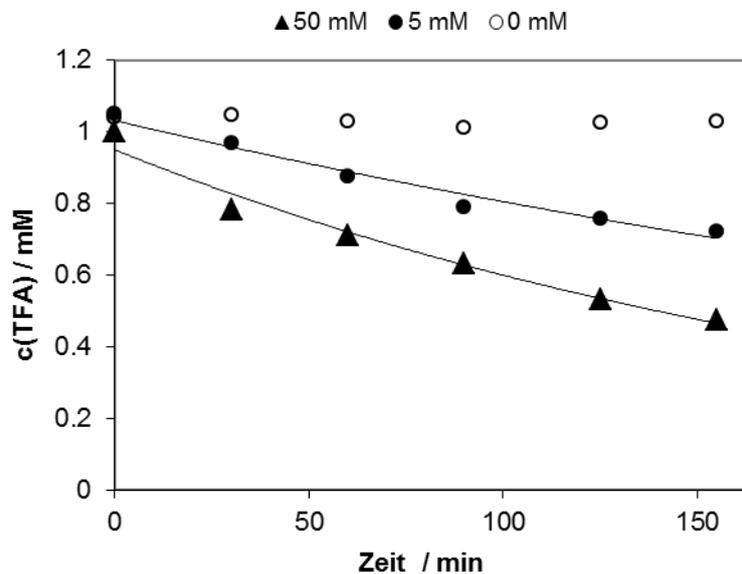


**Bild 2-5 LC-OCD Chromatogramm, Mischprobe Tag 13-17 (160-200 BV): Überlagerung von MBR- Zulauf, MBR Ablauf, Ablauf GAK Säule**

#### 2.4.2 Behandlung von PFT-haltigem Abwasser mittels Peroxodisulfatradikalen

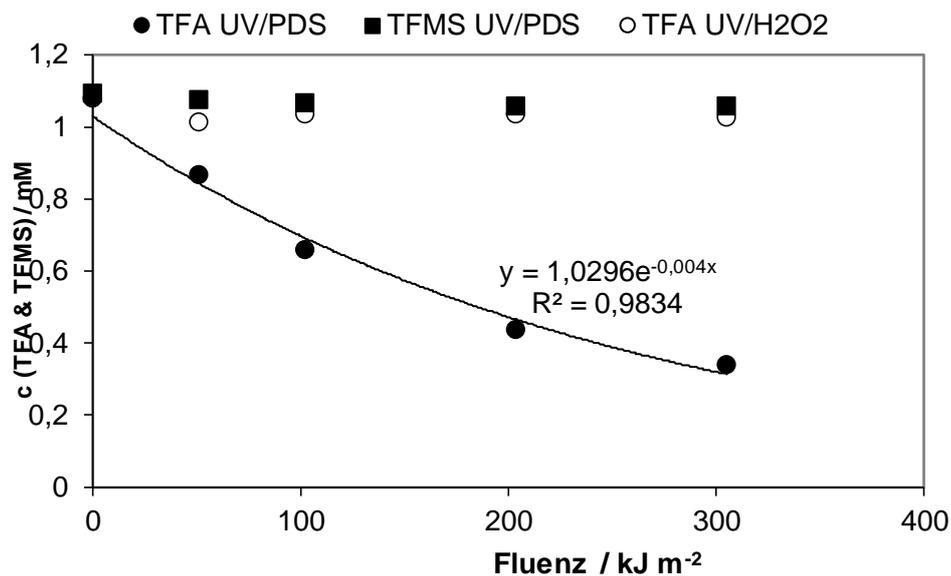
Von den in Kapitel 2.3 aufgeführten Verfahrensalternativen eignet sich für die großtechnische Anwendung zur Elimination von PFT aus dem Abwasser nach einer Abwasservorbehandlung vor allem die Sorption an Aktivkohle oder an Anionentauscherharz. Mit der erforderlichen Regenerierung/ Austausch des Filtermaterials und der Installation der Vorbehandlung steigen

die Betriebskosten. Als mögliche Alternative wurde daher die Oxidation mit Sulfatradikalen im Labormaßstab getestet. Dazu wurden Versuche sowohl in Reinstwasser als auch in Realmatrix (Abwasser einer Galvanik) durchgeführt. Dabei wurden Trifluoressigsäure (TFA) und Trifluormethansulfonsäure (TFMS) als Ersatzsubstanz für die perfluorierten Carbonsäuren bzw. perfluorierte Sulfonsäuren verwendet. Während sich perfluorierte Carbonsäuren mit diesem Prozess unter Fluor-Freisetzung abbauen lassen (Bild 2-6) ist dies für perfluorierte Sulfonsäuren nicht der Fall (Bild 2-7).



**Bild 2-6: Abbau von Trifluoressigsäure in Reinstwasser**

Initial pH 2-3,  $c_0(\text{TFA})$ : 1 mM, T: 25°C; a) Abbauprofil mit 0, 5 und 50 mM  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ; b) TFA Halbwertszeiten bei  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Konzentrationen von 5-50 mM



**Bild 2-7:** Abbau von Trifluoressigsäure (TFA) und Trifluormethansulfonsäure (TFMS) im UV-S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> und UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System, Initial pH = 1,7-3, c(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) = c(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 25 mM.

Der in der Literatur vielfach erwähnte oxidative Weg perfluorierte Carbonsäuren *via* SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> abzubauen ist in der Praxis aus unserer Sicht nicht umsetzbar. Die indirekte Photooxidation durch SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> ist zwar verglichen mit Abtrennverfahren, wie Membranfiltration, Ionenaustausch oder Aktivkohlefiltration ein einfaches Verfahren, allerdings mit einem enorm hohen Energieaufwand verbunden.

Als prozessbehindernd haben sich hohe Chloridionen-Konzentrationen erwiesen. Die schnelle Reaktion der SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> mit Chlorid führt im neutralen bis schwach sauren (pH 6) Bereich zu einem Abbau der Sulfatradikale und zu der Bildung von OH-Radikalen, die kaum zu einem Abbau von perfluorierten Tensiden führen. Dies macht das Verfahren in Gegenwart von typischen Chlorid-Konzentrationen im mM Bereich, wie auch in Galvanikabwässern üblich, unwirksam. Zudem wird das aufzubereitende Wasser bei dem ablaufenden Prozess stark angesäuert, was ein Re-Justieren des pH-Wertes erforderlich macht und damit zusätzliche Kosten und einen weiteren Einsatz von Chemikalien verursacht.

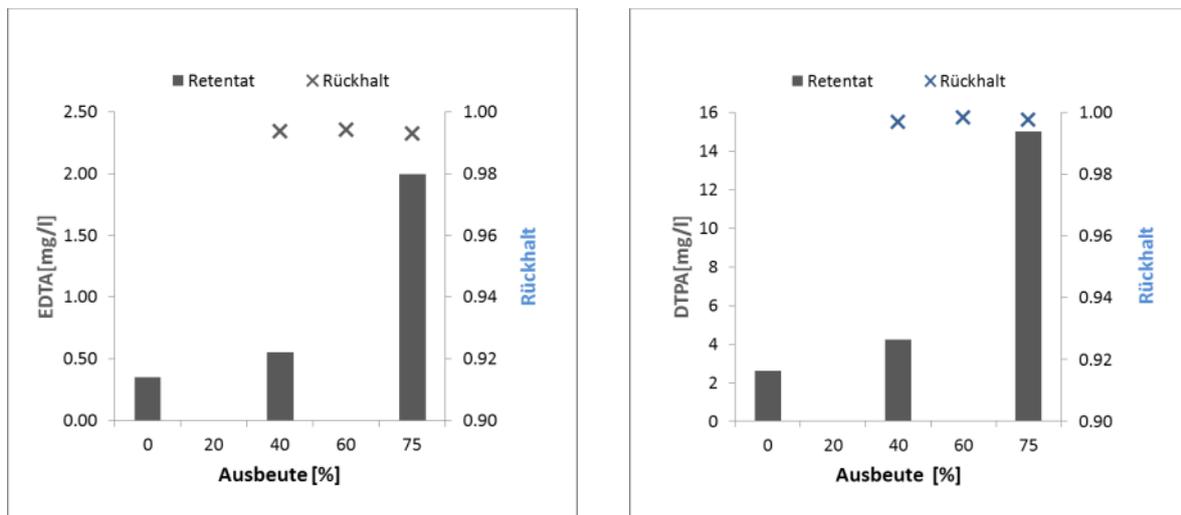
Der Abbau der vielfach in der Galvanik eingesetzten perfluorierten Sulfonsäuren ist mit diesem Verfahren weder in Reinstwasser noch in Galvanikabwasser möglich. Damit stellt die indirekte Oxidation durch SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> keine Alternative zu den konventionellen Aufbereitungsmethoden wie Aktivkohlefiltration, Ionenaustausch oder Membranfiltration dar.

### 2.4.3 Behandlung von Abwasser der Papierindustrie mittels Nanofiltration

Der Einsatz von Komplexbildnern in der Papierindustrie macht diese zu einem der Hauptemittenten von EDTA und DTPA in NRW. Die Überwachungsergebnisse (D-E-A Datenbank) zeigen Abwasserkonzentrationen bis zu 6 mg/l DTPA an der Einleitstelle. In

Ergänzung zu den Stoffstromanalysen in der Papierindustrie (Kapitel 2.3.2), die das Emissionsminderungspotenzial beim Einatz von u.a. "advanced oxidation processes" abschätzen, wurde im kleinen Labormaßstab die Eliminationsleistung der Nanofiltration ermittelt. Dazu wurde in Kurzzeit-Laborexperimenten der Rückhalt der Komplexbildner aus Prozessabwasser der Papierfabrik Stora Enso Kabel und dem Gesamtablauf der Kläranlage untersucht.

Die Versuche zeigten, dass mit einer Gesamtelimination von > 99 % ein weitgehender Rückhalt der Komplexbildner EDTA und DTPA aus dem Prozessabwasser bzw. dem Kläranlagenablauf erreicht werden kann (Bild 2-8). Bei den hier gefahrenen Ausbeuten (75 %) wurden die Substanzen im Retentat um den Faktor 5 bis 7 aufkonzentriert und betragen 2 mg/l EDTA bzw. 15 mg/l DTPA. Das Permeat ist farblos und wäre damit ohne weitere Behandlungsschritte im Papierherstellungsprozess einsetzbar.



**Bild 2-8** Konzentration und Rückhalt von EDTA (links) und DTPA (rechts) während der Nanofiltration in Abhängigkeit von der Ausbeute (filtriertes Volumen: eingesetztes Feedvolumen); Mittelwerte aus 2 Versuchen

Für die Behandlung des Retentats sind verschiedene Verfahren, wie sie in Kapitel 2.3 erarbeitet wurden, denkbar. Möglichkeiten zur Behandlung des Konzentrats in der Biologie wären zu prüfen, wobei sich die hohe Konzentration an Komplexbildnern als vorteilhaft für die gezielte Förderung spezialisierter Mikroorganismen erweisen könnte, wie es in einem Forschungsprojekt gezeigt werden konnte (PERSSON, 2006).

Die chemisch-physikalische Vorbehandlung des Retentats mittels Fällung mit Kalkmilch vor Einleitung in die biologische Abwasserbehandlung wurde von MÖHRING et al. (2003) im Pilotmaßstab untersucht. Die damit einhergehende pH-Wert-Erhöhung bei gleichzeitiger CSB-Frachtminderung bietet ebenfalls Ansatzpunkte für einen verbesserten biologischen Abbau von EDTA. Die gezielte Behandlung eines reduzierten aber konzentrierten Retentatstroms mit oxidativen Verfahren kann ebenfalls Vorteile gegenüber einer Gesamtstrombehandlung bieten,

wie sie in einer Machbarkeitsstudie geplant wurde (PINNEKMP & GRÖMPING, 2009). Nachteilig für die Effizienz einer Ozonierung könnten sich allerdings die erhöhten TOC-Werte auswirken.

## 2.5 Erweiterung der Datenbasis und -darstellung

Um die im Projekt gesammelten Informationen zu Betrieben und ihren Einleitungen anschaulicher darzustellen, wurden sie in einem WebGIS visualisiert und für Auswerteroutinen aufbereitet. Dazu wurde das vom Wupperverband konzipierte und betriebene WebGIS für wasserwirtschaftliche Fragestellungen (FlussGebietsGeoinformationsSystem – FluGGS) genutzt.

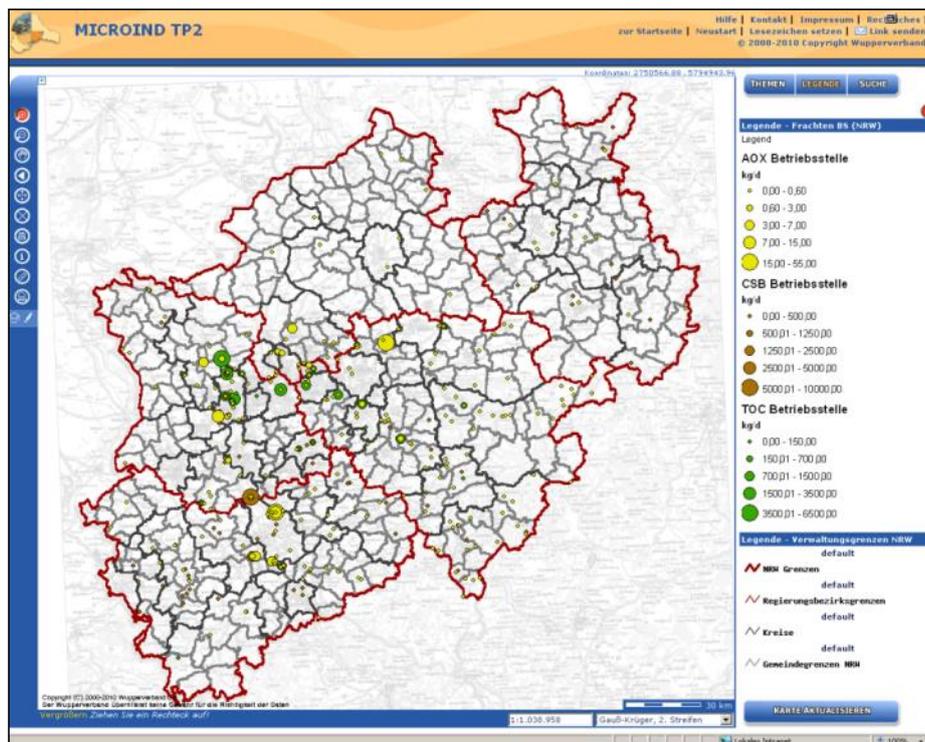
Im FluGGS wurde eine neue Anwendung erstellt, die die Ergebnisse des MIKROIND Projektes zusammen mit anderen Basisdaten darstellt. Diese und die darin enthaltenen Dienste sind über das Internet unter <http://fluggs.wupperverband.de/microind> (Passwort geschützt!) erreichbar. Es können weitere OGC-konforme Kartendienste, wie sie beispielsweise das Land NRW bereitstellt, initial eingebunden oder dynamisch eingeladen werden. Alle die für diese FluGGS-Anwendung neu erstellten Geodienste können als OGC-konformer WMS- oder WFS-Dienst bereitgestellt werden und sind damit auch in landeseigenen GIS- (z.B. ArcGIS) oder WebGIS-Clients (z.B. ELWAS) nutzbar.

Bei der Darstellung der Ergebnisse wurden folgende Ziele verfolgt:

- Gesamtübersicht und differenzierte Ansicht aller direkteinleitenden Betriebe,
- Gesamtübersicht und differenzierte Ansicht aller Direkteinleitungsstellen,
- Gesamtübersicht und differenzierte Ansicht von eingeleiteten Frachten nach Betrieb und nach Messstelle.
- Aufschlüsselung der Indirekteinleiterstruktur kommunaler Kläranlagen

Für jede Datenquelle wurde ein Kartendienst erzeugt, der jeweils über sinnvolle Gruppierungen verfügt, um eine differenzierten Ansicht des Themas zu ermöglichen.

Beispielhaft ist die Darstellung eingeleiteter Frachten in Bild 2-9 illustriert. Messereignisse zu den Messstellen liegen als unvollständige Jahresganglinie aus den Jahren 2007 bis 2010 vor. In diesem Projektteil ist eine Darstellung der aggregierten Messwerte vorgenommen worden. Aus den Messwerten wurden für jede Messstelle Mittelwerte der vorhandenen Messungen errechnet, die als Darstellungsgrundlage dienen. Der Kartendienst beinhaltet unterschiedliche Substanzen, für die jeweils ein Layer erstellt wurde. Die Größe der dargestellten Punkte korreliert mit den gemessenen Frachten an der Messstelle (im Dienst Frachten MS).



**Bild 2-9 Messergebnisse (AOX, CSB und TOC) auf der Betriebsstelle dargestellt**

Der Dienst Frachten BS (NRW) stellt die gemessenen Frachten an den Betriebsstellen dar. Dies vereinfacht einen Vergleich zwischen Betriebsemissionen. Die Layer in diesem Dienst können für komplexe Abfragen verwendet werden. Bild 2-9 zeigt beispielsweise eine Abfrage in der alle Betriebsstellen ausgewählt werden, deren AOX Emission größer als 0,04 kg/d und deren TOC Emission kleiner als 25 kg/d liegt.

### 3 Ausblick

In Schlussfolgerung aus den vorstehenden Ergebnissen und Feststellungen wäre es, eine **verbesserte Kenntnis über spurenstoffrelevante Industriechemikalien und -betriebe** anzustreben. Dazu könnten nachfolgende Maßnahmen auf mittlere Sicht beitragen,

- Ausweitung der Datenbanken für Direkt- bzw. Indirekteinleiter zu einem Einleiterkataster, indem Informationen und Ergebnisse gezielter Messkampagnen ergänzt und diese zentral und betriebsgebunden (für die Behörden) verfügbar gemacht werden
- Ergänzung der Auswertepattform ELWAS um diese Auswertung
- Nutzung der Kenntnisse und Angaben aus den Genehmigungsanträgen und –bescheiden betreffend der Verwendung von Chemikalien zur Erstellung eines solchen Systems
- ergänzende (Selbst)Überwachung von organischen Spurenstoffe zur Stärkung der Betreiberpflicht zur Kenntnis über eingesetzte Stoffe und Stoffgruppen
- Einrichtung zusätzlicher Messstellen im Gewässer.

Für die von den Indirekteinleitern emittierte Fracht ergeben sich die Möglichkeiten einer Mitbehandlung bei Aufrüstung der Kläranlage im Rahmen einer Ertüchtigung zur Entfernung von Mikroverunreinigungen (in erster Linie zur Entfernung von Arzneimittelrückständen). Diese Aufrüstung könnte als zusätzlicher „Polizeifilter“ fungieren, aber keineswegs im Sinne eines Ersatzes für Maßnahmen im Betrieb selbst.

Gewässermonitoring und Trinkwasserüberwachung haben sich in den vergangenen Jahrzehnten in NRW als gängige und wirkungsvolle Werkzeuge zur Detektion von Spurenstoffen etabliert. Neben den konkret gesetzlich vorgegebenen Substanzen, werden in Screeninguntersuchungen auch immer wieder weitere Stoffe nachgewiesen und identifiziert. Die Ermittlung von Verursachern und potentiellen Einleitern erfolgt dann sozusagen rückwärtsgerichtet und teils mit erheblichen Aufwand. So können Konzentrationspeaks im Gewässer häufig auf nicht bestimmungsgemäßen Betrieb oder Störfälle in der Industrie oder Havarien auf dem Gewässer zurückgeführt werden (LANUV, 2008). Ohne weitere Untersuchungen der Spurenstoffe in Abwassereinleitungen werden sich die Datenlücken nicht schließen lassen. Für die Ermittlung von EDTA- und PFT-Einleitern wurden gezielte Messkampagnen in den vergangenen Jahren erfolgreich durchgeführt und in der Folge Minderungsmaßnahmen in den Betrieben erarbeitet (MKULNV, 2010, EKRR, 2012). Ein derartiges Vorgehen ist sicherlich nicht für jede Industriechemikalie umsetzbar, aber für häufig nachgewiesene denkbar. Wenn Substanzkonzentrationen im Gewässer- oder Kläranlagenablauf mittels Modellierungen und Abschätzungen auf einen deutlichen Einfluss industrieller (indirekt)Einleiter schließen lassen, wie zuletzt für TMDD an der Ruhr demonstriert (WILL et al., 2013) – sind nach Ermittlung des Verursachers spezifische betriebsinterne Maßnahmen zu erwägen.

Um zukünftige Risiken und Einleitungen vorsorgend zu vermindern, ist zudem eine detaillierte Kenntnis und Darstellung der an Kläranlagen angeschlossenen Indirekteinleiterstruktur erforderlich. Während für die Fracht von Arzneimittelrückständen die angeschlossene Einwohnerzahl und etwaige Hotspots wie Kliniken und Pflegeeinrichtungen bedeutend sind, liefert die Einleiterstruktur interessante Anhaltspunkte dafür, welcher Eintrag von Industriechemikalien aus Betrieben zu erwarten ist.

## 4 Literaturverzeichnis

- BERGMANN, S (2009) Gesamtüberblick über die PFC- Untersuchungen in NRW. Beitrag zum BMU/UBA/MUNLV NRW – Fachgespräch: Perfluorierte organische Verbindungen (PFC), 19. Juni 2009, Berlin
- EKRR (2012) Vom Programm „Reine Ruhr“ zur Strategie einer nachhaltigen Verbesserung der Gewässer- und Trinkwasserqualität in Nordrhein-Westfalen. Bericht der Expertenkommission Programm „Reine Ruhr“ und Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz
- FRICKE, M., LAHL, U. (2005): Risikobewertung von Perfluortensiden als Beitrag zur aktuellen Diskussion zum REACH-Dossier der EU-Kommission. In: Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie. Jahrgang 17, Vol. 1, S. 36-49.
- IT.NRW (2009) Nichtöffentliche Wasserversorgung und nichtöffentliche Abwasserbeseitigung in Nordrhein-Westfalen 2007 Statistische Berichte, Bestell-Nr. Q123 2007 51 (Kennziffer Q I – 3j/07)
- IT.NRW (2010) Bergbau und Verarbeitendes Gewerbe: Betriebe, Beschäftigte und Umsatz nach Wirtschaftszweigen und Beschäftigten-größenklassen - Land - Stichtag/Jahr (ab 2008) Verarbeitendes Gewerbe - Jahre ab 2008 mit WZ 2008
- KALUZA, U., P. KLINGELHÖFER & K. TAEGER (1998) Microbial degradation of EDTA in an industrial wastewater treatment plant Wat. Res. Vol. 32, No. 9, pp. 2843±2845, 1998
- KORHONEN, S. M., METSARINNE, S. E., TUHKANEN, T. A. (2000) Removal of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) from pulp mill effluents by ozonation. Ozone: Science & Engineering, 22(3): S. 279-286.
- LANUV (2008) Außergewöhnliche Belastungen des nordrheinwestfälischen Rheinabschnittes. Ergebnisse der zeitnahen Gewässerüberwachung 2008, LANUV-Fachbericht 13
- LANUV (2011) Verbreitung von PFT in der Umwelt. Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse – Maßnahmen, LANUV-Fachbericht 34, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, Recklinghausen 2011
- LATORRE A, A MALMQVIST, S LACORTE, T WELANDER, D BARCELO (2007) Evaluation of the treatment efficiencies of paper mill whitewaters in terms of organic composition and toxicity, Environmental Pollution 147 (2007) 648-655
- METSÄRINNE, S, PÄIVI RANTANEN, REIJO AKSELA, TUULA TUHKANEN (2004) Biological and photochemical degradation rates of diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) in the presence and absence of Fe(III) Chemosphere 55 (2004) 379–388
- MKULNV (2010) Strategischer Ansatz zur Reduktion von Spurenstoffen in der aquatischen Umwelt – Projekt „Reine Ruhr“, Vortrag von V. Mertsch auf dem BWK-Bundeskongress 23. bis 25.09.2010 in Duisburg
- MÖHRING, KARSTEN; RUF, GERMAN; SCHIRM, ROLAND; SPÄTH, HARALD; WELT, THOMAS (2003): Errichtung und Betrieb einer erweiterten Abwasserbehandlungsanlage mit Nanofiltration und anschließender Konzentratbehandlung. Abschlussbericht 20043; Programm des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Wasserwirtschaft;
- PERSSON, A. (2006) Biored - Multi-Stage Biological Reduction of EDTA in Pulp Industries; Life project demonstrated at Nordic Paper Seffle AB in Sweden; contract no. LIFE04 ENV/SE/000765; layman summary

PINNEKAMP, J., GRÖMPING, M. (2009): Machbarkeitsstudie zur Elimination von Komplexbildnern aus dem Abwasser der StoraEnso (Werk Hagen)

PIRKANNIEMI, K., METSÄRINNE, S., SILLANPÄÄ, M. (2007) Degradation of EDTA and novel complexing agents in pulp and paper mill process and waste waters by Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2): S. 556-561.

TSAI, W.-T., LEE, M.-K., SU, T.-Y., CHANG, Y.-M. (2009) Photodegradation of bisphenol-A in a batch TiO<sub>2</sub> suspension reactor. *Journal of Hazardous Materials* 168: S. 269-175.

UBA (2016) REACH Informationsportal des Umweltbundesamtes <http://www.reach-info.de/bisphenol-a.htm>

VAN GINKEL, CORNELIS G., JANNE VIRTAPOHJA, JAN A.G. STEYAERT, AND RAIMO ALÉN (1999) Treatment of EDTA-containing pulp and paper mill wastewaters in activated sludge plants, *Tappi Journal*

WILL, J., HÖGEL, CH., KLOPP, R. (2013) Vorkommen und Herkunft der Industriechemikalien Benzotriazol und TMDD im Oberflächenwasser und kommunalem Abwasser – Beispiel Ruhr. *KA Korrespondenz Abwasser-* 2013(60) Nr. 8