

Schlussbericht

zum Forschungsvorhaben

„Analyse der Eliminations- / Vermeidungsmöglichkeiten 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. Pinnekamp
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

Projektleiter		Prof. Dr.-Ing. Matthias Wessling Prof. Dr.-Ing. Thomas Melin (AVT)
Partner		Bearbeiter
	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 Leib- niz 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

Inhaltsverzeichnis.....	II
Verzeichnis der Bilder.....	VII
Verzeichnis der Tabellen.....	XIII
Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole.....	XVI
Autorenverzeichnis.....	XVIII
1 Einleitung.....	1
1.1 Veranlassung.....	1
1.2 Projektstruktur.....	1
1.3 Vorgehensweise.....	3
2 Identifikation von spurenstoffrelevanten Industriebetrieben und Industriechemikalien (AP1 und AP2).....	6
2.1 Relevante Branchen und Betriebe (Branchenansatz).....	7
2.1.1 Branchenstruktur NRW.....	8
2.1.2 Datenbankauswertung NIKLAS-IGL und INKA.....	12
2.1.2.1 Direkteinleiter.....	13
2.1.2.2 Indirekteinleiter.....	19
2.1.2.3 Diskussion D-E-A Datenbankenauswertung.....	21
2.1.3 Ergänzende Auswertung Wasserverbandsdaten.....	23
2.1.4 Ergänzende Auswertung von Angaben der Industrieverbände.....	31
2.1.5 Erkenntnisse und Implikationen für die Projektbearbeitung.....	33
2.2 Identifikation relevanter Industriechemikalien und spurenstoffrelevanter Produktionsrückstände.....	35
2.2.1 Relevante Substanzen – Blickwinkel: gesetzliche Regulierung und Vereinbarungen (Ansatz A).....	36
2.2.1.1 Wasserrahmenrichtlinie und Richtlinie über Umweltqualitätsnormen; Oberflächengewässerverordnung (Stand Juli 2011).....	36
2.2.1.2 Rheinstoffliste.....	37
2.2.1.3 Abwasserverordnung.....	38

2.2.1.4	Schadstofffreisetzungs- und –verbringungsregister (Pollution Release and Transfer Register – PRTR).....	41
2.2.2	Relevante Substanzen – Blickwinkel „Nachweis im Gewässer“ (Ansatz B).....	43
2.2.3	Relevante Substanzen – Blickwinkel „in der Papierindustrie eingesetzte Industriechemikalien“ (Ansatz C).....	51
2.2.3.1	Auswertung des BREF-Dokuments für die Zellstoff- und Papierindustrie ..	51
2.2.3.2	Auswertung der Datenbank ÖKOPRO für die Papierbranche.....	55
2.2.3.3	Nachweis von Industriechemikalien in Prozess- und Betriebsabwässern der Papierindustrie	60
2.2.4	REACH	63
2.2.5	Erkenntnisse und Implikationen für die Projektbearbeitung.....	66
3	Handlungsoptionen zur Minderung und Eliminationen der Emissionen von Industriechemikalien aus Industriebetrieben (AP 3)	69
3.1	Geeignete Verfahren und Maßnahmen zur Spurenstoffelimination	69
3.1.1	Biologische Verfahren	70
3.1.2	Oxidationsverfahren	72
3.1.3	Adsorptive Verfahren.....	77
3.1.4	Membranverfahren	81
3.1.5	Prozessintegrierte Maßnahmen.....	84
3.1.5.1	Zusammenstellung von prozessintegrierten Maßnahmen zur Elimination von (Spuren)-Stoffen in der Papierindustrie.....	85
3.1.6	Ersatzstoffe	91
3.2	Emissions- und Emissionsminderungspotenzialen der Papierindustrie für relevante Industriechemikalien	93
3.2.1	Charakterisierung der Papierindustrie.....	93
3.2.2	Vorgehen.....	94
3.2.3	Abschätzung von Emissionspotenzialen für Spurenstoffe aus der Papierindustrie in NRW	95
3.2.4	Stoffstromanalysen auf Basis von Fallstudien in der Papierindustrie	101
3.2.4.1	Abschätzung des Emissionspotenzials des Komplexbildners DTPA (Ist-Zustand) am Beispiel der Papierfabrik Norske Skog, Walsum.....	102

3.2.4.2	Abschätzung des Minderungspotenzials von Vermeidungs- und Eliminationsmaßnahmen bezüglich DTPA auf Basis von Stoffflussanalysen am Beispiel der Papierfabrik Norske Skog, Walsum ..	105
3.2.4.3	Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse der Stoffflussanalysen	110
3.3	Zusammenfassung	113
4	Verfahrensscreening (AP4)	115
4.1	Behandlung von Abwasser der chemisch-pharmazeutischen Industrie	115
4.1.1	Versuchsdurchführung (Material und Methoden)	115
4.1.1.1	MBR Pilotanlage	115
4.1.1.2	Nachbehandlung des MBR Ablaufs.....	116
4.1.1.3	Adsorption an granuliert (Korn) Aktivkohle (GAK) (Labormaßstab).....	117
4.1.1.4	Nanofiltration.....	118
4.1.1.5	Adsorption an granuliert (Korn) Aktivkohle (GAK) - Pilotmaßstab	119
4.1.1.6	Analytik	119
4.1.2	Ergebnisse	121
4.1.2.1	Biologische Stufe - Abbau von Kohlenstoff und Stickstoff im MBR	121
4.1.2.2	Abbauleistung des MBR während der GAK Adsorptionsexperimente im Pilotmaßstab	123
4.1.2.3	Adsorption an GAK	125
4.1.2.4	Nanofiltration	135
4.1.3	Schlussbemerkung	136
4.2	Einsatz von Sulfatradikalen zur Entfernung von perfluorierten Tensiden (PFT) ...	137
4.2.1	Umweltrelevanz und Eigenschaften von perfluorierten Tensiden.....	137
4.2.2	Fazit und Ableitung der Untersuchungsfragestellung.....	141
4.2.3	Material und Methoden	142
4.2.3.1	Erzeugung der Sulfatradikale	142
4.2.3.2	Bestimmung der kinetischen Konstanten	143
4.2.3.3	Versuchswasser.....	144
4.2.3.4	Analytik	145
4.2.4	Ergebnisdarstellung.....	145

4.2.4.1	Bestimmung der kinetischen Konstanten	145
4.2.4.2	Einsatz von Modellsubstanzen	145
4.2.4.3	Oxidativer Abbau von perfluorierten Carbonsäuren.....	146
4.2.4.4	Postulierter Abbauweg von perfluorierten Carbonsäuren	147
4.2.4.5	Oxidativer Abbau von perfluorierten Sulfonsäuren	150
4.2.4.6	Oxidativer Abbau von perfluorierten Carbonsäuren in Galvanikabwässern.....	150
4.2.5	Schlussfolgerung.....	151
4.3	Behandlung von Abwasser der Papierindustrie mittels Nanofiltration	153
4.3.1	Material und Methoden	153
4.3.1.1	Abwasser	153
4.3.1.2	Nanofiltration.....	155
4.3.1.3	Analytik	156
4.3.2	Ergebnisse	157
4.3.3	Ausblick.....	159
5	Visualisierung von Einleiterinformation in einem Geoinformationssystem (AP 5)	161
6	Zusammenfassung und Fazit	169
6.1	Identifizierung relevanter Betriebe.....	169
6.2	Identifizierung relevanter Industriechemikalien.....	170
6.3	Handlungsoptionen im Betrieb	172
6.4	Verfahrensscreening.....	173
6.4.1	Weitergehende Behandlung von Abwasser der chemisch-pharmazeutischen Industrie	173
6.4.2	Entfernung von Komplexbildnern aus Abwässern der Papierindustrie	174
6.4.3	Behandlung PFT-haltiger Abwässer aus der Galvanik oder chemisch- physikalische Abfallbehandlung:.....	174
6.5	Integrierte Darstellung von Einleiterstrukturen und Stoffeinleitungen mittels eines Web-GIS (AP 5)	174
7	Literaturverzeichnis.....	176
8	Anhang	187

8.1	Anhang Arbeitspaket 2.....	187
8.2	Anhang Arbeitspakete 3.....	195
8.3	Anhang Arbeitspaket 4.....	200
8.3.1	Material und Methoden.....	200
8.3.1.1	Datasheet Norit GAC 830 W	200
8.3.1.2	Filmtec NF270 Membranspezifikation	201
8.3.1.3	Analyseverfahren des LC-OCD (DOC Labor Huber)	203
8.3.2	Anhang zum Ergebnisteil.....	205
8.3.2.1	Behandlung von Abwasser der chemisch-pharmazeutischen Industrie ...	205

Verzeichnis der Bilder

Bild 1-1	Projektstruktur MIKROIND, Arbeitspakete und inhaltliche Schwerpunkte und Ziele.....	2
Bild 1-2	Schema Vorgehensweise im Teilprojekt EA2.....	5
Bild 2-1	Verarbeitendes Gewerbe in NRW 2008 nach Wirtschaftszweigen (Auswahl), Betrieben und Betriebsgrößenklassen (Daten: IT.NRW, 2010)	9
Bild 2-2	Anteil an Direkt- und Indirekteinleitung in verschiedenen Wirtschaftszweigen in NRW, (Daten: IT.NRW 2009), Gesamtabwasser (Kühl- und Produktionswasser) (links) sowie Anteil des Kühlwassers an Gesamtabwasser (rechts).....	11
Bild 2-3	Anteil unterschiedlicher Branchen an Produktionsabwasser-einleitungen (direkt und indirekt) in NRW (Daten IT.NRW 2009).....	12
Bild 2-4	Schematische Darstellung von Abwasserströmen eines Betriebs anhand der Nomenklatur der D-E-A Datenbank NIKLAS-IGL, wobei AFS: Anfallstelle, MS: Messtelle, ABA: Abwasserbehandlungsanlage und ELS: Einleitestelle ins Gewässer	13
Bild 2-5	Anteil einzelner Branchen an der Gesamtfracht von Gesamtkohlenstoff (TOC) (Anzahl beprobter Einleitestellen in Klammern).....	16
Bild 2-6	Anteil einzelner Branchen an der Gesamtfracht des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) (Anzahl beprobter Einleitestellen in Klammern)	17
Bild 2-7	Anteil einzelner Branchen an der Gesamtfracht von Adsorbierbare organischen Halogenverbindungen (AOX) (Anzahl beprobter Einleitestellen in Klammern)	17
Bild 2-8	Anteil einzelner Branchen an der Gesamtfracht verschiedener organischer Komplexbildner (Anzahl beprobter Einleitestellen in Klammern).....	18
Bild 2-9	Anteil einzelner Branchen an der Gesamtfracht für PFOA und PFOS (Anzahl beprobter Einleitestellen in Klammern)	19
Bild 2-10	Verteilung / Klassifizierung der Anfallstellen in indirekteinleitenden Betrieben nach Branchen (oben gesamt, unten: andere),.....	20
Bild 2-11	GIS Darstellung von Direkteinleitern (links, Daten aus NIKLAS-IGL) und Indirekteinleitern (rechts, Daten aus INKA) in NRW	22

Bild 2-12	Branchenstruktur nach Jahresabwassermengen (Wupperverband).....	23
Bild 2-13	Branchenstruktur nach Summen Jahresabwassermengen (Ruhrverband 2008 und 2009)	24
Bild 2-14	Branchenstruktur nach Anzahl Betriebe in versch. Größenklassen (WV).....	25
Bild 2-15	Anzahl Betriebe verschiedener Größenklassen in Branchen (RV 2009)	26
Bild 2-16	Summenkurve Jahresabwassermenge Einzelbetriebe (WV).....	28
Bild 2-17	Summenkurve Jahresabwassermenge Verbandsgebiet (WV)	29
Bild 2-18	Branchenstruktur obere 10% der Betriebe bzgl. Jahreswassermenge Einzelbetrieb (WV).....	29
Bild 2-19	Branchenstruktur für Betriebe, die 50 % der Jahresabwassermenge einleiten	30
Bild 2-20	Ansatzpunkte zur Identifikation relevanter Stoffe in und aus Industriebetrieben.....	35
Bild 2-21	Verfahrensfließbild mit In- und Output von Wasser-, Abwasser- und Chemikalien für die Altpapieraufbereitung auf Basis des BREF- Dokuments für die Zellstoff- und Papierindustrie.....	52
Bild 2-22	Verfahrensfließbild mit In- und Output von Wasser-, Abwasser- und Chemikalien für die Papierherstellung auf Basis des BREF-Dokuments für die Zellstoff- und Papierindustrie	53
Bild 2-23	Anhand BVT-Merkblatt Zellstoff- und Papierindustrie identifizierte Industriechemikalien mit Zuordnung zu den 5 Verfahren	54
Bild 2-24	Auszug aus Adhesives & Sealants, Sonderheft 2010: Marktüberblick	65
Bild 3-1	Art von Behandlungsverfahren (nach Weigert 2008) mit Herausstellung der im Projekt (AP4) untersuchten Verfahren.....	70
Bild 3-2	Konzepte für die biologische Abwasserbehandlung für verschiedene Papiersorten und organische Frachten (aus EC, 2013: BREF-PP, Kapitel 2.7).....	71
Bild 3-3:	Freundlich-Konstanten und –Exponenten für verschiedene PFT in Reinwasser und für sehr geringe Gleichgewichtsbeladungen (Filtrisorb F400) (aus YONG, 2007); in Klammern Anzahl der C-Atome in der Bindung	80
Bild 3-4:	Elimination von PFOS und PFOA in Reinwasser und bei verschiedenen Korngrößen der Aktivkohle (Filtrisorb F400) (aus YONG, 2007).....	81

Bild 3-5	Einordnung der Membranverfahren hinsichtlich Betriebsdruck und Trenngrenzen (MELIN, 2004)	82
Bild 3-6	Rückhaltung von PFOA mit Umkehrosmose- (BW30, XLE) sowie Nanofiltrationsmembranen (NF90 und NF270).....	83
Bild 3-7	Ansatzpunkte PIUS-Maßnahmen im Papierherstellungsprozess	86
Bild 3-8	Vorgehen zur Emissionsabschätzung anhand von Literaturwerten	96
Bild 3-9	Schematische Darstellung Produktionsprozess Norske Skog (Walsum) nach [NORSKE SKOG WALSUM 2009]	102
Bild 3-10	Prozessfließbild der Papierfabrik Norske Skog, Walsum	103
Bild 3-11	Ersatzfließbild Norske Skog (Walsum) für Stoffstromanalyse bzgl. DTPA....	104
Bild 3-12	Vorschlag für PIUS-Maßnahme: Teilstrombehandlung TMP-Abwasser und Kreislaufeinengung	108
Bild 3-13	Stoffströme/Ersatzfließbild Norske Skog (Walsum) mit Teilstrombehandlung für Stoffstromanalyse.....	110
Bild 4-1	Fließschema und Ansicht der MBR Pilotanlage	116
Bild 4-2	Versuchsplanung Laboruntersuchungen und Pilotanlagenbetrieb.....	117
Bild 4-3	CSB Konzentrationen im Zulauf und Ablauf des MBR und –Entfernung (Prozentangaben für den Anteil an Industrieabwasser im Zulauf)	121
Bild 4-4	Entwicklung der NH ₄ -N+ Konzentrationen im Zu- und Ablauf des MBR über die Versuchsdauer und mit steigendem Anteil zugeführtem Industrieabwassers.....	121
Bild 4-5	LC-OCD Chromatogramm des für Laborexperimente verwendeten Batch des MBR Ablaufs.....	122
Bild 4-6	CSB und TOC im Zulauf und Ablauf des MBR während des Betriebs der nachgeschalteten Aktivkohleadsorptionsstufe.....	123
Bild 4-7	N-NH ₄ ⁺ und N-NO ₃ ⁻ im MBR-Zu- und -ablauf	124
Bild 4-8	LC-OCD Chromatogramme von drei Proben des MBR Zulaufs (links) und MBR Ablaufs (rechts). Tage beziehen sich auf die Versuchsperiode der GAK Säulenexperimente	125
Bild 4-9	LC-OCD Chromatogramm der Gleichgewichtsadsorptionstests mit Dosierungen von 0.3% und 2% (w/v) GAK Einsatz	126
Bild 4-10	Entfernung verschiedener hydrophiler organischer C-Fractionen bei unterschiedlichen Adsorbensmengen	127

Bild 4-11	TOC Verlauf in den Versuchsansätzen zur Adsorptionskinetik (GAK Konzentration 0.5% (w/v).....	127
Bild 4-12	LC-OCD Chromatogramme der 10 Minuten und 240 Minuten Proben des Sorptionskinetikexperiments	128
Bild 4-13	Durchbruchskurve der GAK Adsorptionssäule (Zulaufkonzentration: 33.0 mg/L TOC; Versuchsdauer: 9 Tage)	129
Bild 4-14	LC-OCD Chromatogramme des Zulaufs und Ablaufs der GAK Säule (Labormaßstab)	129
Bild 4-15	Organischer Kohlenstoff in Zulauf und Ablauf des MBR sowie im Ablauf der nachgeschalteten GAK-Säule.....	130
Bild 4-16	LC-OCD Chromatogramme Tag 1 (12 BV): MBR- Zulauf, MBR Ablauf, Ablauf GAK Säule, Überlagerung	131
Bild 4-17	LC-OCD Chromatogramm, Probe Tag 13-17 (160-200 BV).....	132
Bild 4-18	LC-OCD Chromatogramme Tag 29-31 (350-370 BV): Zulauf MBR, Ablauf MBR, Ablauf GAK, Überlagerung.....	133
Bild 4-19	GC-MS Chromatogram von Tag 31 (370 BV)	134
Bild 4-20	GC-MS Chromatogram Tage 66-73 (790-880 BV) (Elutionszeit vs Signalstärke.....	135
Bild 4-21	Permeabilitätsverlauf während der Nanofiltration (links) sowie DOC Gehalt im Permeat und DOC Rückhalt über die Versuchsdauer (rechts)	135
Bild 4-22	LC-OCD Messungen: Vergleich der Chromatogramme für den Ablauf des MBR, Nanofiltrationspermeat und Überstand der Adsorptionsversuche (20 g/l GAK).....	136
Bild 4-23:	Strukturformel von PFT (aus THEOBALD et al., 2007); PFOS, PFOA und PFBS besonders gekennzeichnet.....	138
Bild 4-24:	Schema der Krussellapparatur mit Niederdruckstrahler (Hauptemissionslinie: 254 nm); Fluenzrate $\approx 60 \mu\text{Einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$	143
Bild 4-25:	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	146
Bild 4-26:	Umsatz von Trifluoressigsäure zu Fluorid; 25 mM $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$; Initial pH 2-3, $c_0(\text{TFA})$: 1 mM, T: 25°C;	147

Bild 4-27:	Abbau von Perfluorbutansäure (PFBA) durch Sulfatradikale; T= 70°C, pH = 1.5-3, c(S ₂ O ₈ ²⁻) = 10 mM, c ₀ (PFPrA) = 5 mM; PFPrA = Perfluorpropionsäure,	148
Bild 4-28:	Abbau von perfluorierten Carbonsäuren durch SO ₄ ^{o-} am Beispiel der Perfluorbutansäure	149
Bild 4-29:	Abbau von Trifluoressigsäure (TFA) und Trifluormethansulfonsäure (TFMS) im UV-S ₂ O ₈ ²⁻ und UV/H ₂ O ₂ System, Initial pH = 1,7-3, c(S ₂ O ₈ ²⁻) = c(H ₂ O ₂) = 25 mM.	150
Bild 4-30:	Reaktion von SO ₄ ^{*-} mit Chlorid in Reinstwasser im S ₂ O ₈ ²⁻ /UV-System; c(S ₂ O ₈ ²⁻) = 10 mM, c(Cl ⁻) = 1 mM; Phosphatpuffer (10 mM);.....	151
Bild 4-31	Fließschema der Abwasserreinigung der Stora Enso Kabel	154
Bild 4-32	Abwasser der Fasertrennung (links) und des Gesamtablaufs der Abwasserreinigung der Stora Enso Kabel.....	155
Bild 4-33	Ansicht Versuchsaufbau und schematische Darstellung zur Nanofiltration	156
Bild 4-34	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	158
Bild 4-35	Permeatkonzentration der Komplexbildner bei verschiedenen Ausbeuten; links: Kläranlagenablauf; Mittelwerte aus 2 Versuchen, (NTA Konzentrationen < 1µg/l), rechts: Prozessabwasser, Ablauf Fasertrennung	158
Bild 4-36	Konzentration und Rückhalt von EDTA, DTPA und NTA im Prozessabwasserstrom (Ablauf Fasertrennung)	159
Bild 5-1	Direkteinleitungsbetriebe in NRW	162
Bild 5-2	Messergebnisse (AOX, CSB und TOC) auf der Betriebsstelle dargestellt....	163
Bild 5-3:	Abfragedialog für komplexe Abfragen im Dienst „Frachten BS (NRW)“.....	164
Bild 5-4:	Ergebnis der Abfrage aus Bild 2-29	164
Bild 5-5	Abhängigkeiten im Datenmodell	165
Bild 5-6	Visualisierung der Zuordnung Betrieb zu Einleitungsstellen (links) bzw. zu Messstellen und Messstellen zu Einleitungsstellen	165
Bild 5-7	Kombinierte Suche der Indirekteinleiter nach Summenparametern oder Substanzen	166

Bild 5-8	Visualisierung der indirekt einleitenden Betriebe nach Branchen der AbwV	167
Bild 5-9	Kombinierte Suche der Indirekteinleiter nach CAS-Nummern.....	168
Bild 8-1	Fließbild Norske Skog (Walsum) mit DTPA-Massenströmen [kg/h].....	195
Bild 8-2	Fließbild Norske Skog (Walsum) mit DTPA-Massenströmen [kg/t Papier] ...	195
Bild 8-3	Fließbild Norske Skog (Walsum) mit DTPA-Massenströmen [kg/h] bei DTPA-Reduktion um 75% durch Einsatz eines Ersatzstoffs.....	196
Bild 8-4	Fließbild Norske Skog (Walsum) mit DTPA-Massenströmen [kg/t Papier] bei DTPA-Reduktion um 75% durch Einsatz eines Ersatzstoffs	197
Bild 8-5	Fließbild Norske Skog (Walsum) mit DTPA-Massenströmen [kg/h] bei Teilstrombehandlung und Rückführung TMP-Abwasser – Variante a) nur mit Faserstoffabtrennung	198
Bild 8-6	Fließbild Norske Skog (Walsum) mit DTPA-Massenströmen [kg/h] bei Teilstrombehandlung und Rückführung TMP-Abwasser – Variante b) mit biologischer Elimination von DTPA um 30% durch Aufbereitungsverfahren	199
Bild 8-7	Aufbau Säulenexperiment zur Adsorption an Aktivkohle (Laborexperimente)	204
Bild 8-8	Simatec Teststand für die Nanofiltrationsexperimente	205
Bild 8-9	Ermittelte Beladung der Aktivkohle im Gleichgewichtszustand und Anpassung nach Freundlich bzw. Langmuir Isothermen Modell.....	206
Bild 8-10	Abbildung 1 LC-OCD Chromatogramme Tage 66-73 (790-880 BV): Zulauf MBR, Ablauf MBR, GAK Ablauf, Überlagerung	208
Bild 8-11	MBR Ablauf (links), aufkonzentrierter MBR Ablauf (Mitte) und Permeat (rechts)	209

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 2-1	Zusammenstellung von Relevanzkriterien für organische Industriechemikalien im TP2.....	6
Tabelle 2-2	Anzahl der NIKLAS-IGL erfassten Betriebe und ihre Branchenzugehörigkeit.....	14
Tabelle 2-3	Durchschnittliche Schmutzwassermengen verschiedener Branchen	15
Tabelle 2-4	Anteile (gerundet) verschiedener Abwasserarten an der Gesamtabwassermenge des RV 2009.....	27
Tabelle 2-5	Zuordnung Güterabteilungen und ermittelte Produktionswerte Branchen	32
Tabelle 2-6	Identifizierung relevanter Branchen anhand verschiedener Bewertungskriterien	33
Tabelle 2-7	Zusammenstellung genutzter Informationsquellen bei der Ermittlung relevanter Industriechemikalien aus unterschiedlichen Blickwinkeln	36
Tabelle 2-8	Rheinstoffliste 2011 ohne Pestizide, RKM, Arzneistoffe und Schwermetalle oder anorganische Verbindungen.....	37
Tabelle 2-9	Überwachte Stoffe und Messergebnisse an Einleitemessstellen nach Anhang 28 AbwV (Papier)	39
Tabelle 2-10	Stoffe und Schwellenwerte für die Freisetzung nach PRTR (Auszug; nur organische, industrierelevante Substanzen)	42
Tabelle 2-11	Gesetzliche Regelungen und internationale Übereinkommen zur Begrenzung von Stoffen im Gewässer.....	45
Tabelle 2-12	Stoffbeschreibung der ausgewählten Industriechemikalien (Chemisch-physikalische Aspekte und Anwendungsinformationen).....	47
Tabelle 2-13	Eingesetzte Stoffe gemäß BREF-Dokument in der Papierherstellung und Altpapieraufbereitung und deren Wassergefährdungsklassen	54
Tabelle 2-14	Für ÖKOPRO-Recherche verwendete Additivgruppen bei der Papierherstellung mit Verbleib und Marktanteilen	56
Tabelle 2-15	Ranking der verschiedenen Additivgruppen (Bsp. Papierbranche)	57
Tabelle 2-16	Additive aus ÖKOPRO eingestuft in WGK 3 und 2	58
Tabelle 2-17	Stoffbeschreibung für Substanzen im Abwasser der Papierindustrie	61
Tabelle 2-18	Aus den unterschiedlichen Blickwinkeln identifizierte relevante Industriechemikalien.....	66

Tabelle 3-1:	Photochemische Eigenschaften von Wasserstoffperoxid (H ₂ O ₂) und Peroxodisulfat (S ₂ O ₈ ²⁻).....	74
Tabelle 3-2:	Werte zur Berechnung der Langmuir und Freundlich Isothermen für verschiedene PFT und Sorbentien; GAK: Granulierte Aktivkohle, PAK: Pulverförmige Aktivkohle, a) mittels Literaturwerten berechnet.....	79
Tabelle 3-3	Zusammenstellung der Eliminationsraten einiger Industriechemikalien in verschiedenen Behandlungsverfahren.....	84
Tabelle 3-4	Übersicht PIUS-Maßnahmen mit Potenzial zur Spurenstoffelimination bzw. –vermeidung	90
Tabelle 3-5	Ersatzstoffe für spurenstoffrelevante Chemikalien(gruppen) aus der Papierindustrie.....	92
Tabelle 3-6	Produktionszahlen für Papier in NRW.....	93
Tabelle 3-7	Typische spezifische Abwassermengen der Papiererzeugung [MÖBIUS 2010]	94
Tabelle 3-8	Verbleib verschiedener Chemikalien aus der Papierindustrie (ZELLCHEMING, 2008).....	97
Tabelle 3-9	Emissionspotenziale Gesamtdeutschland für verschiedene Industriechemikalien aus der Papierindustrie.....	100
Tabelle 3-10	Annahmen für die Stoffstromanalyse hinsichtlich DTPA	105
Tabelle 3-11	Annahmen für Stoffstromanalyse mit Teilstrombehandlung	109
Tabelle 3-12	Vergleich Messwerte DTPA (Einleitestelle) D-E-A-Datenbank und Berechnungen	111
Tabelle 3-13	Zusammenfassung der Ergebnisse der Abschätzung des Emissionsminderungspotenzials verschiedener Maßnahmen.....	112
Tabelle 4-1	Adsorptionsversuch an GAK, Laborversuche, Versuchsbedingungen	117
Tabelle 4-2	Versuchs- und Betriebsparameter des Systems nachgeschaltete GAK Adsorption	119
Tabelle 4-3	Charakteristik des verwendeten Abwassers (MBR Ablauf)	121
Tabelle 4-4	Gehalt und Zusammensetzung des organischen Kohlenstoff im Zulauf zum MBR.....	123
Tabelle 4-5:	Stoffeigenschaften PFOS, PFBS und PFOA (BAYERISCHES LANDESAMT FÜR GESUNDHEIT UND LEBENSMITTELSICHERHEIT, 2006).....	139
Tabelle 4-6:	Analysenergebnisse des Prozesswassers der Firma Keim	144

Tabelle 4-7:	Kinetische Konstanten für die Oxidation von perfluorierten Carbonsäuren durch SO_4^{\ominus} , pH = 2-3; T = 70°C.....	145
Tabelle 4-8	Konzentrationen an Komplexbildner an der Einleitestelle in verschiedenen Betrieben der Papierbranche in NRW (Mittelwerte der Überwachungsergebnisse in der NIKLAS Datenbank für 2007-2010).....	153
Tabelle 4-9	Versuchsplan Nanofiltration von Abwasser der Stora Enso	156
Tabelle 4-10	Gehalte an DOC und Komplexbildnern in am 16.08.2011 beprobten Abwässern der Stora Enso	157
Tabelle 6-1	Identifizierung relevanter Branchen anhand verschiedener Bewertungskriterien	169
Tabelle 8-1	Überwachte Stoffe in Einleitungen nach Anhang 28 (Papier) Zahlenwerte entsprechen der Anzahl der Probenahmen im Zeitraum 2007-2010 (Abfrage D-E-A Datendrehscheibe)	187
Tabelle 8-2:	Übersicht ausgewählter, in den Anhängen zur AbwVO genannten chemischer Parameter.....	189
Tabelle 8-3	Übersicht zu den IKSR-Zielvorgaben (ZV)	194
Tabelle 8-4	Gleichungssystem für Stoffflussanalyse [kg DTPA/ t Papier]	196
Tabelle 8-5	DOC Konzentration im Zulauf und Ablauf des MBR und im Ablauf der GAK Adsorptionsäule im Pilotmaßstab	204
Tabelle 8-6	Gehalt und Zusammensetzung des organischen Kohlenstoff im Permeate des MBR und nach Adsorption an GAK in Batchversuchen. In der hydrophilen Kohlenstofffraktion wird unterschieden zwischen: Biopolymere, Huminstoffe, Building blocks; Analyse des 100 l Batch für die Laborexperimente	207

Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Erläuterung
AbwV	Abwasserverordnung
AFS	Abwasseranfallstelle
AOP	weitergehende Oxidation (Advanced Oxidation Processes)
AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen
AP	Arbeitspaket
APEO	Alkylphenoethoxylat (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
GP	Güterverzeichnis für Produktionsstatistiken
IED	Industrieemissionsrichtlinie (Industry Emissions Directive)
IKSR	Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins
INKA	Indirekteinleiterkataster
IVU-RL	Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
LC-OC	Liquid chromatography - organic carbon detection,
LMW	Niedermolekulare neutrale Substanzen (low molecular weight compounds)
LRT	Potenzial zum Ferntransport in die Umwelt (Long Range Transmissibility)
MBR	Membranbioreaktor

Abkürzung	Erläuterung
MS	Messstelle
MTBE	Methyl-tert-butylether (Zusatzstoff in Ottokraftstoffen)
NaOCl	Natriumhypochlorit
NF	Nanofiltration
NIKLAS-IGL	Neues integriertes Kläranlagensystem - für Industrie, Gewerbe und Landwirtschaft
NTA	Nitrilotriessigsäure (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
POP	langlebiger organischer Schadstoff (Persistent Organic Pollutant)
PPCP	Pharmazeutika 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	Umkehrosiose
UQN	Umweltqualitätsnorm
VDP	Verband Deutscher Papierfabriken e.V.
vPvB	Sehr persistent, sehr bioakkumulierbar (very persistent and very bioaccumable)
WGK	Wassergefährdungsklasse
WV	Wupperverband
WZC	Wirtschaftszweig-Code

Autorenverzeichnis

Kapitel	RWTH	ISAH		IWW		FHNW			WV			RV
	HOCHSTRAT, R.	KIPP, S.	BEIER, M.	PANGLISCH, S.	KOTI, M.	WINTGENS, Th.	SVOJITKA, J.	YU, L.	PLOGMEIER, Ch.	RONDORF, A.	SPIESS, K-H	THÖLE, D.
1	X	X										
1.1	X	X										
1.2	X	X										
1.3	X	X										
2	X	X										
2.1	X	X										
2.1.1	X											
2.1.2 inkl. Unterkapitel	X											
2.1.3		X										X
2.1.4		X										
2.1.5	X	X										
2.2	X	X										
2.2.1 inkl. Unterkapitel	X											
2.2.2	X											
2.2.3	X	X										
2.2.3.1		X										
2.2.3.2		X										
2.2.3.3	X	X										
2.2.4		X										
2.2.5	X	X										
3	X	X		X								
3.1	X	X		X								
3.1.1	X											
3.1.2	X	X		X	X							
3.1.3	X	X		X	X							
3.1.4	X											
3.1.5		X										
3.1.6	X	X										
3.2 inkl. Unterkapitel		X										
3.3	X	X										
4	X			X		X	X	X				
4.1 inkl. Unterkapitel	X					X	X	X				
4.2 inkl. Unterkapitel				X								
4.1 inkl. Unterkapitel	X					X	X	X				
5									X			
6	X	X	X									
6.1	X											
6.2	X											
6.3		X	X									
6.4												
6.4.1	X					X						
6.4.2	X											
6.4.3				X	X							
6.5	X								X			

1 Einleitung

1.1 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 nicht nur in den Oberflächengewässern und Grundwässern sondern 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 Baustein zur Reduktion von Spurenstoffeinträgen.

Ziel dieses Einzelauftrages 2 (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.

1.2 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.

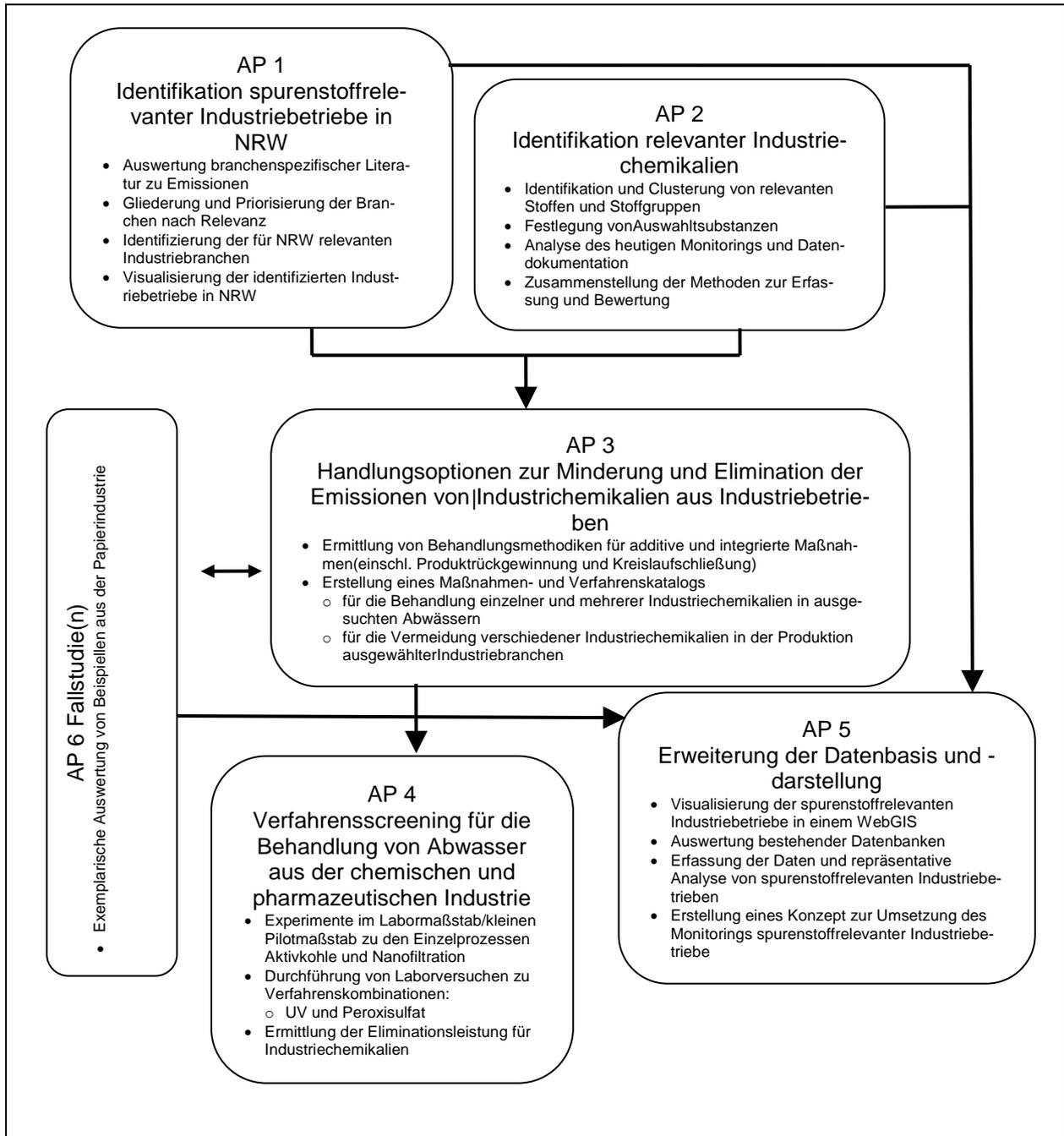


Bild 1-1 Projektstruktur MIKROIND, Arbeitspakete und inhaltliche Schwerpunkte und Ziele

1.3 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 herangezogen¹. 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 von Betrieben), die Größe eines Betriebs (Produktionsmenge und/oder Mitarbeitende), die Abwassermengen einer Branche und die emittierten Schadstofffrachten. Die konkrete Gewässerbelastung ist dabei zu berücksichtigen. Das gewählte Vorgehen zur Priorisierung der Branchen ist in Kapitel 2.1 detailliert beschrieben

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. Da keine eigenen Messungen vorgesehen sind, werden Datenbank und Literatur die maßgebliche Datenbasis darstellen.

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 2.2.1 näher beschrieben sind. Der Katalog der identifizierten relevanten Spurenstoffe und Branchen wurde um die Ergebnisse aus dem Stoffansatz erweitert. Arbeitspaket 2 setzte sich auch mit dem derzeitigen Monitoring und Methoden zur Bewertung und Erfassung von Spurenstoffen und ihrer Emission auseinander. Die Informationen zu Betrieben und Emissionen wurden in einem WebGIS visualisiert (Arbeitspaket 5).

¹ Projektbearbeitungszeitraum 2011-2013

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 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 Fallbeispielbasierten Stoffstromanalysen eine Abschätzung, Bewertung und Gegenüberstellung von PIUS- bzw. nachgeschalteten 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.

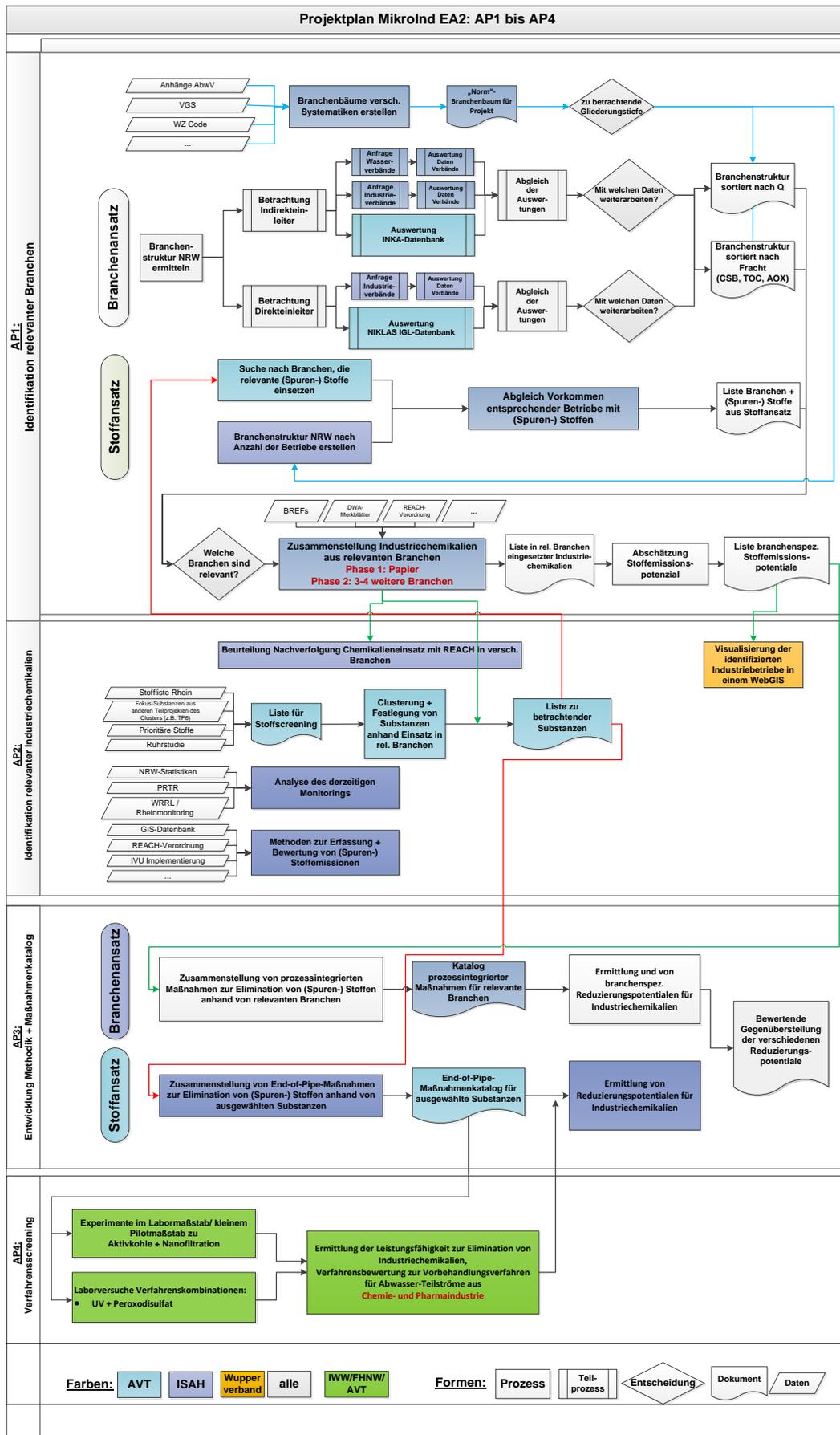


Bild 1-2 Schema Vorgehensweise im Teilprojekt EA2

2 Identifikation von spurenstoffrelevanten Industriebetrieben und Industriechemikalien (AP1 und AP2)

Bei der Kombination von Branchenansatz und Stoffansatz, wie in der Vorgehensweise beschrieben, lassen sich die in Tabelle 2-1 zusammengetragenen Kriterien zur Relevanzeinstufung von Betrieben und Substanzen definieren. Als wichtige Aspekte sind die Stoffeigenschaften, die Art der Verwendung im Betrieb und der Freisetzung, sowie das Vorkommen im Gewässer zu nennen.

Tabelle 2-1 Zusammenstellung von Relevanzkriterien für organische Industriechemikalien im TP2

Substanz	Verwendung	Vorkommen / Exposition
Eigenschaften <ul style="list-style-type: none"> • Stoffcharakterisierung (REACH und andere Stoffbeurteilungen) • Toxizität • Persistenz (im wässrigen System, Halbwertszeit) • Mobilität (Wasserlöslichkeit, log Pow) • Bioakkumulierbarkeit 	Betrieb / Branche <ul style="list-style-type: none"> • Umfang der Anwendung • Verwendungsmenge (HPVC) • Räumliche Verteilung der Emission: viele kleine Betriebe oder wenige große Emittenten • Fracht in Abhängigkeit von der <ul style="list-style-type: none"> – Eingesetzte Menge – Anzahl Betriebe – Größe der Betriebe (Produktionskapazität) 	Gewässer <ul style="list-style-type: none"> • Häufigkeit der Detektion • Gemessene Konzentration
Relevanz <ul style="list-style-type: none"> • schädliche Wirkung • Wenn schlecht abbaubar • Ökotoxikologie • Trinkwassergängigkeit 	Relevanz <ul style="list-style-type: none"> • Freisetzung in die aquatische Umwelt während Herstellung oder bei der Verarbeitung u. Anwendung in Prozessen anderer Industrien (Ausgangsstoff, Zusatzstoff, Hilfsmittel, Nebenprodukt) • Nicht in anderen Phasen des Produkt / Stofflebenszyklus <ul style="list-style-type: none"> – Produktnutzung – Entsorgung 	Relevanz <ul style="list-style-type: none"> • Grenzwertüberschreitung • Nutzungseinschränkung • Schädigung der Biozönose (oder einzelner Mitglieder)
		<ul style="list-style-type: none"> • Verteilungsverhalten, Abbaubarkeit, Eintragsdynamik

Von der stofflichen Seite sind diejenigen Substanzen per se als relevant einzustufen, die aufgrund ihrer Gefährlichkeit oder ihrer Wirkeigenschaften nicht im Wasserkreislauf erwünscht sind, also u.a. Substanzen die als persistent, bioakkumulierbar und toxisch eingestuft sind (pbt Kriterium). Im Rahmen des Projekts war keine Risikoabschätzung für Substanzen vorgesehen. Die Auswahl und Beurteilungen erfolgte anhand von Literatur und vorhandenen Daten, wobei als Kriterien für die Relevanz einzelner Industriechemikalien u. a. ihre Einsatzmenge, das Gefährdungspotenzial (z. B. über die Wassergefährdungsklasse) oder Daten über den Verbleib (Abwasser, Abluft, Produkt etc.) herangezogen wurden. Das

Aufzeigen möglicher relevanter Substanzen aufgrund ihrer Stoffeigenschaften und ihrer Verwendung in bestimmten Branchen ist damit jedoch nicht ausgeschlossen. Die Klassifizierung von Chemikalien unter diesem Aspekt findet im Rahmen der Umsetzung der Chemikaliengesetzgebung (derzeit REACH) und anderer Zulassungsverfahren statt. Auch in der Umweltgesetzgebung findet eine fortwährende Bewertung von Substanzen statt, deren Eintrag und Vorkommen in der aquatischen Umwelt zu begrenzen ist (z.B. Richtlinie 2008/105/EG über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik Richtlinie 2006/11/EG betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft).

Zum einen sind relevante Substanzen solche gesetzlich geregelten Stoffe, deren Emissionsbegrenzung oder Minderung in Vorschriften festgeschrieben sind oder im Sinne eines Vorsorgeprinzips eingefordert werden, auch wenn sie in Gewässern nicht gefunden werden. Die bezeichneten Regelungen können einerseits emissionsbezogen formuliert sein und dem Einleiter / Betrieb Vorgaben hinsichtlich der Stoffverwendung und –verbringung in Umweltmedien machen, sowie konkrete Grenzwerte vorgeben. Andererseits werden nach dem Immissionsprinzip Qualitätsvorgaben für das Umweltmedium definiert, zu deren Einhaltung eine Vielzahl an verschiedenen Maßnahmen ergriffen werden kann. Diese Aspekte werden in Kapitel 2.2 näher betrachtet.

Die Relevanz von Branchen und Betrieben ermisst sich an deren Emissionspotential für Spurenstoffe. Entscheidend ist dabei die Freisetzung ins Gewässer, welche von den eingesetzten Stoffen, den Stoffmengen und Maßnahmen zu ihrem Rückhalt oder Abbau abhängt. Dabei ist auch die Produktionskapazität eine wichtige Größe. Zudem sind räumliche und zeitliche Emissionsmuster hinsichtlich der Auswirkungen auf das Gewässer von Bedeutung.

Ob eine Spurenstoffemission als relevant zu betrachten ist, hängt letztlich auch von ihrer erwiesenen oder vermuteten Wirkung im Gewässer ab, die wiederum von den Umweltkonzentrationen der Substanzen bestimmt ist.

2.1 Relevante Branchen und Betriebe (Branchenansatz)

Ziel des Arbeitspakets war die Identifikation relevanter Betriebe und Untersuchungsschwerpunkte in NRW.

Dabei ist die vom Betrieb eingeleitete Fracht einer Industriechemikalie, also das Produkt aus der Schmutzwassermenge und der Konzentration einer Substanz die entscheidende Größe. Da diese Parameter jedoch nicht für alle Industriechemikalien und sämtliche Betriebe bekannt sind, bieten vereinfachte und generalisierte Größen einen ersten Anhaltspunkt in den einzelnen Industriebranchen wie z. B.

- Anzahl der Betriebe

- Abgegebene Schmutzwassermenge

Die Ermittlung der Branchenstruktur in NRW bildet dabei die Grundlage, um verallgemeinernde Aussagen treffen zu können.

2.1.1 Branchenstruktur NRW

Zur Ermittlung der Branchenstruktur des verarbeitenden Gewerbes in NRW wurden zunächst Daten des Landesbetriebs Information und Technik Nordrhein-Westfalen (IT.NRW, 2010) genutzt. Dabei wurde auf statistische Informationen zur Anzahl und Größe von Betrieben zurückgegriffen. In Bild 2-1 sind für verschiedene Wirtschaftszweige die Anzahl und Größenstruktur der Betriebe dargestellt. Zudem wurden ihnen mögliche Entsprechungen der Anhänge zur Abwasserverordnung zugewiesen.

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

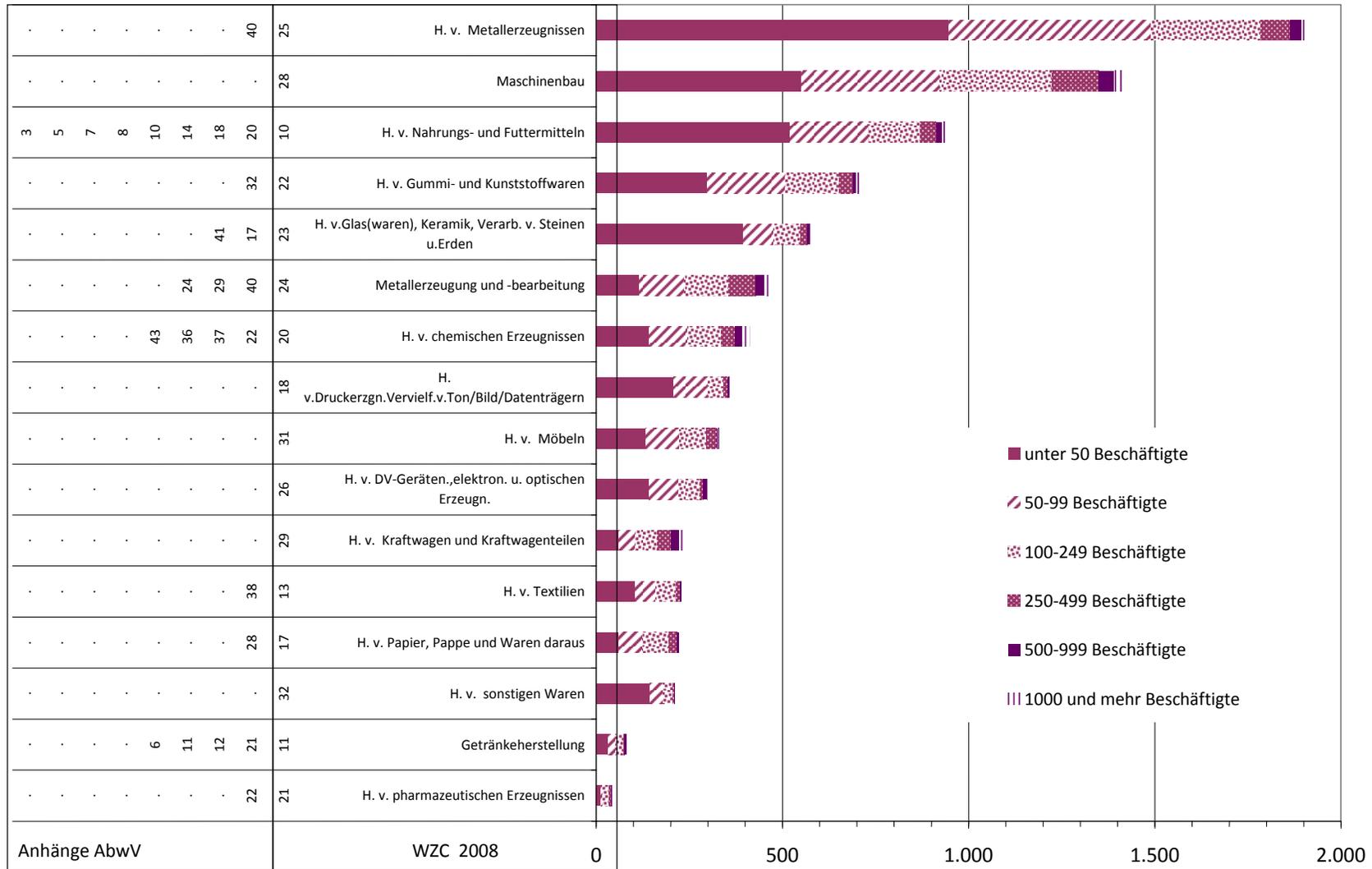


Bild 2-1 Verarbeitendes Gewerbe in NRW 2008 nach Wirtschaftszweigen (Auswahl), Betrieben und Betriebsgrößenklassen (Daten: IT.NRW, 2010)

Allen Wirtschaftszweigen ist gemein, dass jeweils mindestens 75% der Betriebe im Hinblick auf die Beschäftigtenzahlen kleine und mittlere Unternehmen sind (<250 Beschäftigte). Für viele Branchen beträgt selbst der Anteil an Kleinunternehmen (<50 Beschäftigte) noch gut 50% (Herstellung von Metallerzeugnissen, Nahrungs- und Futtermittelherstellung).

In NRW herrscht demnach eine kleingliedrige Struktur vor, bei der produktionspezifisches Abwasser in einer Vielzahl an Betrieben anfällt. Diese Struktur lässt zudem erwarten, dass viele der Betriebe ihr Abwasser als Indirekteinleiter über kommunale Kläranlagen entsorgen.

Erste Angaben über eine Verteilung der Abwassereinleitungen nach Indirekt- und Direkteinleitern wurden dem Bericht zur „Nichtöffentliche Wasserversorgung und nichtöffentliche Abwasserbeseitigung“ (IT.NRW 2009) entnommen und sind in Bild 2-2 dargestellt. Es zeigen sich für die verschiedenen Wirtschaftszweige recht unterschiedliche Einleitmuster.

Unter den vorrangig direkt einleitenden Branchen finden sich u. a. Steine & Erden, Metallerzeugung, Metallverarbeitung, Herstellung und Verarbeitung von Kunststoffwaren, sowie die Papierbranche. Ein ausgewogenes Verhältnis der Einleitertypen zeigen die Chemie und das Ernährungsgewerbe, die je die Hälfte ihres Abwassers ins Gewässer bzw. in die öffentliche Kanalisation einleiten. Eine vorrangige Entsorgung über die kommunale Kläranlage findet sich beim Textilgewerbe und dem Maschinenbau.

Um also das Abwasseraufkommen einer Branche umfassend interpretieren zu können müssen Angaben über Indirekt- und Direkteinleiter zusammengetragen werden. Dies ist besonders für die Branchen Papier, Textil und Lebensmittel der Fall.

Es ist weiter anzumerken, dass große Mengen Kühlwasser i. d. R. direkt eingeleitet werden. So ergeben sich für manche Branchen (Metallverarbeitung) die hohen Anteile an der Direkteinleitung aus dieser Wassernutzung, während die geringeren Mengen produktionspezifischem Abwassers indirekt abgeleitet werden.

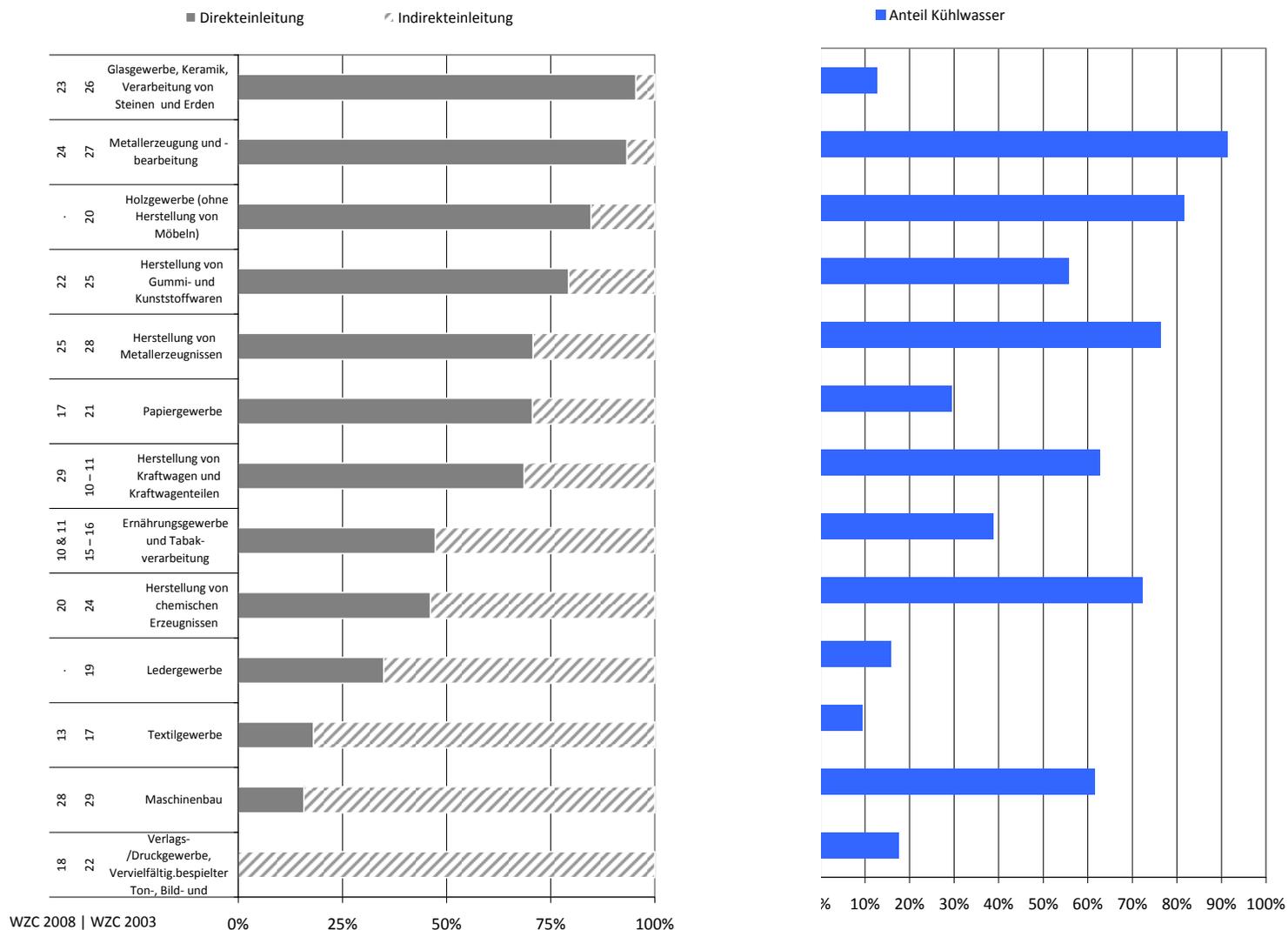


Bild 2-2 Anteil an Direkt- und Indirekteinleitung in verschiedenen Wirtschaftszweigen in NRW, (Daten: IT.NRW 2009), Gesamtabwasser (Kühl- und Produktionswasser) (links) sowie Anteil des Kühlwassers an Gesamtabwasser (rechts)

In Bezug auf die Produktionsabwassereinleitungen entfallen gut 50% auf die chemische Industrie. Das Papiergewerbe, das Ernährungsgewerbe sowie die Metallerzeugung und -bearbeitung –leiten je knapp 15 % ein.

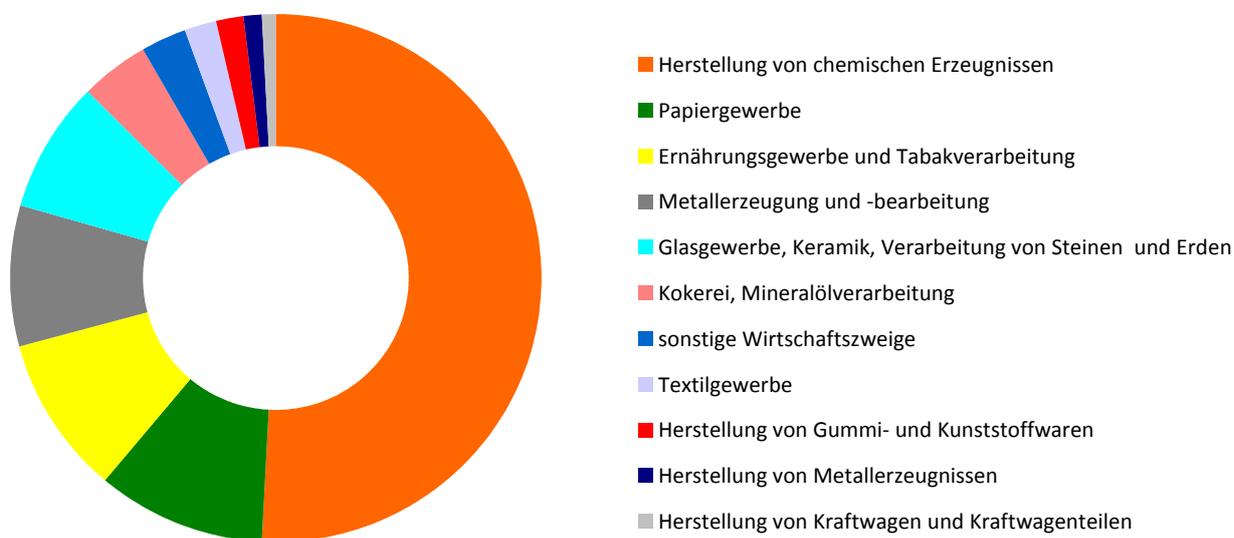


Bild 2-3 Anteil unterschiedlicher Branchen an Produktionsabwassereinleitungen (direkt und indirekt) in NRW (Daten IT.NRW 2009)

2.1.2 Datenbankauswertung NIKLAS-IGL und INKA²

Um detaillierte Informationen zu einzelnen Einleitern und Betrieben zu erhalten, wurden die D-E-A Datenbanken NIKLAS IGL und INKA ausgewertet. Ziel der Datenrecherche war es, die Branchenstruktur für NRW und ggf. einzelne industrielle Betriebe aus abwasserrechtlicher Sicht zu charakterisieren sowie relevante Emittenten anhand von Wassermengen und eingeleiteten Frachten zu ermitteln.

Das nachfolgende Schema gibt einen Überblick über die in der Datenbank enthaltenen Angaben und ihre Verknüpfungen. Ein Betrieb kann demnach über mehrere Abwasseranfallstellen (AFS) (z.B. Produktionsstätten) verfügen, die auf verschiedenen Wegen ins Gewässer einleiten (Einleitestellen, ELS). Dabei werden Abwasserströme in Abwasserbehandlungsanlagen (ABA) gereinigt und an Messstellen (MS) überwacht. Für eine spätere Frachtberechnung sind entsprechend nur die Überwachungs-/Messergebnisse zu berücksichtigen, die unmittelbar vor einer Einleitestelle erfasst werden.

² Die Informationen wurden off-line ausgewertet. Sämtliche Daten wurden vom LANUV in Form einer Accessdatenbank, ausschließlich in Tabellenformaten zur Verfügung gestellt. Es waren keine Verknüpfungen vordefiniert, ebenfalls keine Abfrageroutinen. Diese wurden unter Zuhilfenahme der Datenbankdokumentation und mit Unterstützung der Mitarbeiter des LANUV individuell erstellt.

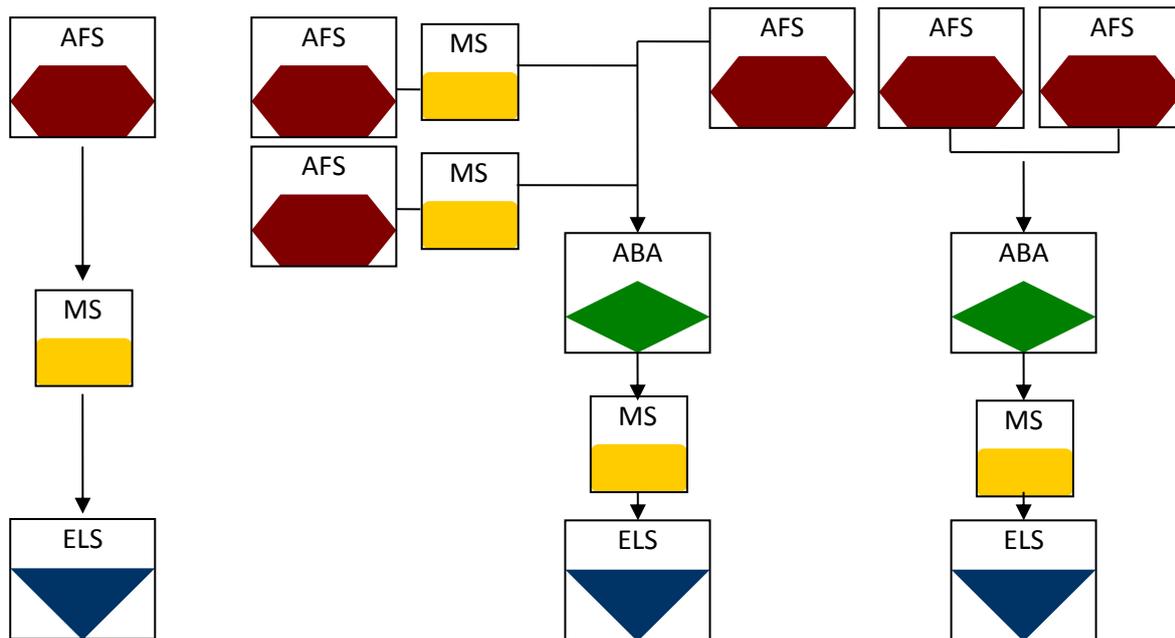


Bild 2-4 Schematische Darstellung von Abwasserströmen eines Betriebs anhand der Nomenklatur der D-E-A Datenbank NIKLAS-IGL, wobei AFS: Anfallstelle, MS: Messtelle, ABA: Abwasserbehandlungsanlage und ELS: Einleitestelle ins Gewässer

2.1.2.1 Direkteinleiter

Identifikation von Betrieben

Die direkt einleitenden Betriebe sind in der NIKLAS-IGL Datenbank nicht eindeutig einer „Branche“ zugeordnet, die die Wirtschaftstätigkeit des Unternehmens beschreibt. Über die *Arbeitsstätte* ist eine Eingruppierung nach Wirtschaftsklassen und falls zutreffend nach IVU-Richtlinie und den Klassifizierungen nach PRTR möglich. Diese Zuordnungen sind jedoch nicht für alle Datensätze gegeben.

Sämtliche in der Datenbank verzeichneten Abwasseranfallstellen eines Betriebes sind aber über die Anhänge der Abwasserverordnung (AbwV) spezifiziert (ausgenommen Niederschlagswasser). Ebenso sind für eine bestimmte Einleitestelle die unterschiedlichen Abwasserströme, die darüber abgeleitet werden, nach dieser Systematik benannt.

Um die Betrachtungen zu vereinfachen und mit Klassifizierung anderer Statistiken und Systematiken vergleichbar zu machen, wurden die 53 Anhänge der AbwV den Kategorien der Projektbranchenstruktur zugeordnet (s. Tabelle 2-2), wobei bei mehreren Anfallstellen die spezifischere gewählt wurde, um den Betrieb einzugruppieren. Insbesondere wenn nur Anfallstellen nach Anhang 31 vorhanden waren, wurde versucht, die Tätigkeit des Betriebs aus anderen Quellen zu identifizieren und ihn einer Branche zuzuordnen.

Wie aus Tabelle 2-2 ersichtlich wird, sind von den 1136 Direkteinleitern rund 1/5 nicht spezifiziert, darunter jedoch zumeist große Verwaltungsgebäude oder ausschließliche Niederschlagswassereinleiter, die im Hinblick auf die Fragestellung untergeordnete Relevanz haben.

Tabelle 2-2 Anzahl der NIKLAS-IGL erfassten Betriebe und ihre Branchenzugehörigkeit

Branchenkategorie Nr.	Branche	Anzahl	Prozentualer Anteil	Zugeordnete Anhänge der AbwV													
0	Nicht spezifiziert	220	19														
2	Energieumwandlung & Rohstoffgewinnung	63	5	16	2	31	45	46	47								
10	Steine, Erden, Baustoffe, Glas, Keramik	56	5	17	26	41											
1	Abwasser			1													
4	Abfallbehandlung	36	3	20	23	27	33	51									
5	Chemische Industrie	71	6	22	36	37	42	43	9								
6	Metall	146	13	24	29	39	40										
7	Holz, Zellstoff, Papier	34	3	13	19	28											
8	Lebensmittel	76	7	3	4	5	6	8	10	11	12	14	15	18	21		
9	Textil, Leder, Pelze	8	1	25	38												
11	Druckereien, Herstellung & Verarbeitung von Harzen u. Kunststoffen	26	2	56													
12	Wäschereien / Chem. Reinigung	0		52	55	57											
13	Sonstige	189	17	32	48	49	50	53	54								
14	Fischzucht / -teiche	34	3	7													
17	Wasseraufbereitung (Wasserwerke / Bäder)	177	16	31													
	Gesamt	1136															

Auf die Wasserversorgung entfallen 16% der Einleiter. Unter dem produzierenden Gewerbe macht die Metallbranche 13% aus, worunter sowohl die Metallerzeugung als auch die Metallverarbeitung gefasst sind. Lebensmittel und chemische Industrie folgen mit 7% bzw. 6%. Zahlenmäßig kommen die Branchen Holz, Zellstoff, Papier auf 3% und Textil, Leder, Pelze auf 1% der Betriebe. Verschiedenste Aktivitäten sind unter Sonstige gesammelt, die 17% der Betriebe ausmachen.

Frachtenmittlung

Die Frachten wurden anhand der in den D-E-A Datenbanken enthaltenen Überwachungsergebnisse berechnet. Berücksichtigt wurden nur Messwerte aus den Jahren 2007 bis 2010, um einen aktuellen Stand der Einleitesituation abzubilden.

Im Einzelnen wurden für die Betriebe dazu

- nur Messstellen / Einleitestellen für abwasserabgaberelevantes Schmutzwasser berücksichtigt.
- die Fracht aus den stoffspezifischen Messergebnissen der Probenahme mit dem Wasservolumenstrom an jener Messstelle ermittelt.
- ein Jahresmittelwert für die Messstelle je Stoff berechnet.
- die Jahresmittelwerte der letzten verfügbaren Jahre gemittelt.
- bei mehreren Messstellen/Einleitestellen pro Betrieb über diese die Gesamtfracht des Betriebs summiert (Darstellung im GIS).
- die Gesamtjahresfracht einer Branche über alle Betriebe einer Branchenkatgorie summiert.

Bei Betrachtung der eingeleiteten abwasserabgaberelevanten Schmutzwassermengen erweist sich die chemische Industrie als größter Abwassereinleiter mit knapp 1.5 Mio. m³ pro Tag. Metallherzeugung und –verarbeitung rangieren auf Platz 2 mit fast einer viertel Million Kubikmeter pro Tag. Von den verarbeitenden Gewerben folgen mit deutlichem Abstand Holz, Zellstoff und Papier, sowie die Lebensmittelerzeugung.

Tabelle 2-3 Durchschnittliche Schmutzwassermengen verschiedener Branchen

Branchen-kategorie Nr.	Branchen Beschreibung	Schmutzwassermenge m ³ /d
5	Chemische Industrie	1.447.576
6	Metall	238.696
2	Energieumwandlung & Rohstoffgewinnung	235.285
7	Holz, Zellstoff, Papier	74.238
8	Lebensmittel	60.430
17	Wasseraufbereitung (TW & Bäder)	35.347
13	Sonstige	14.319
4	Abfallbehandlung	6.678
10	Steine, Erden, Baustoffe, Glas, Keramik	6.520
9	Textil, Leder, Pelze	5.513
11	Druckereien, Herstellung & Verarbeitung von Harzen u. Kunststoffen	1.110
14	Fischteiche	394
	Gesamt	2.126.104

Die stofflichen Emissionen werden im Hinblick auf Summenparameter, Einzelsubstanzen und Wirkparameter überwacht. Eine Auswertung wurde für die Parameter TOC, CSB und

AOX sowie für die Industriechemikalien unter den im Forschungsschwerpunkt ausgewählten Substanzen.

Summenparameter

Beim Gesamtkohlenstoff stammt der Hauptteil der gemessenen Fracht aus der chemischen Industrie (ca. 65%). Die Holz-, Zellstoff- und Papierbranche trägt weitere 12% bei. Etwa gleich viel emittieren Betriebe der Energieumwandlung und Rohstoffgewinnung (Bild 2-5).

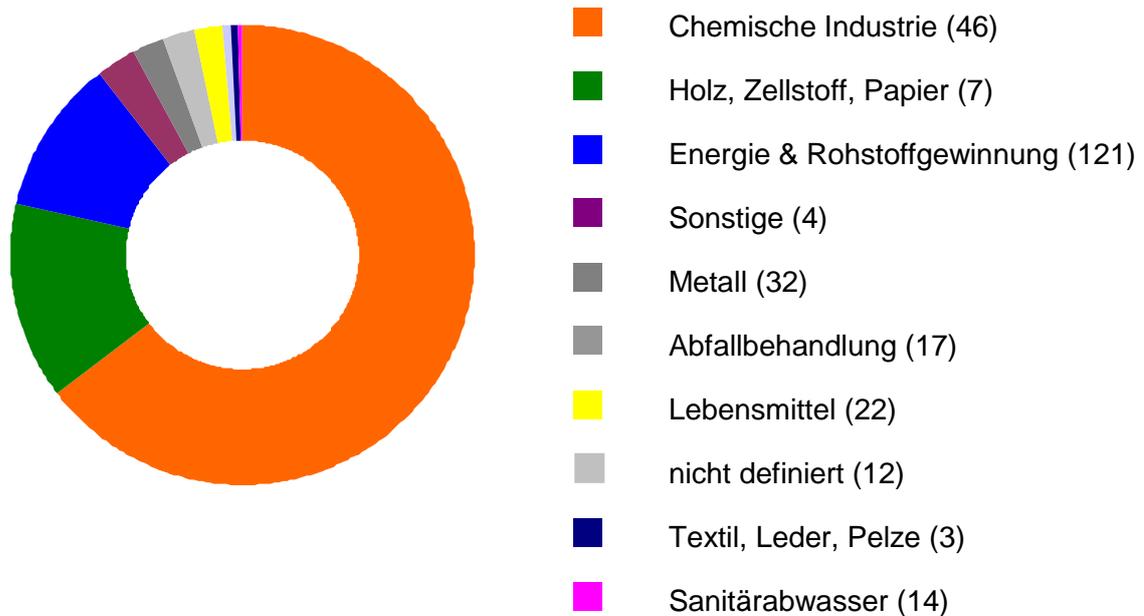


Bild 2-5 Anteil einzelner Branchen an der Gesamtfracht von Gesamtkohlenstoff (TOC) (Anzahl beprobter Einleitestellen in Klammern)

Etwas gleichmäßiger verteilt stellt sich die Situation beim chemischen Sauerstoffbedarf dar (Bild 2-6). Die chemische Industrie dominiert 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.

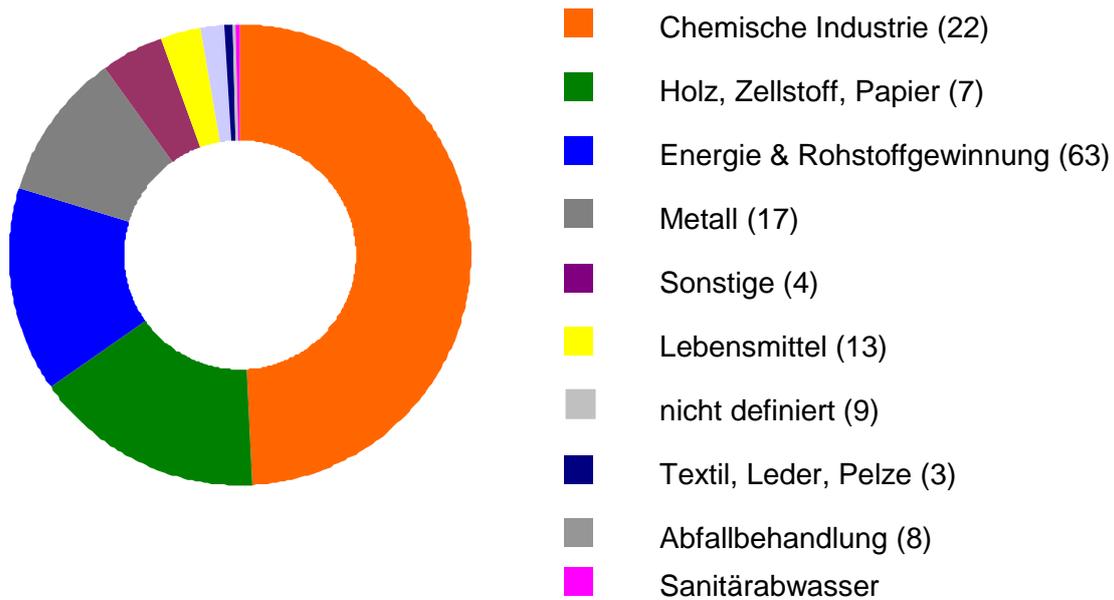


Bild 2-6 Anteil einzelner Branchen an der Gesamtfracht des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) (Anzahl beprobter Einleitestellen in Klammern)

Die AOX Fracht wiederum stammt fast ausschließlich aus der chemischen Industrie (92 %). Geringe Beiträge liefern die Energiebranche (zumeist Kühlwasser) sowie die Holz-, Zellstoff- und Papierindustrie mit jeweils knapp 5 % bzw. 2 %.

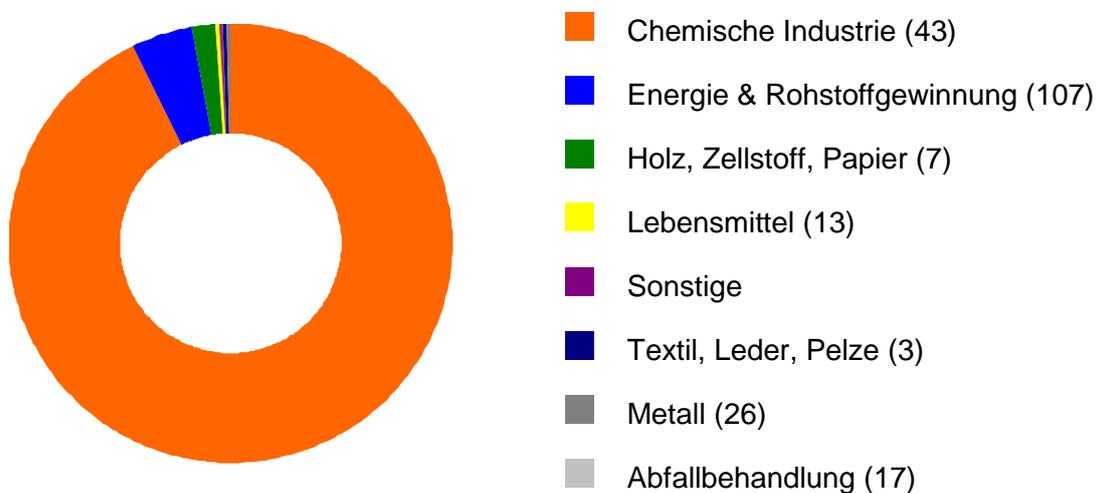


Bild 2-7 Anteil einzelner Branchen an der Gesamtfracht von Adsorbierbare organischen Halogenverbindungen (AOX) (Anzahl beprobter Einleitestellen in Klammern)

Spurenstoffe

Um relevante Einleiter für organische Spurenstoffe zu identifizieren wurden die Datenbankeinträge auf Überwachungsergebnisse für Komplexbildner und perfluorierte Tenside ausgewertet.

Komplexbildner

Die Datenbank enthält Messergebnisse für die organischen Komplexbildner Nitrilotriessigsäure (NTA), Ethylendiamintriessigsäure (EDTA) und Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA). Die Daten lassen unterschiedliche Einleitungsschwerpunkte erkennen. Während DTPA fast ausschließlich aus den beprobten Einleitestellen der Holz-, Zellstoff- und Papierindustrie stammt, kommt NTA zu über 75% aus der chemischen Industrie. Für EDTA verteilen sich die Frachten zwischen diesen beiden Industriezweigen zu 35 % auf die chemische Industrie und zu 63 % auf die Branche Holz-Zellstoff-Papier. Auf die Lebensmittelindustrie entfallen knapp 2 % der Fracht.

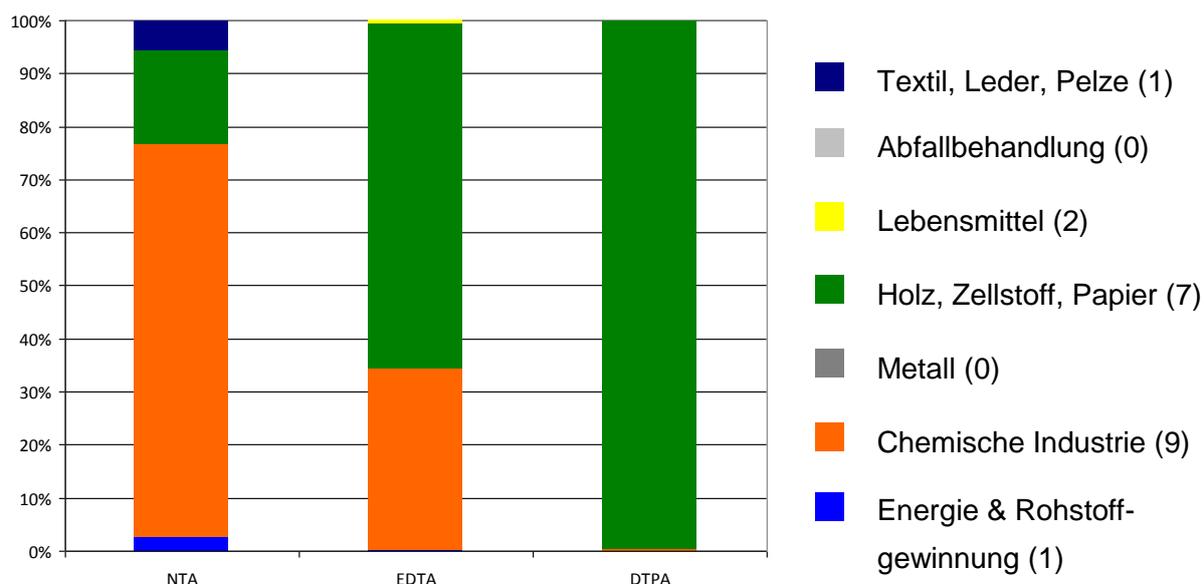


Bild 2-8 Anteil einzelner Branchen an der Gesamtfracht verschiedener organischer Komplexbildner (Anzahl beprobter Einleitestellen in Klammern)

Perfluorierte Verbindungen

Für die Substanzen Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) und Perfluorooctansäure (PFOA) als Einzelsubstanzen liegen zum Zeitpunkt der Auswertung Ergebnisse von 27 Einleitestellen vor. In dieser Auswahl stammt jeweils der Großteil der Fracht aus der chemischen Industrie (98 % bei PFOS und 73 % bei PFOA), wie in Bild 2-9 dargestellt. Für PFOA trägt die Textil-

Leder-Pelze-Branche 25 % der Fracht. Die Holz-, Zellstoff- und Papierindustrie macht nur einen kleinen Anteil von etwa 2 % aus.

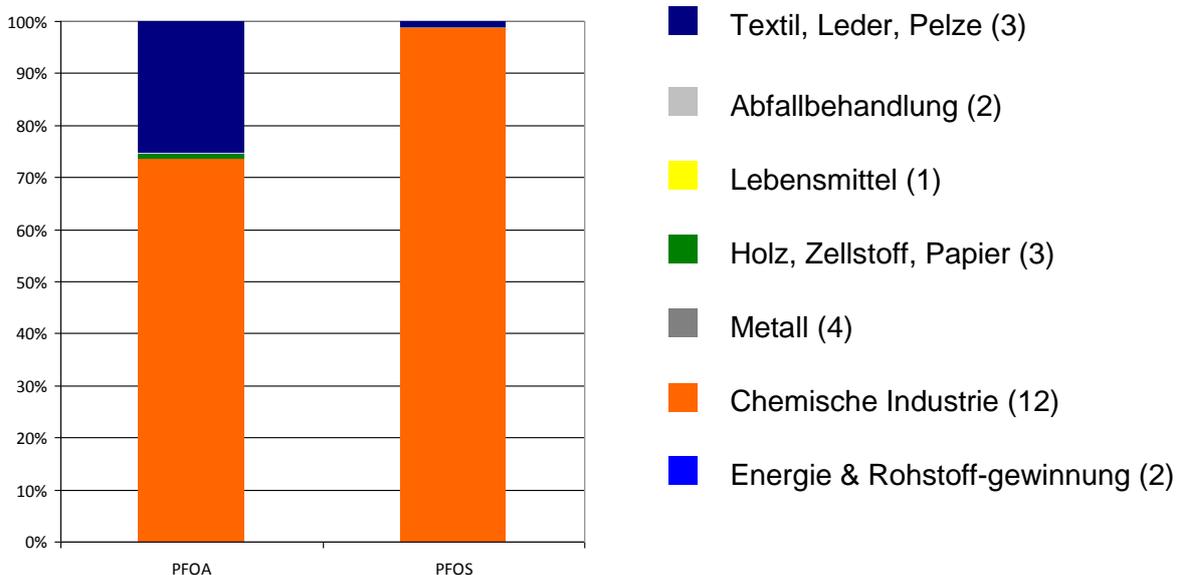


Bild 2-9 Anteil einzelner Branchen an der Gesamtfracht für PFOA und PFOS (Anzahl beprobter Einleitestellen in Klammern)

Zum Zeitpunkt der Untersuchung lagen nur für eine geringe Anzahl direkteinleitender Betriebe Messergebnisse zu **Spurenstoffen** vor., Ebenso war die Anzahl der Probenahmen an Einleitestellen niedrig, teilweise handelt es sich nur um Einzelmessungen. Entsprechend beschränkt ist daher die Aussagekraft der ermittelten Frachtdaten: Diese können als eine erste Orientierung dienen bzw. ggf. die Vermutungen über die Herkunft von Stoffeinträgen bestätigen.

Die hier zusammengetragenen Informationen zu den Direkteinleitern bilden die Grundlage für ihre georeferenzierte Darstellung. Im Arbeitspaket 5 werden diese auf der Ebene des Einzelbetriebs konkretisiert (s. Abschnitt 6.5)

2.1.2.2 Indirekteinleiter

Zur Beschreibung der Indirekteinleiterstruktur wurde die D-E-A Datenbank INKA ausgewertet.

Für knapp 16.600 Betriebe sind annähernd 22.000 Anfallstellen nach den Anhängen der Abwasserverordnung spezifiziert, die sich wie folgt verteilen: Betriebe mit mineralölhaltigem Abwasser dominieren mit knapp 50 % der Anfallstellen. Dies sind in erster Linie Tankstellen, Kfz-Werkstätten u. ä. Zahnärzte sind zahlenmäßig die zweitgrößte Gruppe (22 %), so dass nur 18 % auf restlichen Branchen entfallen (vgl. Bild 2-10).

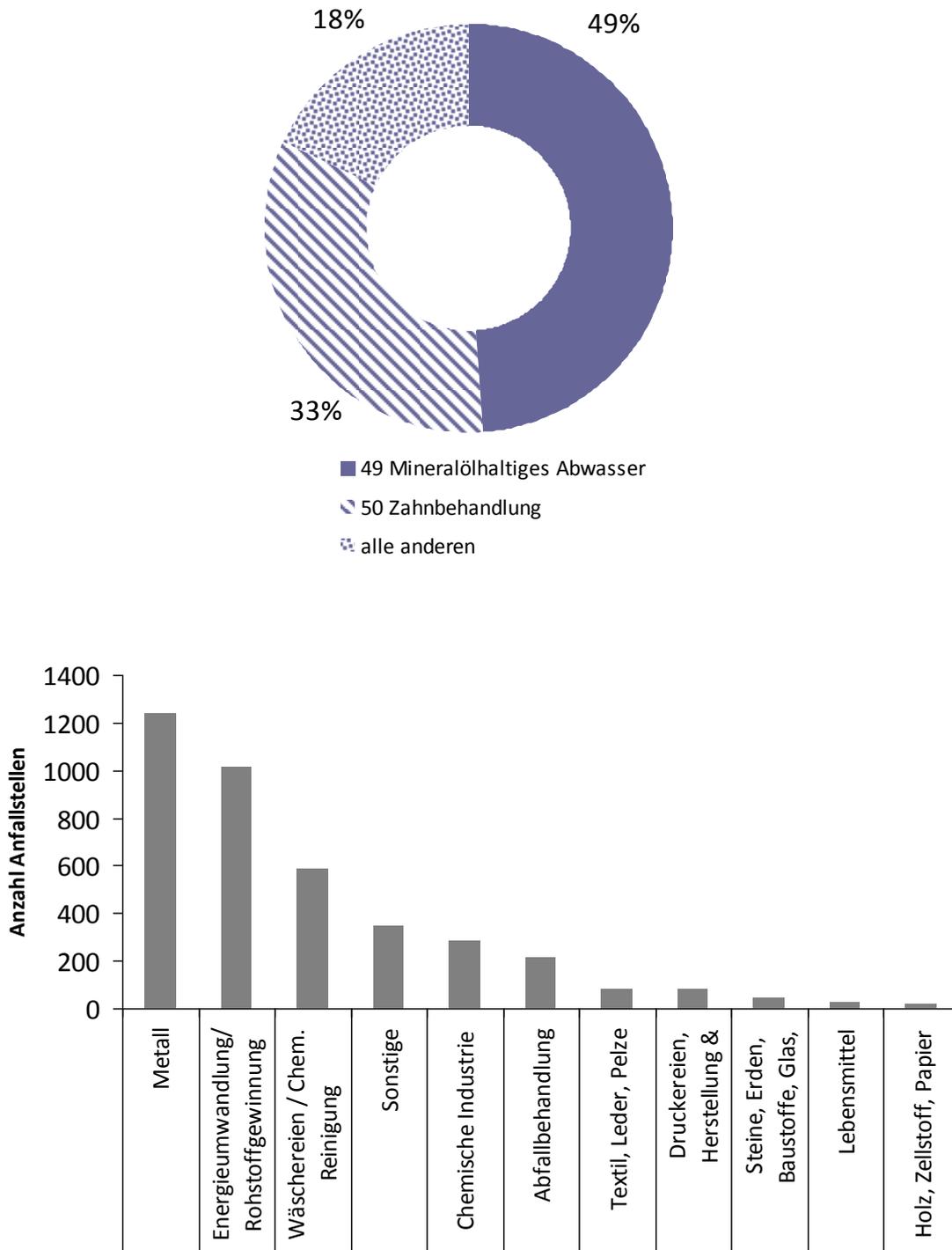


Bild 2-10 Verteilung / Klassifizierung der Anfallstellen in indirekteinleitenden Betrieben nach Branchen (oben gesamt, unten: andere),

Diese knapp 4.000 Anfallstellen wurden nach den gleichen Kategorien wie die Direkteinleiter neu gruppiert. Unter diesen sind dann die meisten Anfallstellen der Metallindustrie zuzuordnen (ca. 1.200). Weitere 1.000 sind der Energieumwandlung und Rohstoffgewinnung zuzuschlagen. Chemischreinigungen und Wäschereien sind ebenfalls häufig (knapp 590). Erst dann folgen sonstige Tätigkeiten, die chemische Industrie und die Abfallbehandlung. Indirekteinleitende Textilbetriebe, Lebensmittel-, Zellstoff- und Papierhersteller sind zahlenmäßig untergeordnet (s. Bild 2-10 rechts).

Wegen möglicher mehrerer, teils verschiedener Anfallstellen in einem Betrieb kann es bei dieser Betrachtung zu einer Doppelklassifizierung von Betrieben kommen. Dies wird aber zunächst billigend in Kauf genommen, da andere Datendefizite die Aussagekraft der aus der INKA Datenbank gezogenen Informationen sehr viel erheblicher einschränken.

So fehlen beispielsweise durchgängige Angaben zu den Abwassermengen, die in die öffentliche Kanalisation übergeben werden. Einen groben Anhaltspunkt dafür bieten die Anzahl der Anfallstellen je Betrieb. Informationen zu Abwasserinhaltsstoffen sind ebenfalls nicht in nennenswerter Weise vorhanden. Insbesondere für Spurenstoffe fehlen Messwerte fast vollständig.

2.1.2.3 Diskussion D-E-A Datenbankenauswertung

Branchenstruktur

Die **INKA** Datenbank ist wegen der unvollständigen Datenlage nur bedingt geeignet, Aussagen über die Relevanz einzelner Branchen in NRW zu machen. Zum einen fehlen für eine Reihe von Kreisen und kreisfreien Städten Angaben zu Betrieben (vgl. Bild 2-11 rechts), da sich die Datenbank noch im Aufbau befindet. Zum anderen mangelt es an grundsätzlichen Informationen zu Abwassermengen und –beschaffenheit. Der Anteil an Abwasser, das indirekt eingeleitet wird (vgl. Bild 2-2) entzieht sich somit einer Bewertung im Rahmen dieses Projektes.

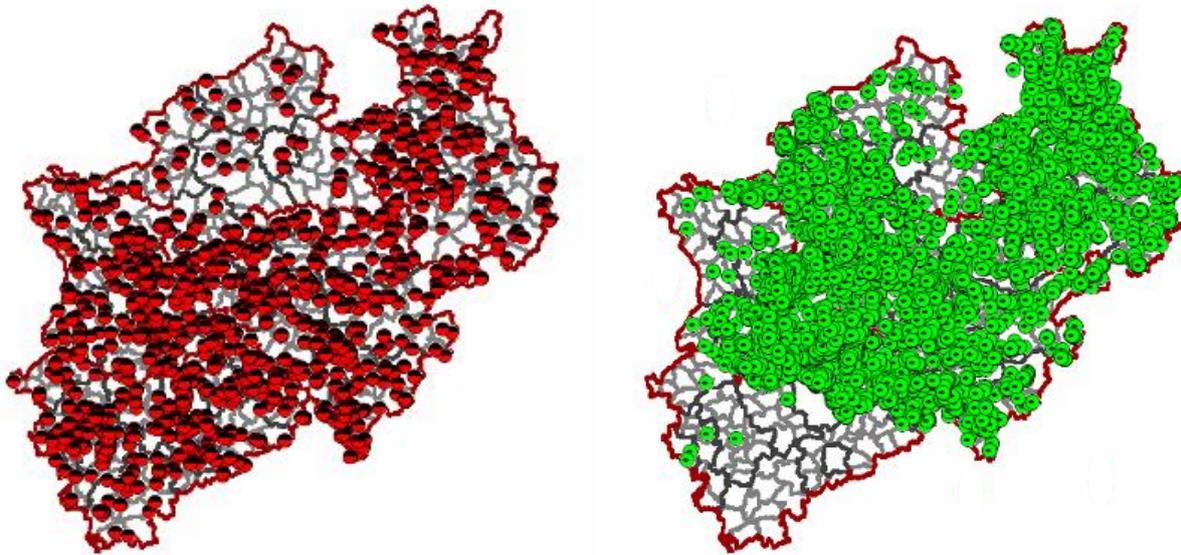


Bild 2-11 GIS Darstellung von Direkteinleitern (links, Daten aus NIKLAS-IGL) und Indirekteinleitern (rechts, Daten aus INKA) in NRW

Wesentlich umfangreicher sind hingegen die Informationen aus der NIKLAS-IGL Datenbank. Die Auswertung nach Branchen ist möglich. Die in der Systematik der Abwasserverordnung, begründete Klassifizierung von Anfallstellen und Einleitestellen nach den Anhängen erschwert allerdings die klare Zuordnung eines Betriebs zu den Branchenklassen anderer Systematiken. Das Schließen von Datenlücken oder die Zuordnung von Informationen aus anderen Statistiken (z.B. Produktionszahlen oder Abwasserstatistik IT.NRW) ist entsprechend aufwändig.

Frachtermittlung

Die stoffliche Überwachung zum Zeitpunkt der Untersuchungen beschränkt sich in erster Linie auf Summenparameter und zumeist große direkteinleitende Betriebe. Die Überwachungshäufigkeit der Betriebe ist zudem sehr unterschiedlich. Für manche Substanzen und Einleitestellen handelt es sich sogar nur um Einzelmessungen.

Dies gilt verstärkt für die Messwerte für organische Spurenstoffe (hier Komplexbildner und PFT). Zum Zeitpunkt der Auswertung ließen sich Daten für weniger als 30 ermitteln. Allgemein gültige Aussagen zur Gewässerbelastung durch bestimmte Branchen sind daher nicht zu treffen. Auffallend hohe Werte geben einen Anhaltspunkt schließen jedoch die Relevanz anderer Industriezweige und Einleiter nicht aus. Es werden beispielsweise nur 4 Einleitungen aus der Branche Metall einbezogen.

Es sei an dieser Stelle aber auf spezifische Stoffmessprogramme verwiesen, die für diese Stoffgruppen in der Vergangenheit durchgeführt wurden und Hauptemittentengruppen identifiziert haben. (LUA und MUNLV, 2003; MKULNV, 2010)

2.1.3 Ergänzende Auswertung Wasserverbandsdaten

Da die Daten aus den D-E-A-Datenbanken bezüglich der Indirekteinleiter keine hinreichende Datenbasis bieten, wurden auch Daten der projektbeteiligten Wasserverbände Ruhrverband und Wupperverband ausgewertet. Es wurden folgende Informationen zur Verfügung gestellt:

- die genehmigten Einleitungsjahreswassermengen der Indirekteinleiter
- Branchenzuordnung der (anonymisierten) Indirekteinleiter
- Angaben zu Teilströmen wie z. B. Kühlwasser, Produktionsabwasser (nur Ruhrverband)

Die Daten der Verbände wurden hinsichtlich der Industriebranchenstruktur des Verbandsgebiets ausgewertet. Der einzelne Betrieb ist im Ergebnis nicht ersichtlich, da die Auswertung nach Branchen erfolgt. Bild 2-12 und Bild 2-13 zeigen die genehmigten Jahresabwassermengen der einzelnen Branchen von Wupperverband und Ruhrverband (2008 und 2009).

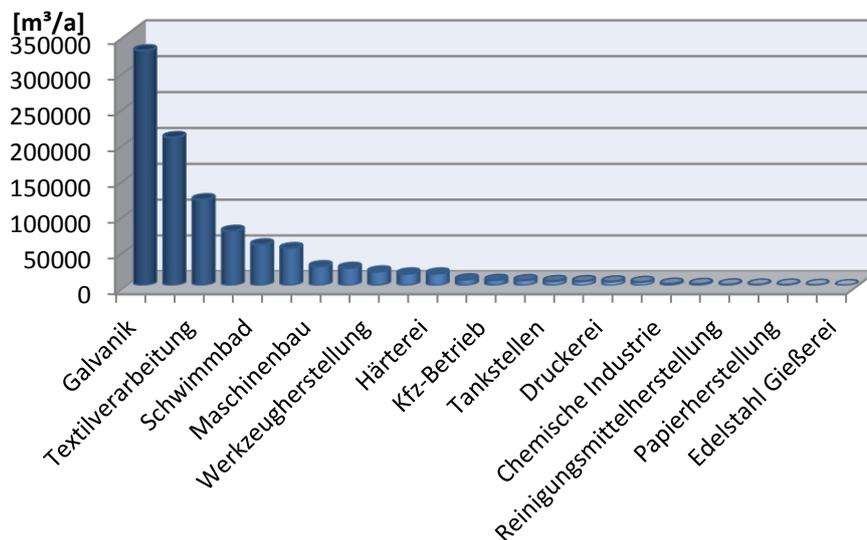


Bild 2-12 Branchenstruktur nach Jahresabwassermengen (Wupperverband)

Beim Wupperverband wurde im zugrunde gelegten Veranlagungsjahr von 160 Betrieben eine Gesamtabwassermenge von 993.461 m³ indirekt eingeleitet, wobei für 1.022 m³ keine Branchenzuordnung angegeben war. Es wurden also insgesamt 992.439 m³/a als Gesamtabwassermenge des Wupperverbands berücksichtigt. Davon entfielen 33 % auf die Branche Galvanik, 21 % auf Wäschereien, 12 % auf textilverarbeitende Betriebe, 8 % auf Wasserwerke, 6 % auf Schwimmbäder, 5 % auf fleischverarbeitende Betriebe sowie 3 % auf die restlichen Branchen.

Beim Ruhrverband wurde im Jahr 2008 von 472 Betrieben eine Gesamtabwassermenge von 12.465.771 m³, im Jahr 2009 von 466 Betrieben eine Menge von 10.911.276 m³ eingeleitet. Etwa 40 % davon kamen aus der Metallbranche, ca. 15 % aus der Papierbranche, ca. 8 % aus der Getränkeindustrie, etwa 1,3 % von fleischverarbeitenden Betrieben sowie jeweils etwa 0,7 % aus Textil- und Lederindustrie. Die zweitgrößte einleitende „Branche“ sind Sons-

tige mit 30 % der Gesamtjahresabwassermenge. Diese Betriebe bzw. Abwassereinleitungen sind aufgrund ihrer nicht eindeutiger festzustellenden Branchenzugehörigkeit nicht weiter für eine Identifikation relevanter Industrie-einleitungen nutzbar.

Die Beurteilung der Relevanz der einzelnen Branchen anhand der eingeleiteten Jahreswassermengen ergibt für WV und RV übereinstimmend, dass die Metallbranche (beim WV: Galvanik) als eine zu untersuchende relevante Branche in Frage kommt.

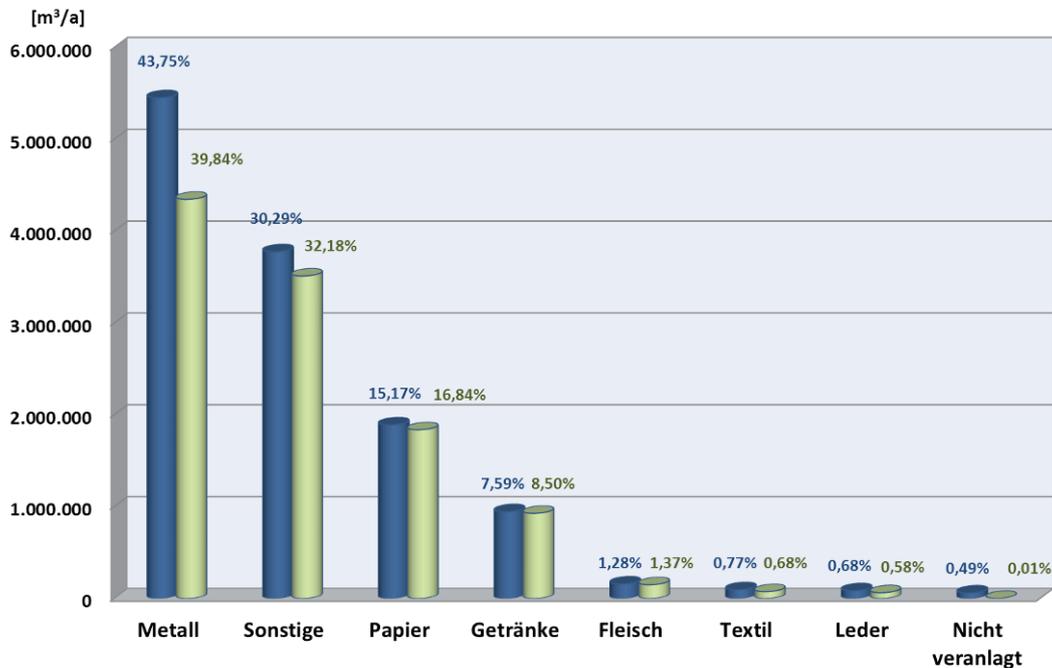


Bild 2-13 Branchenstruktur nach Summen Jahresabwassermengen (Ruhrverband 2008 und 2009)

Zur weiteren Analyse der Struktur der einzelnen Branchen wurden die einzelnen Betriebe anhand ihrer eingeleiteten Jahresabwassermenge in fünf Größenklassen eingeteilt. Bei Spurenstoffen besteht bei Betrieben mit einer hohen Jahresabwassermenge grundsätzlich ein höheres Emissionspotenzial als bei solchen, die weniger Abwasser einleiten, wenn man von vergleichbaren Spurenstoffkonzentrationen pro m³ Abwasser ausgeht.

Größenklasse I:	Betriebe mit einer Jahresabwassermenge von unter 5 m ³ /a
Größenklasse II:	Betriebe mit einer Jahresabwassermenge zwischen 5 und 500 m ³ /a
Größenklasse III:	Betriebe mit einer Jahresabwassermenge zwischen 500 und 5.000 m ³ /a
Größenklasse IV:	Betriebe mit einer Jahresabwassermenge zwischen 5.000 und 50.000 m ³ /a
Größenklasse V:	Betriebe mit einer Jahresabwassermenge größer 50.000 m ³ /a

In Bild 2-14 und Bild 2-15 ist die Anzahl der Betriebe der verschiedenen Größenklassen in den einzelnen Branchen für Wupper- und Ruhrverband (2009) dargestellt. Die Daten des Ruhrverbands für das Jahr 2008 weichen kaum von denen aus 2009 ab und sind hier daher nicht dargestellt.

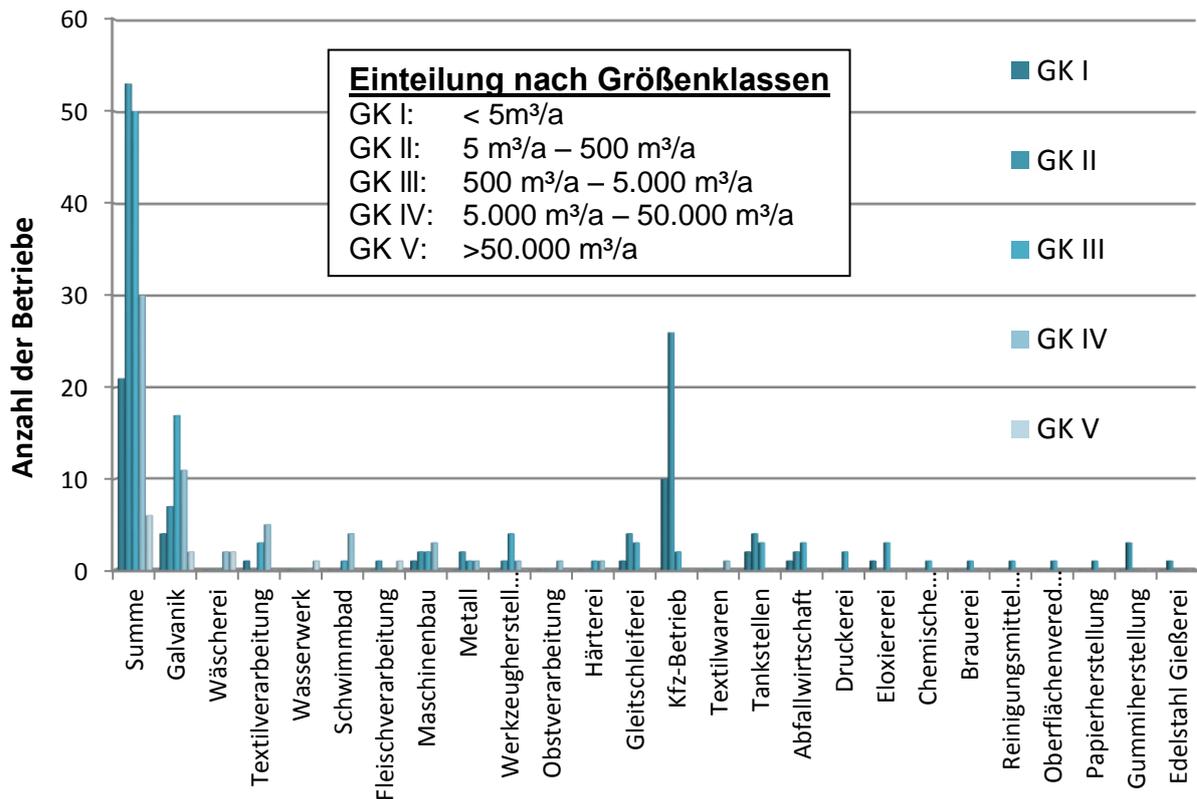


Bild 2-14 Branchenstruktur nach Anzahl Betriebe in versch. Größenklassen (WV)

Beim Wupperverband fällt auf, dass die meisten Betriebe den mittleren Größenklassen II und III zugeordnet sind (103 von insgesamt 160 Betrieben). Auf die bezüglich der Abwassermenge größte Branche Galvanik entfallen insgesamt 39 Betriebe, davon die meisten in den Größenklassen III und IV. Es handelt sich also zumeist um größere Betriebe. Auffällig ist weiterhin die große Anzahl an Kfz-Betrieben (38). Diese Branche hat nahezu genauso viele Betriebe wie die größte abwassereinleitende Branche. Allerdings sind hier vor allem kleine Betriebe vorwiegend in den Größenklassen I und II zu finden.

Im Einzugsgebiet des Ruhrverbands sind die meisten Betriebe den mittleren bis größten Größenklassen III und IV zugeordnet (412 von 466 Betrieben insgesamt im Jahr 2009). Das gilt vor allem für die größte Branche Metall. Hier sind im Jahr 2009 275 von insgesamt 302 Betrieben in den Größenklassen III und IV zu finden. Die drittgrößte Branche Papier hat nur wenige große Betriebe der Größenklassen IV und V als Indirekteinleiter.

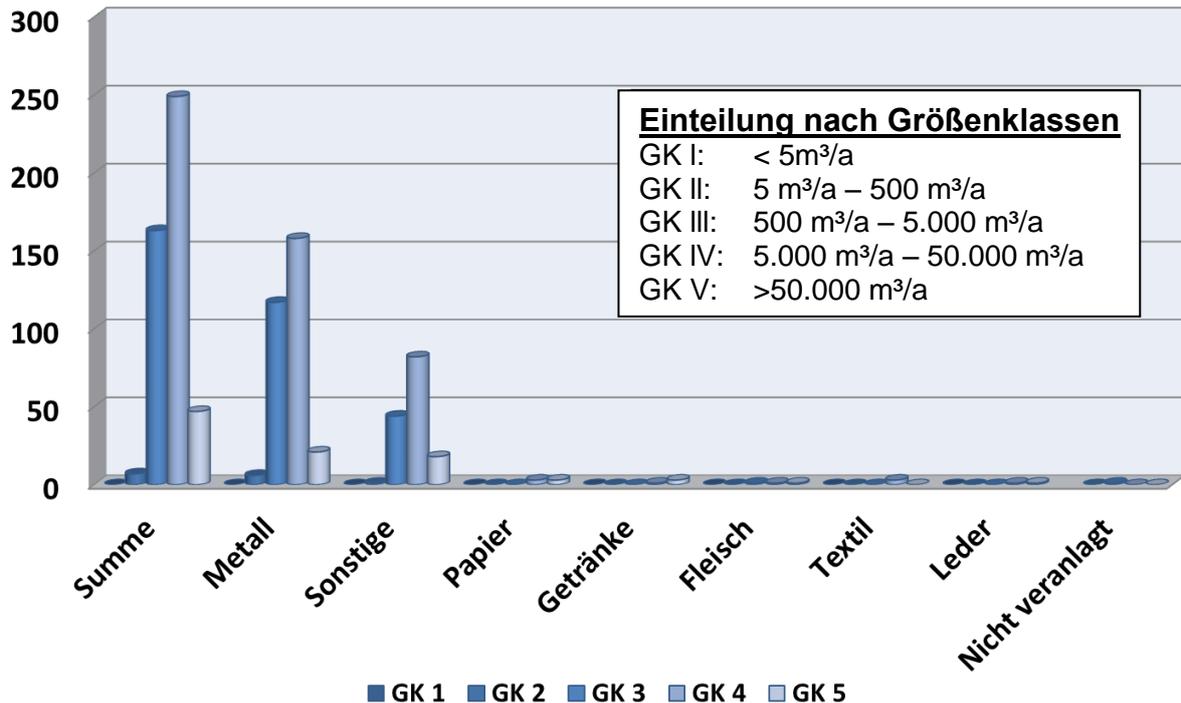


Bild 2-15 Anzahl Betriebe verschiedener Größenklassen in Branchen (RV 2009)

In 2009 wurden jeweils 3 Betriebe dieser beiden Größenklassen erfasst, die zusammen ca. 15 % der gesamten Jahresabwassermenge einleiten. Diese 3 Betriebe kommen damit auch als Kandidaten für wesentliche Emittenten von branchenspezifischen Spurenstoffen im Einzugsgebiet des RV in Frage. Monitoring sowie die Implementierung von Vermeidungs- und Minderungsmaßnahmen hinsichtlich der entsprechenden Chemikalien sind für diese Betriebe demnach besonders vielversprechend.

Eine stärker speziell auf Industriechemikalien bezogene Branchenstrukturierung kann erfolgen, wenn über die Gesamtjahresabwassermengen hinaus noch Informationen zu den einzelnen Teilströmen des Abwassers wie Produktionsabwasser, Sanitärabwasser etc. verfügbar sind. Da spurenstoffrelevante Industriechemikalien vorwiegend im Produktionsabwasser zu finden sein werden, kann die Relevanz einer Branche vor dem Hintergrund des Anteils der einzelnen Teilströme an der Gesamtabwassermenge noch differenzierter beurteilt werden.

Tabelle 2-4 zeigt die Auswertung der Daten des Ruhrverbands für die einzelnen Teilströme des Abwassers (Produktionsabwasser, Sanitärabwasser, Kühlwasser, Kesselspeisewasser) im Jahr 2009. Die Daten für das Jahr 2008 weichen kaum von denen aus 2009 ab und sind hier daher nicht dargestellt. Die Anteile der keiner Branche zugeordneten Betriebe („Nicht veranlagt“) wurden hier aufgrund ihres verschwindend geringen Anteils (< 0,01%) nicht berücksichtigt.

Den weit größten Anteil an der Gesamtabwassermenge bildet das Produktionsabwasser mit knapp 73%, gefolgt vom Sanitärabwasser (18,5%). Die Metallbranche stellt mit ihrem Produktionsabwasser etwa 23 % der Gesamtabwassermenge pro Jahr; Produktionsabwasser aus der Papierbranche hält einen Anteil von ungefähr 16 %. Im Verhältnis zur nur geringen Zahl an Betrieben in dieser Branche ist diese Zahl sehr hoch.

Tabelle 2-4 Anteile (gerundet) verschiedener Abwasserarten an der Gesamtabwassermenge des RV 2009

*) Hinweis: Die Anteile wurden gerundet!

Branche	Anteile je Abwasserart bezogen auf Gesamtabwassermenge 2009*)				
	Kessel- speisewasser	Produktions- abwasser	Sanitär- abwasser	Kühl- wasser	Summe/ Gesamtanteil
Metall	0%	22,6%	12,0%	5,2%	39,8%
Sonstige	0,5%	23,2%	5,6%	2,9%	32,2%
Papier	0%	16,4%	0,5%	0%	16,8%
Getränke	0%	8,4%	0,1%	0%	8,5%
Fleisch	0%	1,3%	0,1%	0%	1,4%
Textil	0,1%	0,5%	0,1%	0%	0,7%
Leder	0%	0,4%	0,1%	0,1%	0,6%
Summe	0,6%	72,8%	18,5%	8,2%	100%

Zur Einstufung der Relevanz wurden am Beispiel der Daten des Wupperverbands außerdem folgende Fragen zur Einschätzung der Relevanz von Betrieben untersucht:

- Wenn nur ein bestimmter (prozentualer) Anteil aller Betriebe mit den größten Jahresabwassermengen als relevant betrachtet wird, ab welcher Jahresabwassermenge ist ein Betrieb dann relevant?
- Wenn nur der Anteil der Betriebe als relevant betrachtet wird, der einen bestimmten Anteil der kumulierten Jahresabwassermenge aller Betriebe einleitet, welcher Anteil der Betriebe ist dann zu betrachten?

Zur Beantwortung dieser Fragen, wurde mit Hilfe der Daten des Ruhrverbandes Summenkurven erstellt. Hierzu wurden die Betriebe zunächst aufsteigend nach ihrer angegebenen Jahresabwassermenge sortiert und dann nummeriert (1 bis n). Da keine zwei Betriebe die gleiche Jahresabwassermenge hatten, ist die absolute Häufigkeit der jeweiligen Jahresabwassermenge immer eins und die absolute Summenhäufigkeit entspricht der Nummerierung der Betriebe (1 bis n). Die relative Summenhäufigkeit, die als „Anteil Betriebe“ in beiden Summenkurven auf der y-Achse aufgetragen ist, ergibt sich somit aus dem Quotienten der „Nummer des Betriebs“ und der Gesamtanzahl der Betriebe.

Zwecks Bildung von Summenkurven zur Untersuchung der o.g. Relevanzbetrachtungen wurde daher der beschriebene „Anteil Betriebe“ aufgetragen über:

- die Jahreswassermenge pro Betrieb (Betrachtung A),
- der kumulierten Jahreswassermenge des gesamten Verbandsgebiets (Betrachtung B).

Beispielhaft für den Wupperverband dargestellt sind diese beiden Summenkurventypen im Bild 2-16 und

Bild 2-17 zu finden.

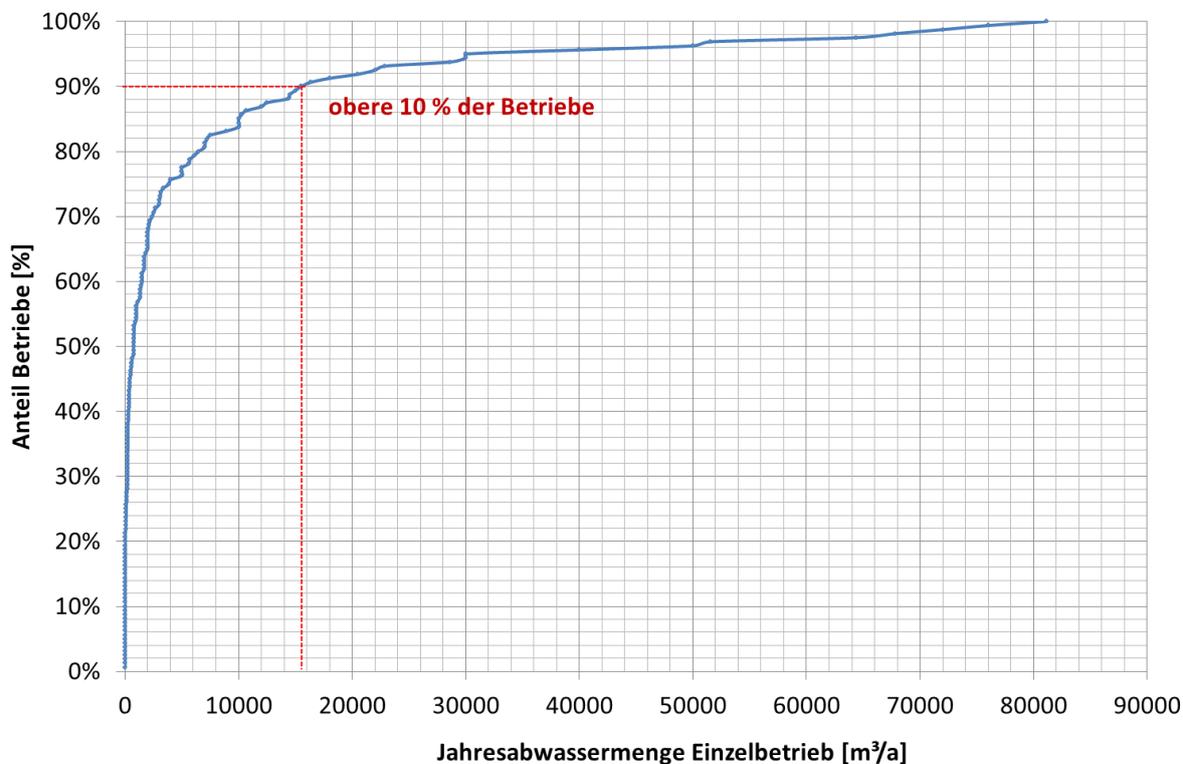


Bild 2-16 Summenkurve Jahresabwassermenge Einzelbetriebe (WV)

Nimmt man wie bei der Betrachtung A nur die oberen 10%, also den Anteil der Betriebe mit den größten Jahresabwassermengen als relevant an, lässt sich aus der Summenkurve eine Grenzwassermenge pro Einzelbetrieb ablesen, ab der Betriebe für eine Branchenstruktur erst berücksichtigt werden müssten. Bei Betrachtung der oberen 10 % der Betriebe ergibt sich beim Wupperverband eine Grenzwassermenge von 16.000 m³/a (vgl. Bild 2-16), beim Ruhrverband liegt der Wert um 45.000 m³/a. Ein Betrieb wäre bei dieser Betrachtung also relevant, sobald er mehr als 16.000 bzw. 45.000 m³/a an Abwasser einleitet.

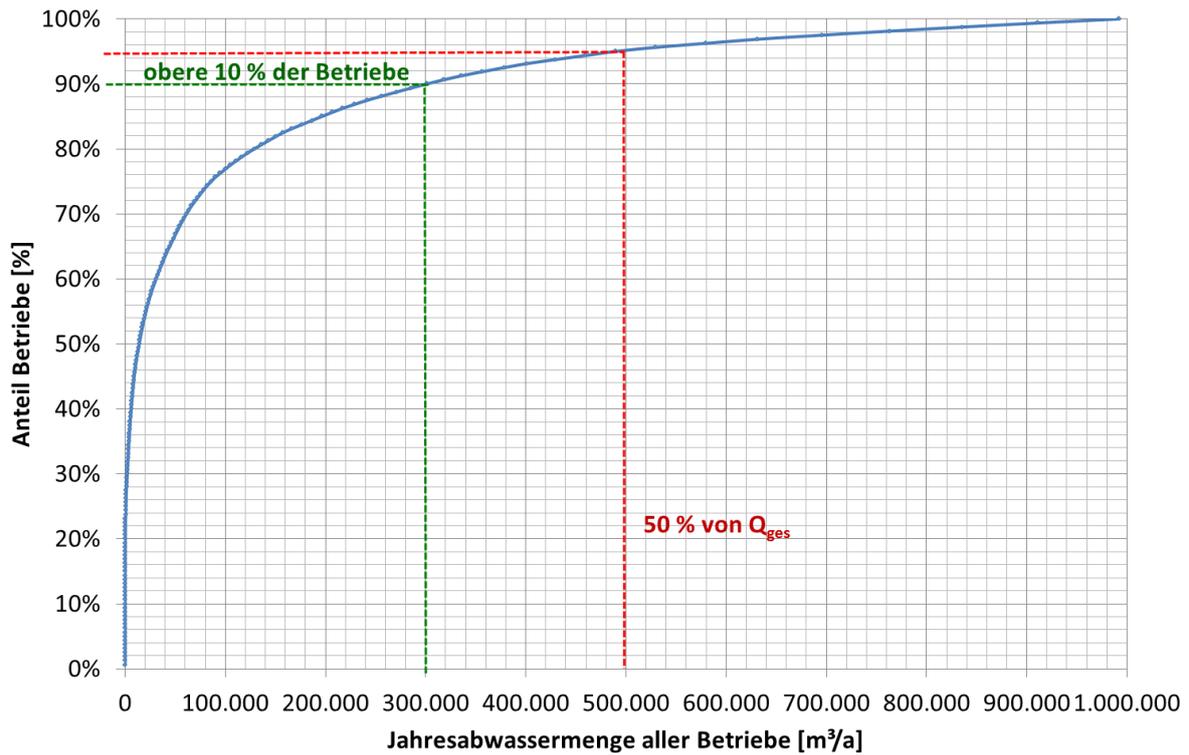


Bild 2-17 Summenkurve Jahresabwassermenge Verbandsgebiet (WV)

Mit diesen Grenzwassermengen werden beim WV 70 % der Gesamtabwassermenge erfasst, beim RV sind es im Jahr 2008 34 % sowie im Jahr 2009 60 % der Gesamtabwassermenge.

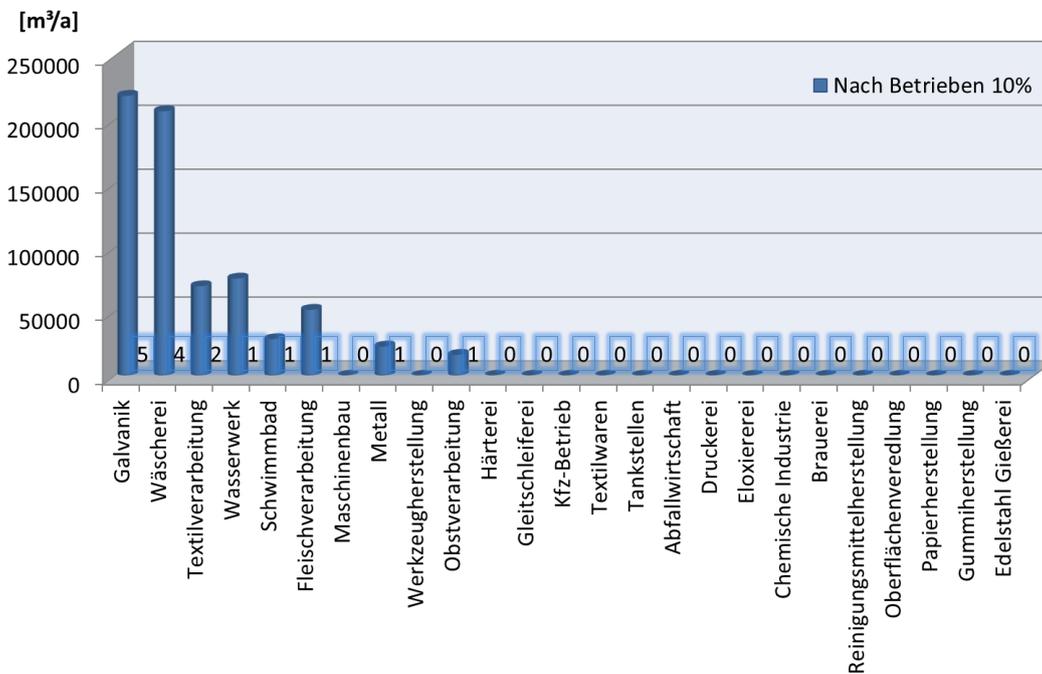


Bild 2-18 Branchenstruktur obere 10% der Betriebe bzgl. Jahreswassermenge Einzelbetrieb (WV)

Bild 2-18 zeigt beispielhaft die sich aus der Betrachtung der oberen 10 % der Betriebe ergebende Branchenstruktur bezüglich der Jahreswassermenge pro Einzelbetrieb für den Wupperverband. Wie man sieht, ergibt sich hier kaum eine Änderung hinsichtlich der Branchenstruktur gegenüber der Betrachtung der Gesamtheit aller Betriebe im Verbandsgebiet.

Aus den Summenkurven der Betrachtung B (Gesamtwassermenge Verbandsgebiet) lässt sich ablesen, welcher Anteil der Betriebe einen wie großen Anteil an der Gesamtjahresabwassermenge einleitet. Betrachtet man auch hier nur die oberen 10 % der Betriebe, werden beim Wupperverband sowie auch beim Ruhrverband (2008 und 2009) 60 % der eingeleiteten Jahreswassermenge erfasst.

Betrachtet man nur die Betriebe als relevant, die 50 % der gesamten Jahresabwassermenge einleiten (Betrachtung B), so ergibt sich des Weiteren aus den Summenkurven, dass für den Wupperverband nur 5 % der größten Betriebe betrachtet werden müssen. Beim Ruhrverband müssen zur Erfassung der Hälfte der gesamten Jahresabwassermenge ebenso nur 5 % (2008) bzw. 6,4 % (2009) der Betriebe betrachtet werden.

Bild 2-19 zeigt beispielhaft für den Wupperverband die sich ergebende Branchenstruktur bei Betrachtung der Betriebe, die 50 % der gesamten Jahresabwassermenge einleiten. Bei dieser Betrachtung ergeben sich erkennbare Änderungen hinsichtlich der sich ergebenden Branchenstruktur gegenüber der Berücksichtigung aller Betriebe im Verbandsgebiet. Zwar bleiben die größten und somit relevanten Branchen die gleichen, aber ihre Rangfolge ändert sich.

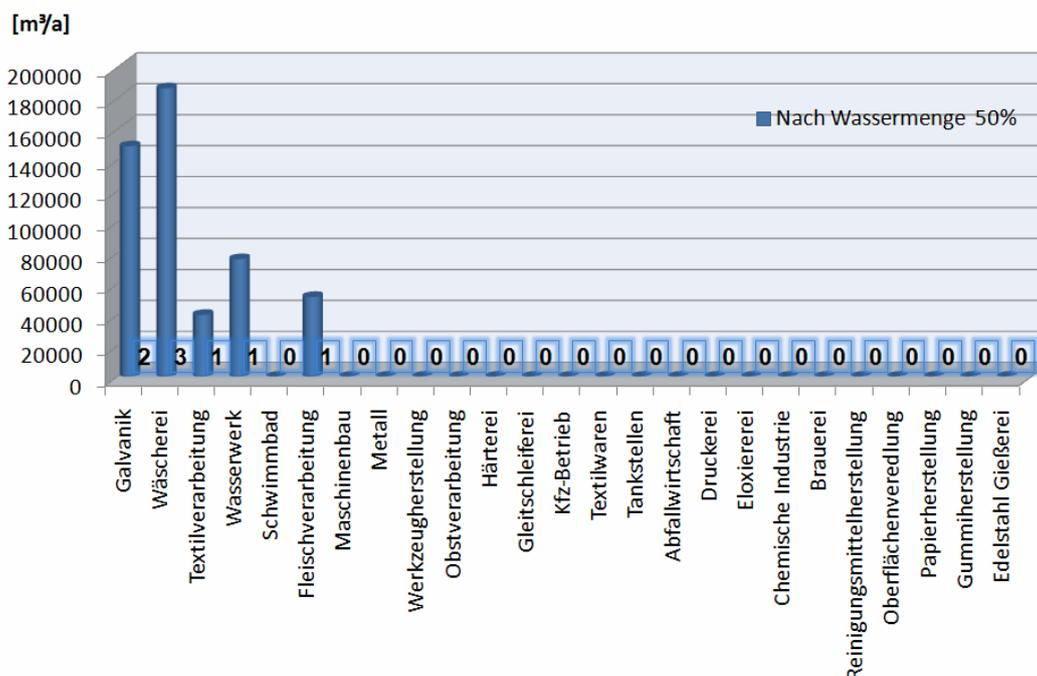


Bild 2-19 Branchenstruktur für Betriebe, die 50 % der Jahresabwassermenge einleiten

Da die verfügbare Datenbasis zur Erstellung einer Indirekteinleiter-Branchenstruktur NRWs ohnehin nicht sehr breit war, wurde auf die dargestellten weiteren Eingrenzungen (Betrachtung von 10 % der größten Betriebe, Betrachtung der Betriebe, die 50 % der Gesamtjahreswassermenge einleiten) bei der Auswahl relevanter Branchen für die weitere Bearbeitung verzichtet. Es soll daher hier nur aufgezeigt werden, welche weiteren Eingrenzungen möglich und machbar sind.

Auf Basis der durchgeführten Auswertung wurden als relevante Branchen zunächst die Metallbranche sowie die Papierindustrie identifiziert. Da fleischverarbeitende Betriebe und die Getränkeherstellung bei den betrachteten Verbänden ebenfalls eine nicht unerhebliche Abwassermenge indirekt einleiten ist hier zusätzlich die Lebensmittelbranche als relevant anzusehen.

Da die Metallbranche eine große Vielzahl unterschiedlichster Betriebe und Verfahren umfasst, wurden zwei relevante Teilbranchen (Galvanik und Oberflächenbehandlung) stellvertretend für die weitere Recherche ausgewählt. In der Lebensmittelindustrie wurden als spurenstoffrelevante zu betrachtende Teilprozesse die Reinigungsverfahren ausgewählt, da im Hinblick auf in den Wasserkreislauf verlagerte Industriechemikalien diese Betriebsprozesse maßgebend sind.

2.1.4 Ergänzende Auswertung von Angaben der Industrieverbände

Eine weitere Möglichkeit zur Bewertung der Relevanz einzelner Branchen bietet der Ansatz über branchenspezifische Produktionszahlen und produktspezifische Kennwerte zum Abwasseranfall nach Produktmenge. Eine wichtige Einordnung insbesondere auch im Hinblick auf eine spätere Bewertung des Einsatzes von Industriechemikalien, da die meisten Angaben in diesem Bereich immer produktionspezifisch erfolgen, also bezogen auf eine Einheit Produkt (vgl. z. B. spez. Wasserverbrauch).

Die branchenspezifischen Produktionszahlen für NRW können z. B. aus dem statistischen Jahrbuch NRW bzw. den vierteljährlichen Produktionserhebungen des statistischen Bundesamtes entnommen oder beim statistischen Bundesamt angefragt werden. Kennwerte für produktspezifischen Abwasseranfall o. ä. sind in der Literatur zu finden (z B. ATV-Handbuch Industrieabwasser, Dienstleistungs- und Veredelungsindustrie). Durch Multiplikation der produktspezifischen Kennzahlen für Abwassermengen (m^3 Abwasser / t Produkt) bzw. Frachten und der branchenspezifischen Produktionszahl (t Produkt / Jahr) kann dann eine Abwassermenge bzw. Fracht für die jeweilige Branche abgeschätzt werden.

In den Produktionserhebungen des statistischen Bundesamtes sind Produktionsdaten über Güter eingeteilt nach dem Güterverzeichnis für Produktionsstatistiken erhältlich. Im statistischen Jahrbuch NRW für 2010 sind die Anzahl der Betriebe, die Produktionsmenge sowie der Produktionswert und der Produktionsanteil NRWs am gesamten Bundesgebiet für Güter-

abteilungen und Güterklassen zu finden. Die Einheit für die Angabe der Produktionsmengen variiert allerdings mit dem Produkt. So sind z. B. Metallkonstruktionen in Stück und Stahlgießerzeugnisse in Tonnen angegeben. Außerdem sind nicht für alle angegebenen Güterklassen überhaupt Produktionsmengen angegeben, sondern nur der Produktionswert in Euro. Ein direkter Vergleich wird so erschwert.

Besonders Metalle (45 %), Metallerzeugnisse (30 %) und Maschinen (23 %) aus NRW haben einen großen Anteil am Produktionswert von ganz Deutschland und weisen zusammen genommen auch die meisten Betriebe auf. Hohe Anteile am Produktionswert sind auch bei den chemischen Erzeugnissen (35 %) und den Möbeln (37 %) zu verzeichnen.

Auch Textilien (29 %), Bekleidung (22 %) und Papier, Pappe (23 %) sowie Holz (19 %) aus NRW stellen einen großen Anteil am Produktionswert des gesamten Bundesgebiets.

Die Anteile NRWs an der Produktion der aufgeführten Güter sind insgesamt sehr hoch. Das ergibt sich allein schon daraus, dass NRW das bevölkerungsreichste Bundesland Deutschlands ist und im Jahr 2009 auch wirtschaftsstärkste.

Betrachtet man die bezüglich des Produktionswerts am meisten produzierten Güter noch einmal unter dem Gesichtspunkt der Abwasserrelevanz, so können im Hinblick darauf die Möbel und auch elektrische Erzeugnisse aufgrund des geringen Abwasseranfalls bei der Produktion vernachlässigt werden. Als relevante Branchen ergeben sich auch nach dieser Betrachtung vor allem die Metallbranche (Metalle, Metallerzeugnisse, Maschinenbau), die chemische Industrie, die Lebensmittel und auch die Textilindustrie sowie die Holz, Papier und Pappe herstellende Industrie.

Die Daten des Statistischen Bundesamtes über Produktionszahlen bzw. Produktionswerte können im Hinblick auf eine Abschätzung der Relevanz einzelner Branchen noch weiter ausgewertet werden. Da nicht für alle Güterklassen und –abteilungen Produktionsmengen verfügbar sind, wohl aber der Produktionswert in Euro, kann man eine Vorsortierung hinsichtlich der Relevanz dieser Güterklassen und der zugehörigen Branchen vornehmen. Dazu wurden die Güterabteilungen aus dem Statistischen Jahrbuch NRW 2010 den für das Projekt vorgeschlagenen Branchen zugeordnet. Im Anschluss wurde der Produktionswert der so festgelegten Branchen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2-5 dargestellt.

Tabelle 2-5 Zuordnung Güterabteilungen und ermittelte Produktionswerte Branchen

Projektbranchenbezeichnung	Produktionswert [1.000 EUR]	Güterabteilungen nach GP 2009
Metall	82.488.658 €	24, 25, 28
Lebensmittel	27.597.379 €	10, 11 12
Holz, Zellstoff, Papier	9.764.838 €	16, 17
Mineralöl, synthetische Öle	6.881.013 €	19
Druckereien u. ä.	3.727.649 €	18
Textil, Leder, Pelze	2.808.637 €	13, 14

Man erhält auf diesem Weg als die drei größten Branchen Metall, Lebensmittel sowie Holz, Zellstoff, Papier. Für diese Branchen können wiederum mit Hilfe von Produktionszahlen als besonders relevant einzustufende Unterbranchen bzw. Verfahren identifiziert werden, für die dann spezifische Kennzahlen bezüglich des Abwasseranfalls und möglicher Abwasserfrachten anhand von Literatur ermittelt werden können.

In der Güterklasse 1721 (Wellpapier und –pappe, Verpackungsmittel aus Papier, Karton und Pappe) wurden im Jahr 2009 laut statistischem Bundesamt 1.543.413 t produziert. Laut ATV-Handbuch für Veredelung (SVARDAL, 2001) liegt der spezifische Abwasseranfall für die Produktion von Pappe zwischen 0 und 20 m³/t sowie die spezifische CSB-Fracht zwischen 5 und 15 kg/t Produkt. Unter der Annahme mittleren Abwasseranfalls (10 m³/t) und einer CSB-Fracht von 8 kg/t kommt man in dieser Güterklasse auf eine Abwassermenge von 15.434.130 m³/a und eine CSB-Fracht von 12.347,3 t/a.

An dieser Stelle kann so allerdings nur eine grobe Abschätzung hinsichtlich der tatsächlichen Mengen und Frachten gegeben werden. Für zuverlässige Abschätzungen von Abwassermengen und Frachten mit Hilfe solcher Kennzahlen ist eine stärkere Differenzierung bezüglich des Produktionsprozesses nötig, da die Kennzahlen prozess- und produktspezifisch sehr verschieden sind. Dies erfolgt im Rahmen des Arbeitspakets 3 für die ausgewählten Branchen.

2.1.5 Erkenntnisse und Implikationen für die Projektbearbeitung

Die Auswertung unterschiedlicher Statistiken, Datenbanken, überlassener Daten und Literatur führt zu dem in Tabelle 2-6 zusammengefassten Ranking relevanter Branchen.

Tabelle 2-6 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 ^{a)}	Abwassermenge ^{b)}	Fracht ^{c)*}		Spurenstoffe ^{c)**}	
			CSB	AOX	EDTA	PFT (PFOS, PFOA)
Chemie	+++	+++++	+++++	+++++	++++	++++
Papier	++	++	+++	+	+++++	+
Metall	+++++	+++	++	+	X	X bzw.(+++) ^d
Lebensmittel	+++	+++	++	+	+	+
Textil	++	+	+	+	+	+++ bzw. (+) ^d

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 4.1).

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 vor allen Dingen zahlenmäßig eine bedeutsame Branche dar. In den ausgewerteten Wasserverbandsdaten wurde sie im Hinblick auf Anzahl der Betriebe und Einleitungswassermenge als einer der größten Indirekteinleiter identifiziert.

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.

Die unter den Indirekteinleitern noch zahlenmäßig stark vertretenen Betriebe zur Abfallbehandlung wurden hier ebenso nicht weiter betrachtet, da ihnen ein eigenes Vorhaben als „Programm zur Reduzierung der Gewässerbelastung aus Chemischphysikalischen Behandlungsanlagen in Nordrhein-Westfalen“ gewidmet ist (MKULNV, 2012).

Wie bereits erwähnt, ist es für die weitergehende Analyse von Eliminations- bzw. Vermeidungsmöglichkeiten von spurenstoffrelevanten Industriechemikalien notwendig, die einzelnen Branchen stärker zu differenzieren, weil sich die Art der Betriebe und der angewandten Verfahren innerhalb einer Branche stark unterscheiden können. Aufgrund der fehlenden Analysedaten ist es notwendig über Literaturstudien weitere Unterbranchen zu identifizieren, die im Hinblick auf die Emission von Industriechemikalien eine besondere Relevanz haben.

Neben der Fokussierung auf spezielle Prozesse in einer Teilbranche können auch grundlegenden Verfahrensschritten, die branchenübergreifend unabhängig von spezifischen Produktionsschritten in vielen Betrieben auf vergleichbare Weise Anwendung finden (z. B. Trocknung, Reinigung etc.) betrachtet werden. Diese Strukturierung wurde beispielweise bei der

Erstellung des Merkblatts über die besten verfügbaren Techniken in der Nahrungsmittel-, Getränke- und Milchindustrie aufgrund der Vielzahl von unterschiedlichen Einzelprozessen angewendet. Eine solche Herangehensweise wurde allerdings in diesem Projekt nicht abschließend betrachtet.

2.2 Identifikation relevanter Industriechemikalien und spurenstoff-relevanter Produktionsrückstände

Das Arbeitspaket 2 setzt sich mit der Gesamtheit der zu betrachtenden Industriechemikalien im Spurenstoffbereich auseinander und identifiziert zunächst relevante Stoffe und Stoffgruppen auf Grundlage vorhandener Literatur und Daten. Die Identifikation relevanter Industriechemikalien erfolgt dabei aus verschiedenen Blickwinkeln, wie in Bild 2-20 illustriert.

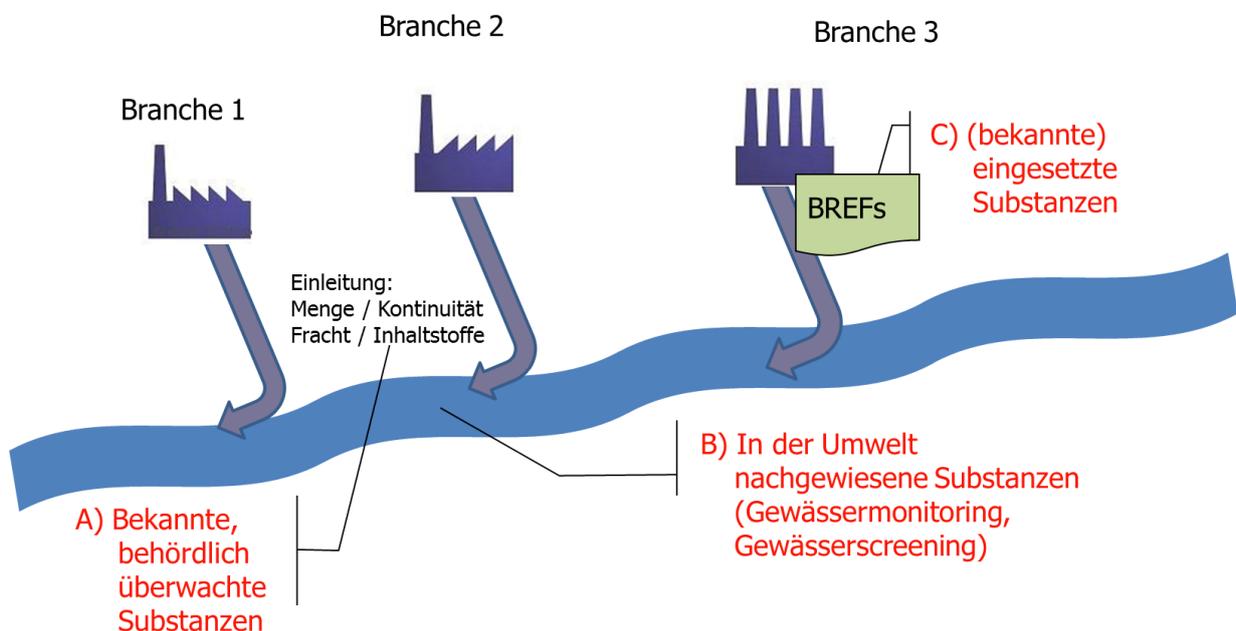


Bild 2-20 Ansatzpunkte zur Identifikation relevanter Stoffe in und aus Industriebetrieben

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.

Tabelle 2-7 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"> • Wasserrahmenrichtlinie und Oberflächengewässer-verordnung • Rheinstoffliste der IKSR • Anhänge zur Abwasserverordnung • Überwachungsergebnisse in den D-E-A Datenbanken • PRTR (Pollution Release and Transfer Register) 	<ul style="list-style-type: none"> • Ergebnisse der Gewässerüberwachung • Alarmmonitoring • spezielle Screeningprogramme (Rheine Ruhr, PFT Kampagne, Forschungsvorhaben ...) • Perspektive und Vorschläge der Gewässernutzer, insb. der Trinkwasserwerke 	<ul style="list-style-type: none"> • Branchenspezifische BREF Dokumente • Datenbank ÖKOPRO • Auswertung von Fachliteratur (in diesem Fall fokussiert auf die Papierindustrie)

Die Daten aus der behördlichen Überwachung von Abwassereinleitung sowie der Gewässermonitoring und Screeningverfahren stellen den Grundstock an Information über Emissionen und Immissionen dar. Diese werden ergänzt durch Angaben aus den BREF Dokumenten sowie Ergebnisse von Einzeluntersuchungen. Im Einzelnen wurden für die Chemikalienidentifikation/ -eingrenzung die in Tabelle 2-7 aufgeführten Quellen ausgewertet.

2.2.1 Relevante Substanzen – Blickwinkel: gesetzliche Regulierung und Vereinbarungen (Ansatz A)

2.2.1.1 Wasserrahmenrichtlinie und Richtlinie über Umweltqualitätsnormen; Oberflächengewässerverordnung (Stand Juli 2011)

Die Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen (UQN) im Bereich der Wasserpolitik legt für die prioritären und prioritären gefährlichen Stoffe Jahresdurchschnitts- und Maximalkonzentrationen im Gewässer (und teils in Biota) fest.

Die Umsetzung dieser Richtlinie in deutsches Recht erfolgte u.a. zuletzt mit der Oberflächengewässerverordnung aus dem Juli 2011. Diese geht insofern über die Angaben der UQN-Richtlinie hinaus als sie auch Umweltqualitätsnormen für flussgebietspezifische Schadstoffe zur Beurteilung des ökologischen Zustands und des ökologischen Potenzials festlegt.

Für die Substanzen der ersten Liste von 33 prioritären und prioritären gefährlichen Stoffen wurden bereits die Eintragspfade und möglichen Verminderungs- und Vermeidungsansätze analysiert (UBA 2002, UBA 2007). Umfängliche Betrachtungen dieser Substanzen werden daher im Rahmen dieses Projektes nicht durchgeführt.

Zudem sind für viele der Substanzen die von der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins definierten Zielwerte eingehalten (IKSR, 2011 – Rheinstoffliste 2011).

Im Januar 2012 hat die Europäische Kommission einen Vorschlag zur Aufnahme von 15 neuen prioritären Stoffen gemacht (COM (2011) 876), darunter die Industriechemikalien Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und Hexabromocyclododekan (HBCDD) und diese neu in die Liste aufgenommen (Richtlinie 2013/39 /EU).

2.2.1.2 Rheinstoffliste

Die Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) definiert in ihrer Rheinstoffliste diejenigen Substanzen, die im Einzugsgebiet des Rhein als relevant im Hinblick auf die Erreichung der Ziele des Programms „Rhein 2020“ erachtet werden. Einen Auszug der Rheinstoffliste gibt Tabelle 2-8. Die Rheinstoffliste berücksichtigt zum einen Stoffe, für die die Zielvorgaben bislang überschritten sind, als auch Stoffe für die nach WRRL ein Trendmonitoring zu erstellen ist. Des Weiteren fließen häufig im Gewässer detektierte Stoffe mit ein und nicht bewertete Stoffe, die sich in der Trinkwasseraufbereitung nicht oder nur mit erhöhtem Aufwand entfernen lassen. Gerade im Hinblick auf die Einhaltung von Zielwerten stellt die aktuelle Rheinstoffliste immer auch eine Bewertung der Ist-Situation dar. In anderen, hydraulisch schwächeren Gewässern, die stark mit Abwasser belastet sind mag sich eine andere Situation und damit Stoffauswahl ergeben. Zur Orientierung ist im Anhang die Gesamtliste der Stoffe mit Zielvorgaben hinterlegt (Tabelle 8-3).

Tabelle 2-8 Rheinstoffliste 2011 ohne Pestizide, RKM, Arzneistoffe und Schwermetalle oder anorganische Verbindungen

die gelisteten Substanzen sind im Rheinmessprogramm Chemie zu untersuchen. Stoffe der Prüfliste werden dabei nicht berücksichtigt. Über diese werden Daten aus verschiedenen Quellen gesammelt, um die Relevanz dieser Stoffe für das Rheineinzugsgebiet zu beurteilen.

CAS Nr	Stoff	Zielvorgabe	JD-UQN (WRRL)	
		[µg/l]		
14798-03-9	Ammonium-N	200		(1,2)
117-81-7	Diethylhexylphthalat (DEHP)		1,3	(4T, 5)
32534-81-9	bromierte Diphenylether		0,0005	(4T)
111-96-6	Diglyme			(6)
60-00-4	EDTA			(6)
67-43-6	DTPA			(6)
637-92-3	ETBE			(6)
118-74-1	Hexachlorbenzen	0,001	0,1	(1,3,4T)
1634-04-4	MTBE			(6)
104-40-5	Nonylphenole/4-(para)-n- Nonylphenol		0,3	(4)
	Zinnorganika (organische Zinnverbindungen)			
140-66-9	Octylphenole/ 4-tert-Octylphenol		0,1	(4)

CAS Nr	Stoff	Zielvorgabe	JD-UQN (WRRL)	
		[µg/l]		
	PCB	0,0001		(1,2,5)
1763-23-1	PFT / Perfluorooctane sulfonic acid and its derivatives (PFOS)		0,00065	(6, 4S)
36643-28-4	Tributylzinnverbindungen(Tributylzinn-kation)	0,001	0,0002	(1,4T)
58-89-9	HCH gamma-HCH(Lindan)	0,1	0,1	(1,4T)
	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)			
	ΣPAK(Summe aus)	0,1		
	Benzo(b)fluoranthren,			
	Benzo(k)fluoranthren,			
	Benzo(ghi)perylen,			
	Indeno(1,2,3-cd)pyren)			
	Benzo(a)pyren	0,01		(1,4T,5)
120-12-7	Anthracen		0,1	(4T)
206-44-0	Fluoranthren		0,1	(4T)
Prüfliste				
80-05-7	Bisphenol A			
106-47-8	4-Chloranilin	0,05		(1,2)
106-46-7	1,4 Dichlorbenzen	0,02		(1)
123-91-1	1,4 Dioxan			(7)
87-68-3	Hexachlorbutadien		0,1	(4,4T)
608-93-5	Pentachlorbenzen		0,007	(4T)
wobei	(1) Stoffe des Aktionsprogramms Rhein (APR) 1987-2000 und/oder des Programms Rhein 2020 (2) Rhein-relevante Stoffe (entsprechend Anlage VIII der WRRL, 1-9) (3) Stoffe der Anlage IX der WRRL (4) Prioritäre (gefährliche) Stoffe (Anlage X WRRL) (4T) Prioritäre Stoffe, für die ein Trendmonitoring durchzuführen ist (entsprechend der RL 2008/105/EG, § 3, Abs. 3) (4S) neue prioritäre (gefährliche) Stoffe (Anlage X WRRL) (5) OSPAR-Stoffe mit prioritärem Handlungsbedarf (6) Trinkwasserrelevante Stoffe (entsprechend IKSr-Bericht Nr. 161) (7) Von der IAWR als Trinkwasserrelevanter Stoff vorgeschlagen.			

2.2.1.3 Abwasserverordnung³

Die Abwasserverordnung bildet im Rahmen der wasserrechtlichen Genehmigung ein Instrument zur Umsetzung des Stands der Technik in der Abwasserbehandlung. Im Hinblick auf den Einsatz von Industriechemikalien regeln die branchenspezifischen Anhänge die Verwendung und den Einsatz bzw. begrenzen die Emission über das Abwasser. In den Anhängen der Abwasserverordnung werden insgesamt nur wenige Einzelsubstanzen (organische Spurenstoffe) reguliert, wobei zumeist keine Grenzwerte festgelegt werden sondern generell

³ Abwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Juni 2004 (BGBl. I S. 1108, 2625)

gefordert wird, dass sie nicht im Abwasser enthalten sein dürfen oder die Verwendung einzuschränken ist, bis hin zum Verzicht auf die Verwendung (s. Tabelle 8-2).

Die folgenden Substanzen finden in den Anhängen Erwähnung

- organischen Komplexbildner (19, 27, 28, 29, 31, 38, 40, 43, 49, 53, 54 und 56)
- schlecht abbaubare Tenside (4, 38 und 57)
- Alkylphenoethoxylate (28, 37, 38, 57)

Auch hier finden sich wieder einige der schon im Kapitel 2.1 (AP 1) benannten relevanten Branchen (Zellstoff und Papier – 19 und 28; Metallverarbeitung - 40; Chemiefaserherstellung - 43).

Für PFT-Verbindungen sind (derzeit) keine gesetzlichen Anforderungen definiert.

Im Zuge der Problematik von PFCs in Abwässern, auch der Papierindustrie wurden zuletzt für die Revion des Anhang 28 vorgeschlagen, im Abschnitt B „Allgemeine Anforderungen“ einzufügen: „Verzicht auf den Einsatz von Betriebs- und Hilfsstoffen, die perfluorierte Verbindungen enthalten oder zu deren Bildung beitragen können“ verbunden mit Einzelfallprüfung und Nachweispflicht der Betriebe und Hilfsmittelhersteller (Reichart, 2009).

In Tabelle 8-1 sind die bisher überwachten Stoffe für Betriebe mit Direkteinleitungsgenehmigungen nach Anhang 28 der Abwasserverordnung zusammengestellt. Demnach liegen nur für eine geringe Zahl organischer Spurenstoffen Messwerte vor (Komplexbildner, Tenside und perfluorierte Kohlenwasserstoffverbindungen). Des Weiteren werden noch verschiedene Wirkparameter für die Toxizität bestimmt.

Angaben zu den Stoffkonzentrationen der organischen Substanzen finden sich in Tabelle 2-9. Außer für die Komplexbildner sind keine auffallend hohen Werte festzustellen.

Tabelle 2-9 Überwachte Stoffe und Messergebnisse an Einleitemesststellen nach Anhang 28 AbwV (Papier)

Zahlenwerte geben die Mittelwerte der Messungen wieder (Ergebnisse < Nachweisgrenze wurden mit Null eingerechnet) Zeitraum 2007-2010 (Abfrage NIKLAS-IGL Datenbank)

*Stoffnummer in Datenbank

Stoff Nr*	Stoffbezeichnung oder Parameter	Einheit	Betriebsnummer						
			5	253	347	467	574	713	817
			Mittelwerte über Messergebnisse						
1343	Adsorbierbares organisches Halogen (AOX)	mg/l	0,03			0,02	0,03		0,19
1343	Adsorbierbares organisches Halogen (AOX)	µg/l		32,70				355,6	
1521	Organischer Kohlenstoff, gelöst	mg/l							49,76

Stoff Nr*	Stoffbezeichnung oder Parameter	Einheit	Betriebsnummer						
			5	253	347	467	574	713	817
Mittelwerte über Messergebnisse									
1523	Organischer Kohlenstoff, gesamt (TOC)	mg/l	10,09	10,10	13,70	92,91	33,78	34,71	51,86
1533	Chemischer Sauerstoffbedarf	mg/l	40,83	32,75	36,00	279,6	117,7	136,3	153,8
1561	Anionische Tenside	mg/l							0,28
1567	Nichtionische Tenside	mg/l							0,00
1635	Biochem. Sauerstoffbedarf m. Ath, in 5Ta	mg/l				4,33			
1665	Giftwirkung von Abwasser auf Fischeier	-		1,52		1,00	1,31	1,00	1,00
1516	Hemmung des Wachstums von Lemna Minor	-						1,00	
1674	Hemmung der Lichtemission von Photobact.	-		2,00					
1675	Daphnientoxizität	-						1,40	1,00
1676	Algengiftigkeit, Fluoreszenzmessung	-		1,25			2,80	1,00	2,00
2600	Nitrilotriessigsäure (NTA)	µg/l	3,76	4,17	0,00	15,00	13,42	20,00	2,25
2604	1,3-Propylendinitrilotetraessigsäure	µg/l		0,00		0,00	0,00		0,12
2605	Ethylendinitrilotetraessigsäure (EDTA)	µg/l	13,25	26,33	1,40	250	819,7	3,07	65,32
2608	Diethylentriaminpentessigsäure (DTPA)	µg/l	0,00	0,00	4,30	6325	4381	2,42	20,47
2792	Perfluoroktansäure	ng/l	0,00	0,00					77,00
2793	Perfluoroktansulfonsäure	ng/l	0,00	0,00					0,00
2853	Perfluorbutansäure	ng/l	0,00						
2854	Perfluorpentansäure	ng/l	0,00						
2855	Perfluorhexansäure	ng/l	0,00						
2856	Perfluorheptansäure	ng/l	0,00						
2857	Perfluorononansäure	ng/l	0,00						
2858	Perfluordekansäure	ng/l	0,00						
2992	Summe aus PFOA und PFOS	ng/l		0,00					77,00
4007	Perfluoroktansulfonsäure Isomeren	ng/l	0,00						
4008	Perfluoroktansäure Isomeren	ng/l	0,00						

Stoff Nr*	Stoffbezeichnung oder Parameter	Einheit	Betriebsnummer						
			5	253	347	467	574	713	817
Mittelwerte über Messergebnisse									
4009	Perfluorbutansulfonsäure Isomeren	ng/l	0,00						
4010	Perfluorhexansulfonsäure Isomeren	ng/l	0,00						
4013	Summe aus 10 ausgewählten PFT	ng/l	0,00						

2.2.1.4 Schadstofffreisetzungs- und –verbringungsregister (Pollution Release and Transfer Register – PRTR)

Als weitere Quelle sowohl für Informationen über Industriechemikalien als auch Betriebe bietet das Schadstofffreisetzungs- und –verbringungsregister.

Mit Verordnung (EG) Nr. 166/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates wurde die Schaffung eines Europäischen Schadstofffreisetzungs- und –verbringungsregisters beschlossen und damit Berichtspflichten über Einleitungen in die Umwelt bzw die Verbringung mit dem Abwasser oder Abfall. Das Europäische PRTR erfasst nur Betriebe bestimmter Tätigkeiten, die definierte Kapazitätsschwellenwerte überschreiten. Es orientiert sich dabei weitgehend an den Arten von Betrieben die auch unter die Verordnung der Richtlinie über die Integrierten Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie) fallen.

Das Register erfasst die Freisetzungen von Stoffen in Luft, Wasser und Boden sowie die Verbringungen von im Abwasser enthaltenen Schadstoffen außerhalb des Standorts soweit diese einen festgelegten Schwellenwert für die Jahresfracht überschreiten. Die Berichterstattung hinsichtlich der Emissionen ins Gewässer bzw. Verbringung mit dem Abwasser umfasst 71 Parameter. Darunter sind bei den für unsere Fragestellung maßgeblichen organischen Verbindungen verschiedene polyzyklische aromatische Verbindungen, chlor-organische Verbindungen sowie Nonylphenol, Octylphenol und Pentachlorphenol und eine Reihe von Stoffen aus der Liste der prioritären Stoffe (vgl. Tabelle 2-10).

Die Ermittlung von Emittenten dieser Stoffe in NRW anhand der PRTR Datenbank (www.prtr.de – jetzt www.thru.de) ergab für Nonylphenol und Octylphenol nur einen Betrieb und eine Kläranlage. Dabei verbringt die Sasol Germany GmbH im Werk Marl diese Stoffe mit dem Abwasser. Die Kläranlage Münster Hauptkläranlage leitet sie in Gewässer ein. Diese ist auch der einzige in NRW aufgeführte Emittent für DEHP.

Tabelle 2-10 Stoffe und Schwellenwerte für die Freisetzung nach PRTR (Auszug; nur organische, industrierelevante Substanzen)

CAS	Schadstoff Stoff- bezeichnung	Schwellenwerte für die Freisetzung			Anzahl zutreffender Standorte in NRW
		in die Luft (Spalte 1a)	in Gewässer (Spalte 1b)	in den Boden (Spalte 1c)	
		kg/Jahr	kg/Jahr	kg/Jahr	
85535-84-8	Chloralkane, C10-C13	—	1	1	
107-06-2	1,2-Dichlorethan (EDC)	1'000	10	10	4
75-09-2	Dichlormethan (DCM)	1'000	10	10	3
	Halogenierte organische Verbindungen (als AOX)	—	1'000	1'000	
118-74-1	Hexachlorbenzol(HCB)	10	1	1	0
1336-36-3	Polychlorierte Biphenyle (PCBs)	0,1	0,1	0,1	0
127-18-4	Tetrachlorethen (PER)	2'000	10	—	0
56-23-5	Tetrachlormethan (TCM)	100	1	—	2
12002-48-1	Trichlorbenzole (TCB) (alle Isomere)	10	1	—	--
79-01-6	Trichlorethylen	2'000	10	—	0
67-66-3	Trichlormethan	500	10	—	3
75-01-4	Vinylchlorid	1'000	10	10	4
120-12-7	Anthracen	50	1	1	
206-44-0	Fluoranthen	—	1	—	6
71-43-2	Benzol	1'000	200 als BTEX	200 als BTEX	5
	Bromierte Diphenylether (PBDE)	—	1	1	0
	Nonylphenol und Nonylphenoethoxylate (NP/NPEs)	—	1	1	2
100-41-4	Ethylbenzol	—	200 als BTEX	200 als BTEX	4
75-21-8	Ethylenoxid	1'000	10	10	1
91-20-3	Naphthalin	100	10	10	4
	Zinnorganische Verbin- dungen (als Gesamt SN)	—	50	50	
117-81-7	Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	10	1	1	1
108-95-2	Phenole (als Gesamt-C)	—	20	20	18
	polyzyklische aroma- tische Kohlenwasser- stoffe (PAK)	50	5	5	5
108-88-3	Toluol	—	200 als BTEX	200 als BTEX	8
	Tributylzinn und Verbindungen	—	1	1	

CAS	Schadstoff Stoff- bezeichnung	Schwellenwerte für die Freisetzung			Anzahl zutreffender Standorte in NRW
		in die Luft (Spalte 1a)	in Gewässer (Spalte 1b)	in den Boden (Spalte 1c)	
		kg/Jahr	kg/Jahr	kg/Jahr	
	Triphenylzinn und Verbindungen	—	1	1	
1330-20-7	Xylole	—	200 als BTEX	200 als BTEX	2
1806-26-4	Octylphenole und Octylphenoethoxylate	—	1	—	2
191-24-2	Benzo(g,h,i)perylen		1		0

2.2.2 Relevante Substanzen – Blickwinkel „Nachweis im Gewässer“ (Ansatz B)

Die Gewässerüberwachung in NRW erfolgt durch das LANUV an einer Reihe von Messstellen. Von besonderer Bedeutung sind dabei die 9 Trendmessstellen am Rhein und den Mündungen seiner Zuflüsse sowie weitere Messstellen an der Ruhr. Daneben erheben die Trinkwasserversorger ebenfalls Daten zur Qualität ihres Rohwassers.

Neben den gesetzlich vorgeschriebenen Substanzen zur Beurteilung der Oberflächengewässerqualität (Stichwort Wasserrahmenrichtlinie, Oberflächengewässer Verordnung) erfolgt auch ein zeitnahes Gewässermonitoring (Zielsetzung Trinkwasserschutz), das als Stoffscreening angelegt ist und unbekannte Substanzen oder ungewöhnlich erhöhte Stoffkonzentrationen erfasst.

Darunter fällt auch das Alarmmonitoring am Rhein nach Maßgabe der Vereinbarungen der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR). Ergebnisse zu diesen Messungen finden sich im ELWAS System (<http://www.elwasims.nrw.de>) sowie in der Datenbank des Onlinemonitorings der Gewässerüberwachung auf den Webseiten des LANUV (<http://luadb.lids.nrw.de/LUA/gues/welcome.htm>). Zudem informieren die Berichte des Alarmmonitoring über besondere Befunde und gezielte Screeninguntersuchungen wie sie im Rahmen des Projektes Reine Ruhr durchgeführt wurden.

Eine Auswertung der Daten zum Stand Jahr 2012 ergab

- Das Substanzspektrum der Gewässerüberwachung umfasst die Stoffgruppen:
 - Biozide,
 - Metalle und Halbmetalle,
 - Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK),
 - Aromaten und Phenole,

- leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe
- Perfluorierte Tenside (PFT);
- Komplexbildner
- Arzneistoffe, und
- Röntgenkontrastmittel
- Darunter sind mit den Komplexbildnern, den perfluorierten Verbindungen sowie den PAKs, Aromaten & Phenolen, und den leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe Stoffklassen vertreten, die aus Punktquellen wie industriellen Einleitungen stammen.
- Komplexbildner: EDTA wird an allen Messstellen in Konzentrationen zwischen 2 und 8 µg/l gefunden. Besonders hohe Werte mit 6 und 8 µg/l finden sich an der Lippe bei Wesel und in der Ruhr bei Mülheim. DTPA wird an vielen Messstellen überhaupt nicht nachgewiesen. Funde mit hohen Konzentrationen gibt es hingegen in der Ruhr bei Hattingen und bei Mülheim mit 4 – 6,5 µg/l.
- PFTs werden nur noch selten in Konzentrationen > 0,01 µg/l detektiert.
- Einzelstoffe mit wiederkehrender Detektion in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze sind
 - Die Lösemittel Diglyme, Triglyme und Tetraglyme wurden in den Jahren 2008-2009 im Rhein im unteren einstelligen µg/l Bereich gefunden. Die Messungen der letzten Jahre 2010-2011 bleiben zumeist unterhalb der mit 0,5 µg/l festgelegten Bestimmungsgrenze.
 - Benzotriazol und Methylbenzotriazole waren in 2011 an allen Messstellen nachweisbar. Die Mittelwerte liegen zumeist zwischen 0,4 und 1 µg/l. In der Wupper bei Opladen und der Lippe bei Wesel werden für beide Substanzen im Schnitt 1 – 1.5 µg/l. Die Belastung an der Emschermündung mit Konzentrationen von 13 µg/l für Summe 4- und 5-Methylbenzotriazol und knapp 6 µg/l für Benzotriazole sind deutlich von der Einleitung des Emschermündungsklärwerts beeinflusst.
 - Triacetonamin wird regelmäßig an der Messstelle Lippe bei Wesel mit Maximalwerten um 1 µg/l in den letzten beiden Jahren 2011 und 2010 nachgewiesen, die Mittelwerte erreichen dort 0,25 bis 0.57 µg/l. Höhere Konzentrationen wurden an diversen Messstellen längs des Rhein gefunden (Bad Honnef, Düsseldorf Flehe, Kleve Bimmen), lagen jedoch in 2012 zumeist unter der Bestimmungsgrenze von 0,75 µg/l.
 - TMDD (Surfynol 104): regelmäßiger Nachweis in den letzten zwei Jahren (2011 und 2010) in der Ruhr (Fröndenberg, Hattingen, Mülheim) in durchschnittlichen Konzentrationen von 0.6 – 0.8 µg/l und in der Lippe bei Wesel und in der Sieg in Menden
 - TCPP wird regelmäßig in der Lippe bei Wesel in Jahresmittelwerten von 0,3 – 0,5µg/l ermittelt. Die Maximalkonzentrationen der Einzelmessungen bleiben unter 1 µg/l.

Die sich aus der Analyse aus verschiedenen Betrachtungswinkeln ergebenden relevanten Substanzen sind in nachfolgender Tabelle hinsichtlich ihrer gesetzlichen Regulation oder Begrenzung zusammengefasst.

Tabelle 2-11 Gesetzliche Regelungen und internationale Übereinkommen zur Begrenzung von Stoffen im Gewässer

+ diskutiert als Vorschlag zur Änderung der Liste prioritärer Stoffe

^a WRRL/Richtlinie über Umweltqualitätsnormen (2013/39/EU) Wert für Binnen-Oberflächengewässer

[^] Vorschlag ecotoxzentrum

<http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/qualitaetskriterienvorschlaege-oekotoxzentrum/>

* IAWR Empfehlung Zielwert für naturfremde organische Stoffe im Rohwasser zur Trinkwassergewinnung;

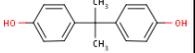
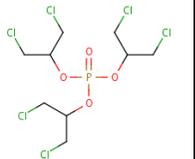
** IAWR, IAWD, RIWA: „Donau-, Maas- und Rhein-Memorandum 2008“, vorgeschlagener Zielwert;

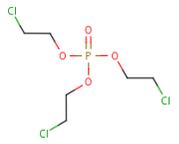
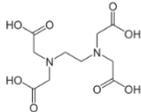
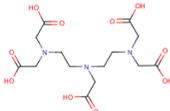
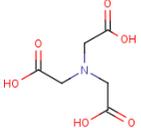
o keine Festlegungen

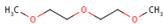
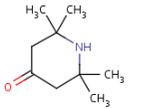
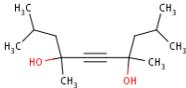
Ziel	Emissionen			Immissionen	
	Betrieb			Gewässer	
	Bei der Verwendung in bestimmten Prozessen	Vor der Verbringung mit dem Abwasser			
Prinzip	Stoffverbote	Emissionsbegrenzung & -vermeidung	Anforderung an das Abwasser	Anforderung an die Umweltqualität	
Gesetzliche Regelung	Stockholmer Übereinkommen POPs	IED, PRTR, Verordnung BREF u.a.	AbwV Begrenzungen in den Anhängen	WRRL, OGewV UQN	Rheinstoffliste / IAWR
Substanz					
Nonylphenol	O	X	X (APEO in best. Herstellungsprozessen)	0,3 µg/l (JD-UQN) ^a	
Octylphenol		X	X (APEO in best. Herstellungsprozessen)	0,1 µg/l (JD-UQN) ^a	
DEHP Di(2-ethylhexyl)phthalat	O	X		1,3 µg/l (JD-UQN) ^a	
Perfluorooctansulfonsäure (PFOS)	X		o	6,5 · 10 ⁻⁴ µg/l (JD-UQN) ^a	
Perfluorooctansäure (PFOA)	O		o	o	
Bisphenol A	O	o	o	(X) ⁺ 0,24 µg/l (JD-UQN) [^]	0,1 µg/l*
EDTA	O	X	X	2.2 mg/l (JD-UQN) [^]	5 µg/l*
TCPP					0,1 µg/l*
Diglyme	O	o	o	o	1 µg/l**
2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidon (Triacetamin, TAA)	O	o	o	o	o
2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol (TMDD - Surfynol104)	O	o	o	o	o
1H-Benzotriazol	O	o	o	19 µg/l (JD-UQN) [^]	
Dioxan	O	o	o	o	o

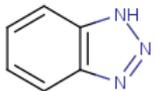
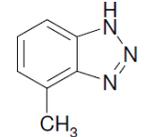
Eine Zuordnung der identifizierten Substanzen nach Verwendung in Branchen und Charakterisierung hinsichtlich chemisch-physikalischer Eigenschaften findet sich in Tabelle 2-12. Die Übersicht zeigt, dass sich die in AP 1 vorgenommene Relevanzbewertung der Branchen in NRW über Mengenumsatz und Abwasseranfall auch bei einer stoffbezogenen Betrachtung bestätigt. Viele der als Verwender genannten Industriezweige entsprechen den in NRW als relevant identifizierten Industriebetrieben/-branchen. Papier und Metall werden aufgrund der eingesetzten relevanten Industriechemikalien mit erheblichem Verlagerungspotential in die Wasserphase auch hier als besonders relevant eingestuft.

Tabelle 2-12 Stoffbeschreibung der ausgewählten Industriechemikalien (Chemisch-physikalische Aspekte und Anwendungsinformationen)

				Stoffparameter			Anwendungsparameter		
				Ref: ⁽¹⁾ ChemIDplus					
	Strukturformel Summenformel	CAS Nr.	WGK / Toxizität	Löslich- keit [mg/l] 25°C	Log Kow	Molare Masse [g/mol]	Hersteller in NRW	Anwendungsgebiete	Branche
Bisphenol A		80-05-7		120 ⁽¹⁾	3,32 ⁽¹⁾	228,28	Bayer Uerdingen	H. von Kunststoffen, insb. Polycarbonaten (70 %) und Epoxidharzen (ca. 30 %). Einsatz in der Kunststoffchemie als Stabilisator, Antioxidans, Ausgangsprodukt für Flammschutzmittel, Farbentwicklungsadditiv bei Thermopapier usw.	Chemische Industrie (Kunststoffherstellung) Fotoindustrie
Perfluorooctan- -sulfonsäure (PFOS)		1763-23-1			4,67 - 6,28 (berechnet)	500,13	Keine Produktion; Freiwilliges phasing out	Weiterhin erlaubte Anwendungen: Fotolithografie; Beschichtungen in der Fotografie, mistsuppressantsformetalplating, and; Hydraulikflüssigkeiten	Metall (Cr-Galvanik) Kunststoffgalvanik Fotografische Prozesse
Perfluorooctan- säure (PFOA)		335-67-1		3400 g/l		414,07		Imprägnierung von Geweben (Verunreinigung in den verwendeten Fluorcarbonharzen und Fluortelomere)	Textilbranche / -veredlung
Tris (2- Chlorpropyl- phosphat) TCPP		13674-87-8		7 ⁽¹⁾	3,65 ⁽¹⁾		Nein, 4 in Europa	Weichmacher und Flammschutzmittel mit leicht biozider Wirkung eingesetzt in Lacken, z. B. für Holz, und in Teppichen sowie in sonstigen Kunststoffartikeln. Auch in Couchbezügen (Ersatzstoff für TCEP)	Textil (Teppich)

	Strukturformel Summenformel	CAS Nr.	WGK / Toxizität	Stoffparameter			Anwendungsparameter		
				Ref: ⁽¹⁾ ChemIDplus	Löslichkeit [mg/l] 25°C	Log Kow	Molare Masse [g/mol]	Hersteller in NRW	Anwendungsgebiete
Tris(2-chlorethyl)-phosphat (TCEP)		115-96-8		7000 ⁽¹⁾	1,44 ⁽¹⁾	285,5		Weichmacher und Flammschutzmittel	Textil, Möbel
EDTA	 C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈ pK ₁ = 2.0, pK ₂ = 2.67, pK ₃ = 6.16 und pK ₄ = 10.26	60-00-4		1000 ⁽¹⁾	-3,86 ⁽¹⁾	292,3		<ul style="list-style-type: none"> kommerzielle und industrielle Reinigung Körperseifen und Haushaltsreiniger Bleichmittel für Zellulose und Textilien Mikronährstoffe für die Landwirtschaft Fotoentwicklung Druckfarben-herstellung Entkalker für Brauereien, die Zuckerindustrie und Molkereien Konservierungsmittel für Lebensmittel und Getränke Baustoffe Metallbeschichtung, einschließlich Leiterplatten für elektronische Anwendungen Polymerproduktion. (Dissolvine, AKZO) 	Papier, Metall Brauereien, Zuckerindustrie und Molkereien Fotoindustrie
DTPA	 C ₁₄ H ₂₃ N ₃ O ₁₀	67-43-6		4800 ⁽¹⁾	-4,91 ⁽¹⁾	393,35		Komplexbildner, Peroxidbleiche	Papier- und Zellstoffherstellung
NTA		139-13-9		59100 ⁽¹⁾	-3,81 ⁽¹⁾	191,14		Komplexbildner	

	Strukturformel Summenformel	CAS Nr.	WGK / Toxizität	Stoffparameter			Anwendungsparameter		
				Ref: ⁽¹⁾ ChemIDplus	Löslichkeit [mg/l] 25°C	Log Kow	Molare Masse [g/mol]	Hersteller in NRW	Anwendungsgebiete
	C ₆ H ₉ NO ₆ pKS1: 1 pKS2: 2,5 pKS3: 9,7								
Diglyme (HPV) Diethylglykol dimethyl ether	 C ₆ H ₁₄ O ₃	111-96-6	Schlecht biologisch abbaubar Potential für Reproduktion stoxizität	10 ⁶ (1) 20°C	-0,36 (1)	134,17	Keine bekannt, (Hauptprodu- zent Clariant)	Lösemittel für Synthesen (inertes Reaktionsmedium, Trennmittel bei der Destillation u.a. der Herstellung pharmazeutisch aktiver Bestandteile (API) Herstellung von Gummi- und Plastikerzeugnissen (PTFE Dichtungen) Herstellung von Leiterplatten Halbleiterherstellung	Chemie, Pharmazie, Halbleiterherstellu ng, Herstellung und Verarbeitung von Gummi
2,2,6,6- Tetramethyl- 4-piperidon (Triacetonamin n – TAA)	C ₉ -H ₁₇ -N-O 	826-36-8	WGK 1 Schlecht biolo-gisch abbau-bar, Schädlich für aquatische Organismen kein Potential für Bioakkumu- lation.	Leicht löslich	0,43 (1)	155,2	Evonik Degussa, Marl Herstellung von Triacetonamin Derivaten als UV Stabillisatoren	TAA ist Ausgangssubstanz Vorläufer bei der Herstellung von hocheffizienten UV Stabilisatoren Die Stabilisatoren verbessern die Eigenschaften von Kunststoffen, die intensiver Lichteinstrahlung ausgesetzt sind. Haupteinsatzgebiete sind die Automobil- und Baubranche sowie Agrarfolien.	Chemie; Herstellung von Kunststoffen
2,4,7,9- Tetramethyl- 5-decin-4,7- diol (TMDD) Surfynol 104A	C ₁₄ -H ₂₆ -O ₂ 	126-86-3				226,12	Keine bekannt (ggfs. Henkel)	Nicht-ionisches Tensid,Entschäumer wichtige Komponente in wasserlöslichen Mischungen (z.B. in Coatings), Druckfarbe und Klebstoffen mit erhöhter Oberflächenspannung Emulgator, Benetzungsmittel in Pestizidformulierungen	Druck, Chemie

	Strukturformel Summenformel	CAS Nr.	WGK / Toxizität	Stoffparameter			Anwendungsparameter		
				Löslich- keit [mg/l] 25°C	Log Kow	Molare Masse [g/mol]	Hersteller in NRW	Anwendungsgebiete	Branche
1H- Benzotriazol	 C6-H5-N3	95-14-7	WGK 1	19800 ⁽¹⁾	1,44 ⁽¹⁾	119,13	Keine bekannt	Korrosionsschutz für Buntmetalle (Passivierungsmittel, Farbe und Lacke) Korrosionsschutz in Kühlsystemen Bestandteil in Enteisungsflüssigkeiten Beimischung in Kühlflüssigkeiten und Schmierstoffen von Motoren, Silberschutz in Geschirrspülmitteln	Metall
Tolyltriazole, 4-Methyl-1H- benzotriazol (5-Methyl-1H- benzotriazol)	 CH ₃	64665- 57-2	4 CH3BT schlecht abbaubar			133	Keine bekannt		

2.2.3 Relevante Substanzen – Blickwinkel „in der Papierindustrie eingesetzte Industriechemikalien“ (Ansatz C)

Der Großteil der in der Produktion verwendeten Chemikalien unterliegt in der Regel keinen besonderen gesetzlichen Bestimmungen und ist daher hinsichtlich Einsatz- und Emissionsmengen sowie weiterer Verwendung nicht dokumentiert. Zur Führung eines Abwasserkatasters oder eine Betriebstagebuchs, welches die Betriebs- und Hilfsstoffe dokumentiert, sind nach Abwasserverordnung nur bestimmte Branchen verpflichtet (s. Tabelle 8-2).

Als Datenquellen für in bestimmten Branchen bzw. Produktionsverfahren eingesetzte Stoffe wurden daher in einem ersten Schritt die DWA-Merkblätter und entsprechende BREF-Dokumente gesichtet, die sich vor allem mit den eingesetzten Verfahren aber auch mit den Einsatzstoffen beschäftigen. Die BREF-Dokumente enthalten Informationen zu den in einem spezifischen industriellen Sektor verwendeten Technologien und Verfahren, gegenwärtiges Emissions- und Verbrauchsniveau, beste verfügbare Techniken sowie zukünftige, fortschrittliche Prozesse und Techniken.

Zur Identifikation von in der Papierbranche verwendeten Chemikalien und wie sich diese ggf. im Herstellungsprozess verändern bzw. wie viel ggf. mit dem Abwasser emittiert wird, wurde auf Daten aus dem entsprechenden BREF-Dokument sowie der Datenbank ÖKOPRO zurückgegriffen.

2.2.3.1 Auswertung des BREF-Dokuments für die Zellstoff- und Papierindustrie

Die Ergebnisse der Auswertung des BREF-Dokuments hinsichtlich der dort genannten Einsatzstoffe in der Herstellung von Zellstoff und Papier sind in Bild 2-23 dargestellt. Im ausgewerteten BVT-Merkblatt ist die Papierindustrie für die weitere Betrachtung nach den verwendeten Verfahren in 5 Gruppen unterteilt:

- (1) das Sulfatverfahren (Kapitel 2 des Merkblatts),
- (2) das Sulfitverfahren (Kapitel 3 des Merkblatts),
- (3) der mechanische und chemisch-mechanische Aufschluss (Kapitel 4 des Merkblatts),
- (4) die Aufbereitung von Altpapier (Kapitel 5 des Merkblatts)
- (5) die Papierherstellung und damit verbundene Verfahren (Kapitel 6 des Merkblatts).

Für diese 5 Verfahren wurden alle im Merkblatt beschriebenen Prozessschritte auf dort genannte Industriechemikalien geprüft. Außerdem wurde auch im Hinblick auf eine spätere **Stoffflussanalyse** der Chemikalien-Input und Output aus den einzelnen Prozessschritten aufgenommen. Bild 2-22 und Bild 2-21 zeigen anhand des BREF-Dokuments erstellte Prozessfließbilder mit Input und Output für Chemikalien und Wasser für die Altpapieraufbereitung und die Papierherstellung. Da die Zellstoffherstellung in NRW nicht ansässig ist, werden die Verfahrensfließbilder hierzu im Folgenden nicht dargestellt.

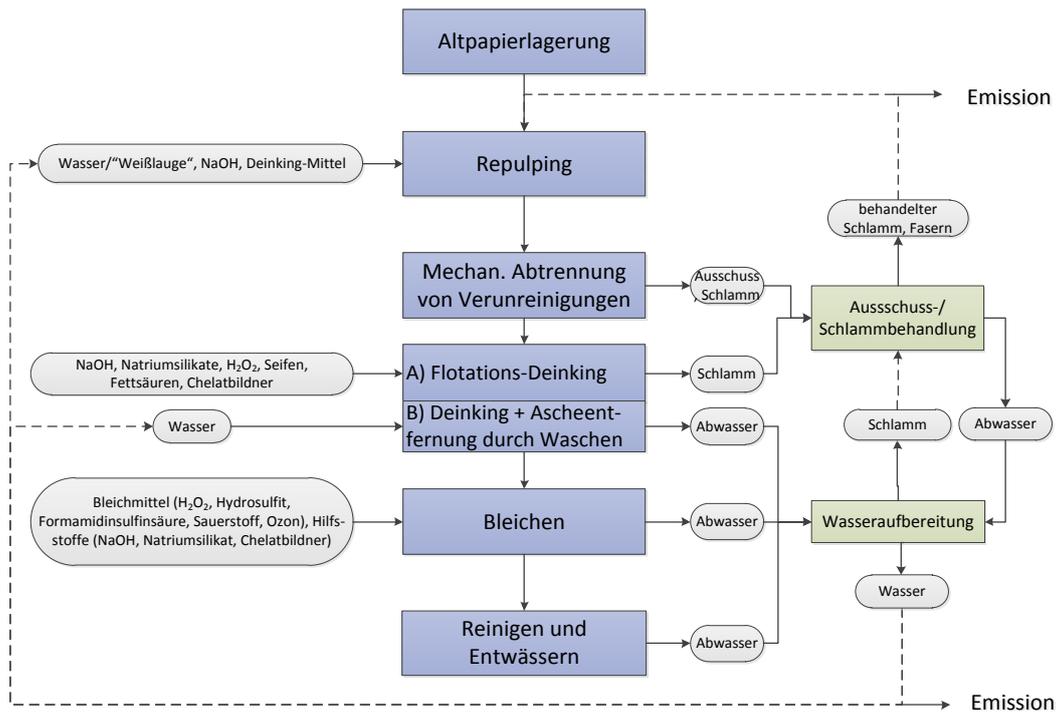


Bild 2-21 Verfahrensfliessbild mit In- und Output von Wasser-, Abwasser- und Chemikalien für die Altpapieraufbereitung auf Basis des BREF-Dokuments für die Zellstoff- und Papierindustrie

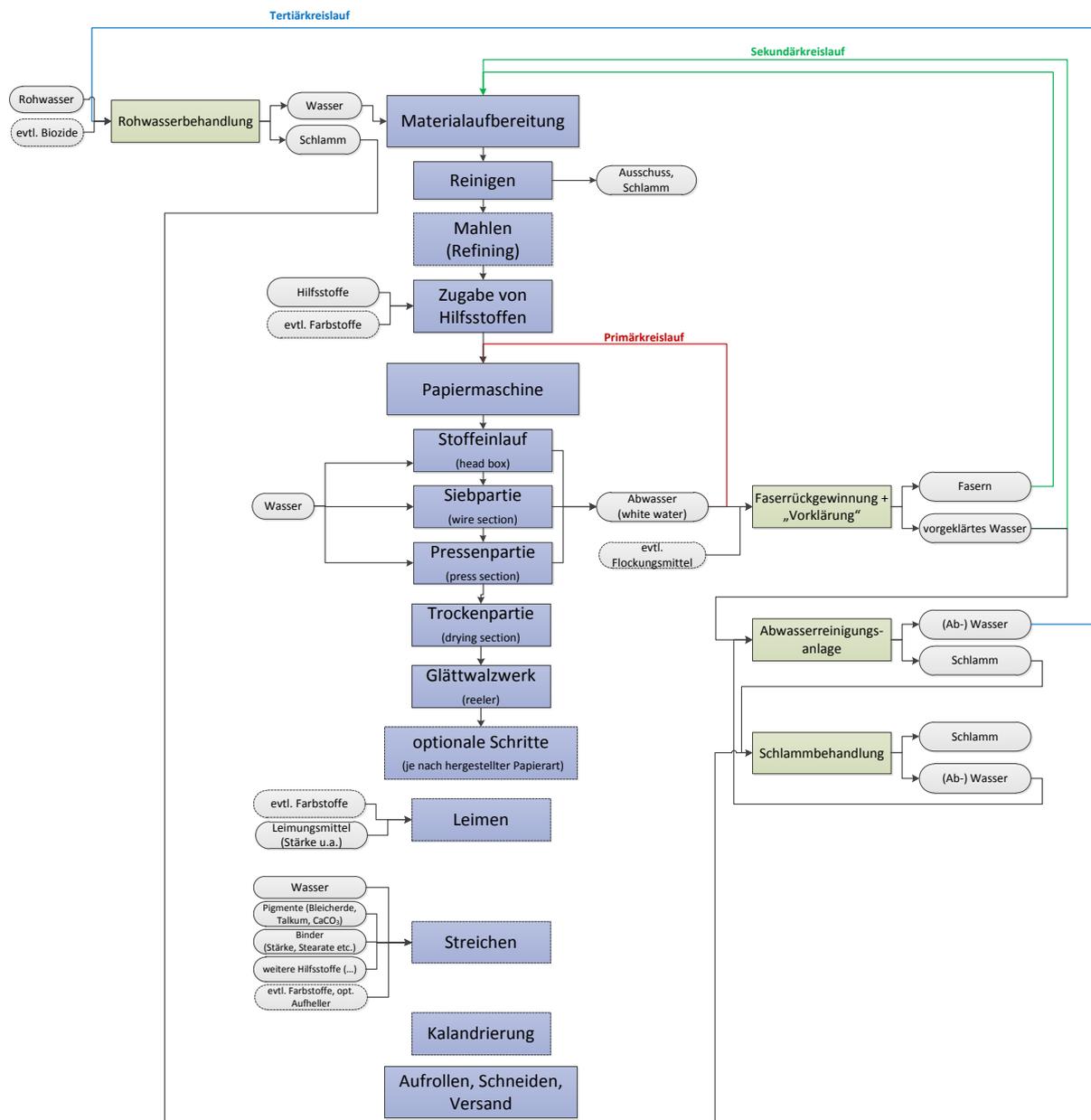


Bild 2-22 **Verfahrensfließbild mit In- und Output von Wasser-, Abwasser- und Chemikalien für die Papierherstellung auf Basis des BREF-Dokuments für die Zellstoff- und Papierindustrie**

Im Anschluss wurden die so ermittelten branchenspezifischen Industriechemikalien zu Gruppen zusammengefasst (s. Bild 2-23). Über Emissionen der genannten eingesetzten Chemikalien in den beiden Verfahren macht das BREF-Dokument keine Angaben.

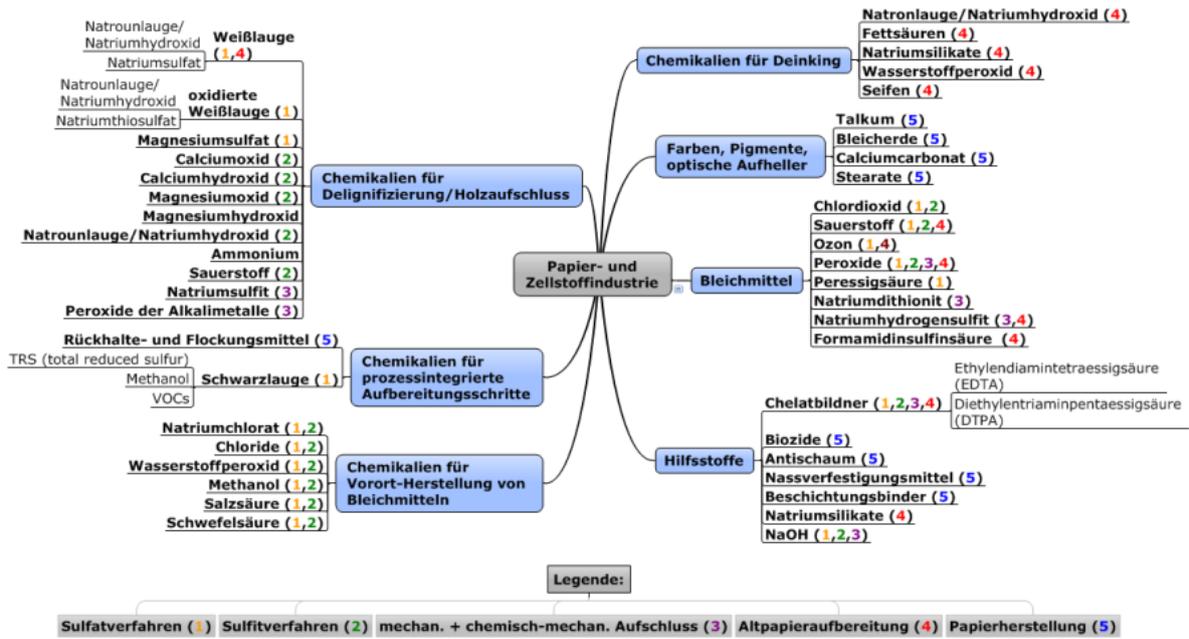


Bild 2-23 Anhand BVT-Merkblatt Zellstoff- und Papierindustrie identifizierte Industriechemikalien mit Zuordnung zu den 5 Verfahren

Für die Verfahrensschritte Altpapieraufbereitung und Papierherstellung sind die genannten Chemikaliengruppen mit den zugehörigen Wassergefährdungsklassen in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 2-13 Eingesetzte Stoffe gemäß BREF-Dokument in der Papierherstellung und Altpapieraufbereitung und deren Wassergefährdungsklassen
Nwg – nicht wasser gefährdend; k.A. – keine generelle Einstufung möglich

Stoff / Stoffgruppe	Altpapier-aufbereitung	Papier-herstellung	WGK
Leimungsmittel		X	k.A.
Biozide		X	k.A.
Antischaum		X	k.A.
Nassverfestigungsmittel		X	k.A.
Beschichtungsbinder		X	k.A.
Bleicherde		X	nicht eingestuft
Talkum		X	nwg
Calciumcarbonat		X	nwg
Stearate		X	k.A.
Rückhalte-/Flockungsmittel		X	k.A.
Peressigsäure (CH ₃ COOOH)	X		2
EDTA	X		2
DTPA	X		2
Natriumdithionit (Na ₂ S ₂ O ₄)	X		1
Natriumhydrogensulfid (NaHSO ₃)	X		1

Stoff / Stoffgruppe	Altpapier- aufbereitung	Papier- herstellung	WGK
Formamidinsulfinsäure (FAS)	X		1
Ozon (O ₃)	X		1
Natronlauge (NaOH)	X		1
Wasserstoffperoxid	X		1
Sauerstoff (O ₂)	X		nwg
Weißlauge	X		k.A.
Peroxide	X		k.A.
Natriumsilikate	X		k.A.
Seifen	X		k.A.
Fettsäuren	X		k.A.

Die dargestellten Angaben zu Chemikalien im BVT-Merkblatt sind sehr allgemein gehalten. Für eine Abschätzung der Relevanz einzelner Stoffe bzw. Stoffgruppen sind die hier verfügbaren Informationen noch nicht ausreichend.

Es ist außerdem anzumerken, dass innerhalb der BVT-Merkblätter keine Angaben darüber zu finden sind, welcher Anteil einer eingesetzten Chemikalie im Produkt verbleibt, welcher Anteil in den Abwasserstrom gelangt oder auf welche Weise sich eine Chemikalie im Prozess verändern bzw. zersetzen kann. Diese Informationen müssen daher zusätzlich durch eigene Messungen bzw. Literaturrecherche gesammelt werden. Da im Rahmen dieses Projekts keine Messungen vorgesehen sind, können ausschließlich Literaturdaten genutzt werden. Wo in der Literatur keine Angaben zu finden sind, müssen Ersatzannahmen getroffen werden.

2.2.3.2 Auswertung der Datenbank ÖKOPRO für die Papierbranche

Da die Angaben zu Chemikalien im entsprechenden BVT-Merkblatt recht allgemein gehalten sind und auch keine spezifischen Aussagen über in der Papierindustrie eingesetzte Additive wie Biozide, Antischaum, Nassverfestigungsmittel etc. zu finden sind, wurde zu einer genaueren Auswertung der Spurenstoffrelevanz von eingesetzten Additiven zusätzlich die Datenbank ÖKOPRO ausgewertet. ÖKOPRO ist eine Datenbank, in der Informationen (z. B. CAS-Nummer, Strukturformel, physikalisch-chemische Eigenschaften, Funktion / An- bzw. Verwendung) über eingesetzte Chemikalien verschiedener Branchen zusammengestellt sind. Verfügbar sind Informationen über folgende Branchen:

- Batterien
- Druckereien
- Farben- und Lackindustrie
- Fotoindustrie
- Metallindustrie

- Kautschukindustrie
- Papierindustrie
- Textilindustrie

Die Datenbank ÖKOPRO enthält Informationen über insgesamt 834 Einzelstoffe, die in der Papierindustrie zum Einsatz kommen. Durch Einschränkung der Suche auf die wesentlichen verwendeten Additivgruppen wurden schließlich 305 Einzelstoffe betrachtet.

Tabelle 2-14 Für ÖKOPRO-Recherche verwendete Additivgruppen bei der Papierherstellung mit Verbleib und Marktanteilen

	Additivgruppe	Verbleib (größtenteils)	Marktanteile
funktionelle Additive	Bindemittelpolymer	im Papier	56%
	Beschichtungsmittel	im Papier	6%
	Leimungsmittel	im Papier	12%
	Nassfestmittel	im Papier	7%
	Trockenverfestigungsmittel	im Papier	2%
	Komplexbildner	im Abwasser	0,5%
	Farbstoffe	im Papier	1,5%
Prozess-additive	Biozide	im Abwasser	1%
	Reinigungsmittel	im Abwasser	1,5%
	Entschäumer	im Abwasser	2%
	Fixiermittel	im Papier	1,4%
	Flockungsmittel	im Abwasser	1,2%
	Retentionsmittel	im Papier	3,2%

In der Papierherstellung eingesetzte Hilfsstoffe können zum einen (grob) in funktionelle Additive und Prozessadditive unterteilt werden. Hierbei beeinflussen funktionelle Additive die Eigenschaften bzw. die Qualität des fertigen Papiers und verbleiben daher i. d. R. größtenteils im Papier. Prozessadditive sollen den Herstellungsprozess an sich effizienter gestalten (BLECHSCHMIDT 2010) und verbleiben daher i. d. R. größtenteils im Abwasser. Außerdem kann man Additive nach ihrer Funktion bzw. Verwendung im Prozess detaillierter zu Untergruppen zusammenfassen (Leimungsmittel, Retentionsmittel etc.). In Tabelle 2-14 sind die für die Recherche in der Datenbank ÖKOPRO verwendeten Additivgruppen mit ihrer Zuordnung als funktionelles- bzw. Prozessadditiv ihren Marktanteilen nach Blechschmidt sowie einer groben Einordnung zum Verbleib im Prozess – größtenteils im Papier oder größtenteils im Abwasser – dargestellt (ZELLCHEMING, 2008, BLECHSCHMIDT, 2010).

Die kompletten Ergebnisse für alle 305 Einzelstoffe sind als separater Anhang zu diesem Bericht (Anhang Auswertung ÖKOPRO Datenbank.pdf) beigefügt zu finden. Folgende der tabellarisch dargestellten Informationen sind der Datenbank ÖKOPRO entnommen:

- Stoffbezeichnung
- CAS-Nummer

- Summenformel
- Anwendungen in den weiteren Branchen Druckerei, Farben- und Lackindustrie, Textil- und Metallindustrie

Informationen zu Wassergefährdungsklassen sowie zur Zugehörigkeit der Stoffe zu den in Tabelle 2-14 dargestellten Additivgruppen und funktionellen bzw. Prozessadditiven wurden hinzugefügt. Daten zu **Einsatzmengen** der Einzelstoffe waren nicht verfügbar.

Aufgrund der großen Anzahl an unterschiedlichsten Additiven war im Rahmen dieses Projekts eine Gefährdungs- bzw. Relevanzabschätzung für die Einzelstoffe nicht vorgesehen.

Von den 305 betrachteten Chemikalien sind 211 in eine Wassergefährdungsklasse (WGK) eingestuft, davon 32 als nicht wassergefährdend, 111 in WGK 1, 53 in WGK 2 und 15 in WGK 3. Auf Basis aller Substanzen, die in die Wassergefährdungsklassen 2 und 3 eingestuft sind, wurde zur weiteren Auswertung der Daten im Hinblick auf relevante Stoffe/Stoffgruppen ein Ranking der Spurenstoffrelevanz der einzelnen Additivgruppen erstellt. Die Relevanz wurde nach folgenden Kriterien bewertet:

- Anzahl der in WGK 2 und 3 eingestuften Stoffe pro Gruppe
- Verbleib (größtenteils) im Papier oder im Abwasser (hierbei wird der Verbleib im Abwasser als Kriterium für eine höhere Relevanz angesehen.)
- Marktanteil

Das sich ergebende Ranking der Spurenstoffrelevanz für die unterschiedlichen Additivgruppen zeigt Tabelle 2-15.

Tabelle 2-15 **Ranking der der verschiedenen Additivgruppen (Bsp. Papierbranche)**

Gruppen, die in WGK 2 + 3 eingestufte Additive beinhalten	Anzahl Stoffe in WGK 2 + 3	Verbleib (zum größten Teil)	Marktanteil der Additivgruppe
Biozide	18	Abwasser	1,0%
Komplexbildner	10	Abwasser	0,5%
Flockungshilfsmittel	6	Abwasser	1,2%
Entschäumer	4	Abwasser	2%
Reinigungsmittel	4	Abwasser	1,5%
Beschichtungsmittel	11	Papier	6%
Farbstoffe	5	Papier	1,5%
Leimungsmittel	3	Papier	12%
Retentionsmittel	3	Papier	3,2%
Fixiermittel	3	Papier	1,4%
Bindemittelpolymer	1	Papier	56%

Biozide, Komplexbildner und Flockungsmittel, aber auch Entschäumer und Reinigungsmittel sind demnach als besonders relevant einzustufen, da diese Gruppen die meisten stark bzw. stärker wassergefährdenden Substanzen beinhalten und zudem zum größten Teil im Prozess mit dem Abwasser ausgeschleust werden. Diesen Stoffgruppen ist daher das größte

spurenstoffbezogene Emissionspotenzial beizumessen, obwohl die größten Marktanteile nicht bei diesen Gruppen angesiedelt sind.

Als Ergebnis der Auswertung der ÖKOPRO-Datenbank zeigt Tabelle 2-16 eine Zusammenstellung derjenigen Stoffe, die in die höchsten Wassergefährdungsklassen (2 und 3) eingestuft sind und den Stoffgruppen zugeordnet sind, die größtenteils im Abwasser verbleiben (s. Tabelle 2-14). Jedem Stoff sind außerdem Informationen über die Einordnung funktionelles/Prozessadditiv, Additivgruppe (nach Tabelle 2-14), Stoffbezeichnung, CAS-Nummer und Summenformel zugeordnet.

Tabelle 2-16 Additive aus ÖKOPRO eingestuft in WGK 3 und 2

funkt./ Prozess-additiv	Gruppe	Stoffbezeichnung	CAS-Nr.	Summenformel	WGK
Prozessadditiv	Biozide	3,5-Dimethyl-tetrahydro-2(H)-1,3,5-thiadiazin-2-thion	533-74-4	C ₅ H ₁₀ N ₂ S ₂	3
Prozessadditiv	Biozide	Dithiocyanatomethan	6317-18-6	C ₃ H ₂ S ₂ N ₂	3
Prozessadditiv	Biozide	Pentachlorhydroxybenzen	87-86-5	C ₆ HCl ₅ O	3
Prozessadditiv	Biozide	Phenylquecksilberacetat	62-38-4	C ₈ H ₈ HgO ₂	3
Prozessadditiv	Biozide	Propan-1,2-epoxid	75-56-9	C ₃ H ₆ O	3
Prozessadditiv	Biozide	Thiokohlensäurediamid	62-56-6	CH ₄ N ₂ S	3
Prozessadditiv	Biozide	Hydrazin Hydrat	7803-57-8	H ₄ N ₂ *H ₂ O	3
Prozessadditiv	Reinigungsmittel	Benzen (Benzol)	71-43-2	C ₆ H ₆	3
Prozessadditiv	Flockungsmittel	Ethylenimin	151-56-4	C ₂ H ₅ N	3
Prozessadditiv	Biozide	2-Benzothiazolthiol	149-30-4	C ₇ H ₅ NS ₂	2
Prozessadditiv	Biozide	(1,1'-Biphenyl)-2-ol, Natriumsalz	132-27-4	C ₁₂ H ₉ NaO*4H ₂ O	2
Prozessadditiv	Biozide	2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol	52-51-7	C ₃ H ₆ BrNO ₄	2
Prozessadditiv	Biozide	1,3-Butadien	106-99-0	C ₄ H ₆	2
Prozessadditiv	Biozide	4-Chlor-3-methylhydroxybenzen	59-50-7	C ₇ H ₇ ClO	2
Prozessadditiv	Biozide	2,6-Di-[1,1-dimethylethyl]-hydroxybenzen	128-39-2	C ₁₄ H ₂₂ O	2
Prozessadditiv	Biozide	Diphenyl-2-ol	90-43-7	C ₁₂ H ₁₀ O	2
Prozessadditiv	Biozide	Methanal	50-00-0	CH ₂ O	2
Prozessadditiv	Biozide	Tetrahydro-1,4-oxazin	110-91-8	C ₄ H ₉ NO	2
Prozessadditiv	Biozide	Zinkoxid	1314-13-2	ZnO	2
Prozessadditiv	Biozide	Methylbenzen (Toluol)	108-88-3	C ₇ H ₈	2
Prozessadditiv	Reinigungsmittel	Ammoniaklösung	1336-21-6	NHOH ₄	2
Prozessadditiv	Reinigungsmittel	Cyclohexan	110-82-7	C ₆ H ₁₂	2
Prozessadditiv	Reinigungsmittel	Methylbenzen (Toluol)	108-88-3	C ₇ H ₈	2

funkt./ Prozess-additiv	Gruppe	Stoffbezeichnung	CAS-Nr.	Summenformel	WGK
Prozessadditiv	Entschäumer	Diocetadecyldimethylammoniumchlorid	107-64-2	C ₃₈ H ₈₀ NCl	2
Prozessadditiv	Entschäumer	Methylbenzen (Toluol)	108-88-3	C ₇ H ₈	2
Prozessadditiv	Entschäumer	Natrium-butandisäure-di(2-ethylhexyl)-ester-2-sulfonat	577-11-7	C ₂₀ H ₃₇ O ₇ SNa	2
Prozessadditiv	Entschäumer	Phosphorsäuretributylester	126-73-8	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	2
Prozessadditiv	Flockungsmittel	Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon	80-09-1	C ₁₂ H ₁₀ O ₄ S	2
Prozessadditiv	Flockungsmittel	3-Chlor-2-hydroxy-N,N,N-trimethyl-1-propanaminiumchlorid	3327-22-8	C ₆ H ₁₅ ClNO*Cl	2
Prozessadditiv	Flockungsmittel	Dimethylamin	124-40-3	C ₂ H ₇ N	2
Prozessadditiv	Flockungsmittel	Hydroxybenzen (Phenol)	108-95-2	C ₆ H ₆ O	2
Prozessadditiv	Flockungsmittel	Polyacrylsäureamid	9003-05-8	(C ₃ H ₅ NO) _n	2
Funktionelles Additiv	Komplexbildner	Ammoniaklösung	1336-21-6	NHOH ₄	2
Funktionelles Additiv	Komplexbildner	Diaminoethantetraethansäuretrinitriumsalz-2-hydrat	150-38-9	C ₁₀ H ₁₃ N ₂ Na ₃ O ₈ * 2H ₂ O	2
Funktionelles Additiv	Komplexbildner	1,3-Diamino-2-propanoltetraethansäure	3148-72-9	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₉	2
Funktionelles Additiv	Komplexbildner	Diethyltriaminpentäthansäure	67-43-6	C ₁₄ H ₂₃ N ₃ O ₁₀	2
Funktionelles Additiv	Komplexbildner	Ethylendiamintetraessigsäure	60-00-4	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	2
Funktionelles Additiv	Komplexbildner	Ethylendinitrietetraethansäure, Dinatriumsalz	139-33-3	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈	2
Funktionelles Additiv	Komplexbildner	1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	2809-21-4	C ₂ H ₈ O ₇ P ₂	2
Funktionelles Additiv	Komplexbildner	N'-2-Hydroxyethyl-1,2-ethandiamin-trinatriumsalz-2-hydrat	139-89-9		2
Funktionelles Additiv	Komplexbildner	Nitrilotriethansäure	139-13-9	C ₆ H ₉ NO ₆	2
Funktionelles Additiv	Komplexbildner	N,N-Di(carboxymethyl)-2-aminoethansäure Trinatriumsalz	5064-31-3	C ₆ H ₆ Na ₃ NO ₆	2

Das Vorgehen und Ergebnisse zur Abschätzung des Emissionspotenzials für als relevant identifizierte Industriechemikalien wird in Kapitel 3.2 beschrieben.

2.2.3.3 Nachweis von Industriechemikalien in Prozess- und Betriebsabwässern der Papierindustrie

Neben den nach Rechtslage und Genehmigungsbescheid zu überwachenden Parametern und Stoffen (vgl. auch Abschnitt 2.2.1.3) sind Abwässer der Papierindustrie in einigen Forschungsprojekten und gezielten Messkampagnen auf Spurenstoffe untersucht worden.

Aus der Klasse der Biozide wurden 2-(thiocyanomethylthio)-benzothiazol (TCMTB), 2,2-Dibromo-3-nitrilopropionamid (DBNPA) und Methylen-bis-thiocyanat (MBT) in europäischen Papierfabriken gefunden (Rigol, 2002; Lacorte, 2003, Latorre, 2007).

BPA wurde von Fürhacker et al. (2000) im Ablauf einer kommunalen Kläranlage festgestellt, die verschiedene industrielle Abwässer mitbehandelt, wobei der Abwasserstrom aus der Papierindustrie (Druckpapierherstellung) mit 41 µg/l als Hauptfrachtlieferant identifiziert wurde (vgl. Tabelle 2-17). Auch Rigol et al. (2002) maßen BPA im Konzentrationsbereich 50-100 µg/l in Prozesswasser einer Papierfabrik (keine Angaben zur Produktion). Für Prozesswasser der Verpackungskartonherstellung wurden Werte bis knapp 250 µg/l ermittelt (Latorre et al, 2007).

Untersuchungen auf eine Auswahl relevanter Substanzen der Liste der prioritären Stoffe an 6 deutschen Papierfabriken gaben wenige Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenze. Lediglich Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) und Diisobutylphthalat wurden in wenigen Fällen zwischen 100 und 300 ng/l nachgewiesen (Kersten et al., 2010)

Messungen perfluorierter organischer Verbindungen im Abwasser direkt und indirekt einleitender Papierfabriken in NRW und Bayern blieben unter 1 µg/l. In NRW lagen Einzelwerte für die Summe PFOA + PFOS zwischen 40 und 650 ng/l, wenn Altpapier mit verarbeitet wurde (Reichart, 2009; Dreher 2010).

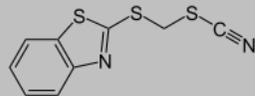
Im Gegensatz zu den o.g. substanzspezifischen Analysen unterzogen Schwarzbauer et al. (2010) das Abwasser eines Altpapier verarbeitenden Betriebs einem non-target screening. In den Prozesswässern konnten dabei u.a. die Photoinitiatoren 2- Isopropylthioxanthon (Quantacure itx) und 2,2-Dimethoxy- 2-phenylacetophenon (Photocure 51 DMPA) identifiziert werden. Diese kommen beim hochwertigen Farbdruck auf Papierprodukte (Broschüren etc.) zum Einsatz. Zudem wurden TMDD und BPA in teils sehr hohen Konzentrationen von 8,5 mg/l bzw. 10 mg/l gemessen.

Über die Auflistung eingesetzter Hilfsstoffe versucht Kaindl (2009) eine Abschätzung der Frachten bzw. Konzentrationen bestimmter Chemikalien im Abwasser. Dabei sind Komplexbildner (DTPA), Entschäumer und Schleimbekämpfungsmittel sowie einige Retentionshilfsmittel unter den Gruppen, die auch im behandelten Abwasser zu erwarten sind.

Tabelle 2-17 Stoffbeschreibung für Substanzen im Abwasser der Papierindustrie

* Rohgesamtabwasser einer indirekteinleitenden Papierfabrik, ** Biologisch gereinigtes Abwasser von 6 Papierfabriken

Stoff / Produktname	Funktion	Chemische Substanz- klasse	WGK (S) Selbst- ein- schätzung	Konzentra- tion Rohwasser / Weißlauge	Konzentration KA Ablauf /	Referenz	Bemer- kung
Afrasil ST	Entschäumer	Aliphatische hydroxyver- bindung in wässriger Emulsion, Polyetherderi- vat einer Fettsäure		9.82 mg/l	6.55 mg/l	Kaindl, 2009 Daten von 1997 Ver- bleib/Abbau geschätzt	
Paracum-276	Entschäumer, Entlüfter	Langkettige Fettalkohole				Kaindl, 2009	
DTPA	Komplexbildner		1 (S)	9.2 mg/l	5.11 mg/l	Kaindl, 2009	
Töplin PC1118	Komplexbildner	Salze organischer Poly- säuren	2 (S)			Kaindl, 2009	
Töplin PC1120	Komplexbildner	Derivate organischer Säuren	1 (S)			Kaindl, 2009	
Biodis	Biozid, Schleimbekämpfung	Natrium-Lignonsulfonat		2.06 mg/l	1.59 mg/l	Kaindl, 2009	
Betz CD 434	Betriebschemikalie Papierma- schinen-reinigungsmittel			0,19 mg/l	0.11 mg/l	Kaindl, 2009	
Hydrocol O	Papierrententions und Entwäs- se-rungsmittel	Modif. Anorganisches Pigment				Kaindl, 2009	
LAS	Bestandteil von Reinigungsmit- teln, Entschäumern, Deinking Chemikalien und Emulgatoren	Lineare Alkylbenzosulfo- nate	2 (je nach indust-Zrieller Formulierung)	Bis zu 5000 mg/L		Lacorte, 2003	
NP / OP	Wie LAS			0.3- 10µg/L		Lacorte, 2003	
NP	Wie LAS				< 100 ng/l	Kersten, 2010	
APEOs NP and OP						Lacorte, 2003	
BPA				20-200 µg/l		Lacorte, 2003	
BPA				41 µg/l *	1.5 µg/l im Ablauf der kommunalen KA)	Fürhacker, 2000	
BPA					Keine Befunde < 50 ng/l	Kersten, 2010 (PTS Seminar)	

Stoff / Produktname	Funktion	Chemische Substanz- klasse	WGK (S) Selbst- ein- schätzung	Konzentra- tion Rohwasser / Weißlauge	Konzentration KA Ablauf /	Referenz	Bemer- kung
2-(thiocyanomethylthio)- benzothiazole (TCMTB)	Biozid	21564-17-0  238,35 g/mol		2-4 µg/l		Lacorte, 2003	
2,2-dibromo-3- nitrilpropionamide (DBNPA)	Biozid	242 g/mol		8-116 µg/l		Lacorte, 2003	Prozess- wasser
methylene-bis- thiocyanate (MBT) Mercaptobenzothiazol (Abbauprodukt von TCMTB)	Biozid			0.19 mg/l 0.02 mg/l	Gut biologisch ab- baubar (Reemtsma, 2006)	Latorre, 2007	Weisswas- ser und vorgeklär- tes Ab- wasser
Diisobutylphthalat					100-200 ng/l **	Kersten, 2010 (PTS Seminar)	
DEHP					120-326 ng/l **	Kersten, 2010 (PTS Seminar)	
PFT Σ PFOS und PFOA					Einzelwerte 650, 480 und 340 ng/l	Reichart, 2009	Papierfab- riken in NRW
					Alle Messwerte unter 1 µg/l	Reichart, 2009	in Bayern ebenfalls
TMDD				8.5 mg/l		Schwarzbauer, 2010	

2.2.4 REACH

Für die Nachverfolgung des Lebensweges einzelner Stoffe steht nach Einführung und Umsetzung der REACH-Verordnung ein dem Ansatz nach durchgängiges Stoffstromverfolgungskonzept zur Verfügung. Um innerhalb der EU für mehr Transparenz hinsichtlich der Verwendung und auch Risikobewertung zu sorgen und Stoffe entlang ihrer Produktions- und Verwendungskette nachverfolgen zu können, trat 2007 die EU-Chemikalienverordnung REACH in Kraft. REACH steht für Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals, also für die Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung von Chemikalien. Die Bedingungen für die sichere Verwendung von Stoffen müssen durch REACH von Herstellern, Importeuren und Formulierern an ihre Kunden weitergegeben und von diesen eingehalten werden.

Ergänzend zu den vorgestellten Informationen ergeben sich im Rahmen der Umsetzung der REACH-Verordnung neue Möglichkeiten zur Nachverfolgung und auch zur Risikobewertung von Chemikalien. Dazu genutzt werden:

- eine Stoffsicherheitsbeurteilung („Chemical Safety Assessment“, CSA)
- der Stoffsicherheitsbericht („Chemical Safety Report“, CSR)
- die Expositionsszenarien („Exposure Scenarios“ ES)
- das Sicherheitsdatenblatt (SDB/SDS) („Chemical Safety Data Sheet“)

Die Stoffsicherheitsbeurteilung dient der Analyse und Beurteilung. Dort werden Stoffeigenschaften und Verwendungen von Stoffen bewertet, bei denen Expositionen entstehen. Es wird also untersucht, welche Bedingungen für die sichere Verwendung eines Stoffs eingehalten werden müssen. Außerdem werden erforderliche Risikomanagementmaßnahmen ermittelt.

Die Stoffsicherheitsbeurteilung beinhaltet (REACH-VO Art. 14.3) die Ermittlung schädlicher Wirkungen eines Stoffs durch physikalisch-chemische Eigenschaften, die Ermittlung schädlicher Wirkungen auf die Gesundheit des Menschen und auf die Umwelt sowie die Ermittlung der persistenten, bioakkumulierbaren und toxischen (PBT) bzw. der sehr persistenten, sehr bioakkumulierbaren (vPvB) Eigenschaften.

Zusätzlich muss eine Expositionsbeurteilung und Risikobeschreibung durchgeführt werden, wenn sich im Rahmen der Sicherheitsbeurteilung herausstellt, dass die Kriterien für die Einstufung als gefährlich gemäß der Richtlinie 67/548/EWG erfüllt sind oder es sich um einen PBT bzw. vPvB-Stoff handelt.

Der Stoffsicherheitsbericht dient der schriftlichen Dokumentation der Ergebnisse der Stoffsicherheitsbeurteilung.

Expositionsszenarien werden im Rahmen der Stoffsicherheitsbeurteilung erarbeitet und im Stoffsicherheitsbericht dokumentiert. Sie beschreiben die für eine sichere Verwendung von

Stoffen notwendigen Bedingungen. Beziehen sich Expositionsszenarien auf nachgeschaltete Anwendungen, wird dies im Anhang des Sicherheitsdatenblatts festgehalten und somit an den entlang der Lieferkette kommuniziert. Nachgeschaltete Anwender sind außerdem dazu verpflichtet, ihre eigenen Verwendungen von Stoffen und Zubereitungen daraufhin zu überprüfen, ob sie im Sicherheitsdatenblatt ihres Lieferanten berücksichtigt sind. Ggf. ist der Lieferant über eine neue Anwendung und deren Risiken zu informieren bzw. eine eigene Stoffsicherheitsbeurteilung für die eigene Anwendung durchzuführen.

Wichtigstes Kommunikationsmittel im Rahmen der REACH-Verordnung ist in der Tat das Sicherheitsdatenblatt. Die bisherige Sicherheitsdatenblatt-Richtlinie 91/155/EWG wurde mit der REACH-Verordnung aufgehoben. Es enthält nun **zusätzliche Informationen für alle nachgeschalteten Anwender von identifizierten Verwendungen**, Angaben von PBT und vPvB-Stoffen, Angaben bis hin zu Maßnahmen zur Abfallentsorgung und -verwertung und zur Begrenzung und Überwachung der Exposition von Mensch und Umwelt. Außerdem wird dokumentiert, ob eine Stoffsicherheitsbeurteilung durchgeführt wurde.

Anhand des Sicherheitsdatenblatts gemäß REACH-Verordnung sind somit Informationen über die Verwendung eines Stoffs bzw. anhand des u. U. zugehörigen Stoffsicherheitsberichts Informationen über eventuelle Risiken bei verschiedenen Anwendungen verfügbar. Allerdings ist zu beachten, dass die REACH-Verordnung nur für Chemikalien mit einer Produktion bzw. einem Import von mehr als 1 t pro Jahr tatsächlich greift. Spurenstoff-relevante Chemikalien mit geringerer Jahresproduktion bzw. geringem Jahresimport werden bei einer Risikoabschätzung über REACH somit nicht berücksichtigt. Die meisten Vertreter der als relevant identifizierten Chemikaliengruppen aus der Papierindustrie wie Komplexbildner und Biozide werden hierüber aber voraussichtlich nicht aus der Nachverfolgung durch REACH herausfallen.

Momentan befindet sich die REACH-Verordnung noch in der Umsetzung. Zwar mussten bis Ende 2010 alle Sicherheitsdatenblätter entsprechend der REACH-Verordnung umgestellt werden, inhaltlich befindet sich aber der Informationsstand bezüglich Verwendungen von Chemikalien noch am Anfang. Zusammenfassend kann man festhalten, dass über die im Sicherheitsdatenblatt vermerkten Verwendungen einer Industriechemikalie in Zukunft über den stoffspezifischen Ansatz, wie er in diesem Projekt verfolgt wird, Branchen und damit auch Betriebe identifiziert werden können, die im Hinblick auf eine mögliche Abwasser- bzw. Wasserbelastung relevante Industriechemikalien einsetzen. Im Sicherheitsdatenblatt einer relevanten Industriechemikalie ist ein Punkt nämlich speziell der Verwendung der Chemikalie gewidmet. Die Verwendungen werden mit Hilfe eines so genannten „use descriptor system“ definiert, das auf den folgenden vier Elementen beruht:

- **Verwendungsbereich** (industriell/ gewerblich/ durch Verbraucher)

- **Produktkategorie**

Art der Zubereitung, in der ein Stoff verwendet wird (z. B. Klebstoff, Wasch- und Reinigungsmittel, Laborchemikalie)

- **Prozesskategorie**

wesentliche Tätigkeiten und Arbeitsverfahren, die einen Einfluss auf die Exposition haben (z. B. Verwendung in geschlossenen Prozessen ohne Expositionswahrscheinlichkeit)

- **Erzeugniskategorie**

Art der Erzeugnisse, in die der Stoff bei seiner Verwendung eingeht (z. B. Reifen, Batterie, Tapete)

Anhand des Verwendungsbereichs und der Erzeugniskategorie kann eine Industriechemikalie somit einzelnen Branchen zugeordnet werden. Mit Hilfe der Produktkategorie erfährt man, in welcher Form der betreffende Stoff Verwendung findet.

Als Beispiel der zukünftigen Möglichkeiten von der Chemikaliennachverfolgung im Rahmen der REACH-Verordnung soll hier die Klebstoffherstellung genannt werden. In einer Sonderausgabe der Zeitschrift „Adhesion“ (ADHESIVES & SEALANTS, 2010) sind für verschiedene Hersteller Informationen über die Art der eingesetzten Rohstoffe, Produkte und Anwendungen der Produkte tabellarisch zusammengestellt (s. Bild 2-24).

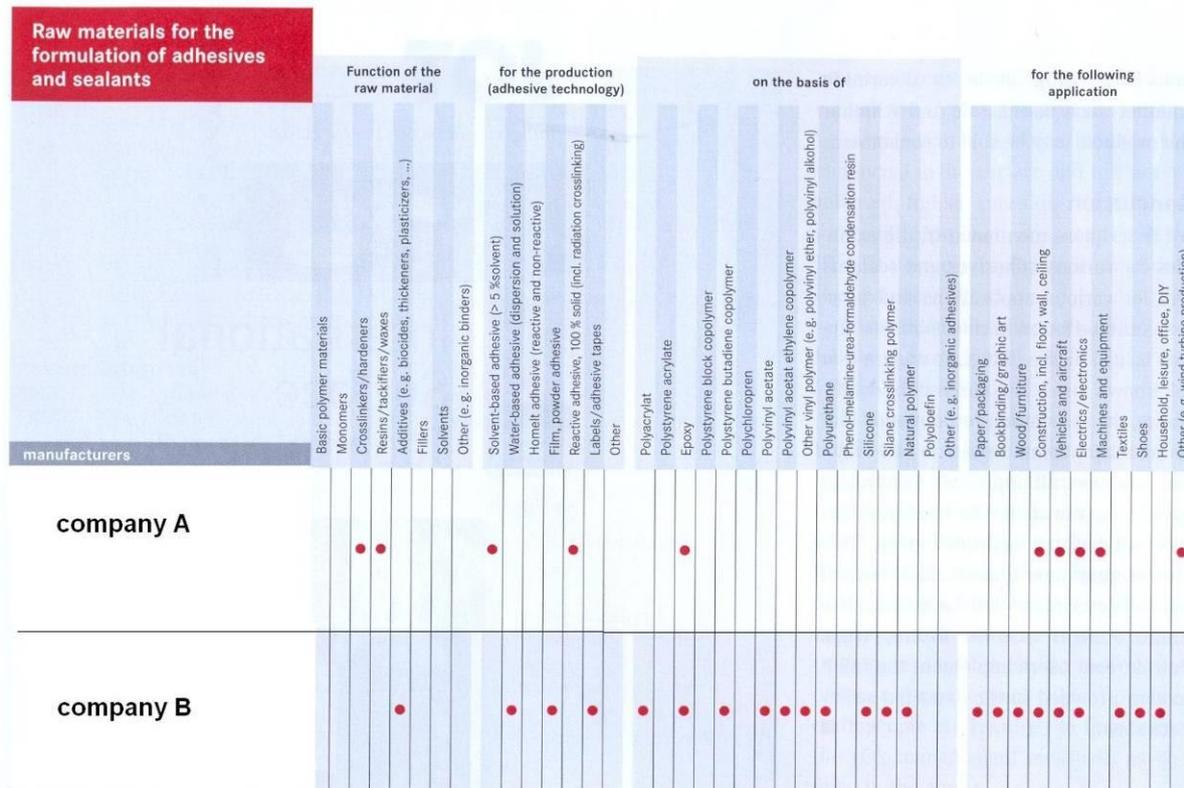


Bild 2-24 Auszug aus Adhesives & Sealants, Sonderheft 2010: Marktüberblick

Man erhält Informationen über eingesetzte Rohstoffe für die Produktion eines bestimmten Klebstoffs bzw. einer Klebstoffart und deren anschließende Verwendung für einzelne Klebstoff herstellende Betriebe.

Ähnliche Informationen könnten über Datenbanken auch für andere Branchen zugänglich gemacht werden. Auf diese Weise würde auch ein stoffspezifischer Ansatz zur Identifikation spurenstoffrelevanter Branchen schneller zu Ergebnissen führen, da mehr Transparenz über Herstellung und Verwendung von Industriechemikalien herrschen und Daten schneller verfügbar würden. Bis dahin sind zur Ermittlung von Emissionspotentialen und möglichen Reduzierungsmaßnahmen spezifischen Stoffflussanalysen, wie sie in AP 3 durchgeführt werden, für die verschiedenen Branchen und Unterbranchen durchzuführen.

2.2.5 Erkenntnisse und Implikationen für die Projektbearbeitung

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.

Tabelle 2-18 Aus den unterschiedlichen Blickwinkeln identifizierte relevante Industriechemikalien

X*Zielwert eingehalten; (X) im Monitoring enthalten aber ohne auffällige Werte, [X] Prüfliste

Substanz	PRTR	WRRL	AbwV	Rhein-stoffliste	Gewässer-monitoring	Papier-industrie
Nonylphenol	X	X	X			X
Octylphenol	X	X	X			X
DEHP Di(2-ethyl-hexyl)phthalat	X	X		X		X
Pentachlorphenol	X	X	X	X*		X
Perfluorooctansulfonsäure (PFOS)		X			X	X
Perfluorooctansäure (PFOA)						X
Bisphenol A				[X]	(X)	X
EDTA			X	X	X	X

Substanz	PRTR	WRRL	AbwV	Rhein- stoffliste	Gewässer- monitoring	Papier- industrie
DTPA				X	X	X
TCPP				X	X	
Diglyme				X	X	
2,2,6,6-Tetramethyl-4- piperidon Triacetonamin, TAA)					X	
2,4,7,9-Tetramethyl-5- decin-4,7-diol (TMDD)					X	X
1H-Benzotriazol					X	
Dioxan				[X]	X	
Organische Komplexbildner			X			X
schlecht abbaubare Tenside			X			
Alkylphenolethoxylate			X			X
Biozide / Schleimbekämpfungsmittel						X
Methylen-bis-thiocyanat						X
2,2-dibromo-3-nitril- propionamide (DBNPA)						X
2-(thiocyanomethylthio)- benzothiazole (TCMTB)						X
Reinigungsmittel						X
Entschäumer						X
Fixiermittel						X
Flockungsmittel						X
Retentionsmittel						X

Ausgehend von einer breit angelegten Recherche nach Einsatzstoffen in der Papierindustrie wurden einige relevante Gruppen von Industriechemikalien identifiziert. Als besonders relevant für die weitere Projektbearbeitung wurden die Gruppe der **Biozide** und **Komplexbildner** eingestuft, da viele diese Substanzen als besonders wassergefährdend eingestuft sind und beim Papierherstellungsprozess zum größeren Anteil ins Abwasser übergehen und nicht im Produkt verbleiben.

Es wurde dargestellt, dass auf Basis der REACh-Verordnung derzeit noch keine konkreten Stoffstromdaten für eingesetzte Industriechemikalien zu erhalten sind, da sich die Umsetzung der REACh-Verordnung noch in den Anfängen befindet. Im Hinblick auf zukünftige Bewertungen und Stoffflussdarstellungen werden die im Rahmen von REACh aufzunehmenden und abzulegenden Informationen eine wichtige Grundlage bilden.

Zur tatsächlichen Abschätzung von Emissionspotenzialen anhand des Katalogs von in der Papierindustrie eingesetzten Industriechemikalien kann im Anschluss an die Aufstellung von (betriebs-)spezifischen Prozessketten eine genaue Stoffflussanalyse einzelner Industriechemikalie dienen.

Alternativ kann man sich auch auf die bereits bekannten und untersuchten spurenstoffrelevanten Industriechemikalien (Stoffansatz) beschränken.

Die Abschätzung von Emissionspotenzialen einzelner Stoffe anhand von Literatur und Stoffstromanalysen anhand von Fallstudien aus der Papierindustrie sowie das Emissionsminderungspotenzial entsprechender Vermeidungs- oder Ersatzmöglichkeiten werden in Kapitel 3.2 vorgestellt.

3 Handlungsoptionen zur Minderung und Eliminationen der Emissionen von Industriechemikalien aus Industriebetrieben (AP 3)

Mit dem Ziel, einen Maßnahmenkatalog zur Minderung und Elimination der Emission von Industriechemikalien für die ausgewählten relevanten Branchen und Industriechemikalien (Biozide und Komplexbildner) zu erarbeiten, wurde in diesem Teil des **Arbeitspaket 3** 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 (End-of-Pipe) 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 insb.2.1.5). 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).

3.1 Geeignete Verfahren und Maßnahmen zur Spurenstoffelimination

Zur Ermittlung geeigneter Verfahren und Techniken sowie ihrer Leistungsfähigkeit im Hinblick auf die Elimination relevanter Industriechemikalien, in erster Linie aus der Papierindustrie, wurde eine Literaturlauswertung durchgeführt. Die im Folgenden dargestellten Verfahren können sowohl in Form nachgeschalteter als auch prozessintegrierter Behandlungsverfahren als effektive Maßnahmen zur Minderung von Spurenstoffemissionen mit dem Abwasser genutzt werden. Grundsätzlich lassen sich, wie in Bild 3-1 dargestellt, Umwandlungs- und Trennverfahren unterscheiden, die je nach chemisch-physikalischen Eigenschaften der zu entfernenden Zielsubstanzen unterschiedlich gut geeignet sein können.

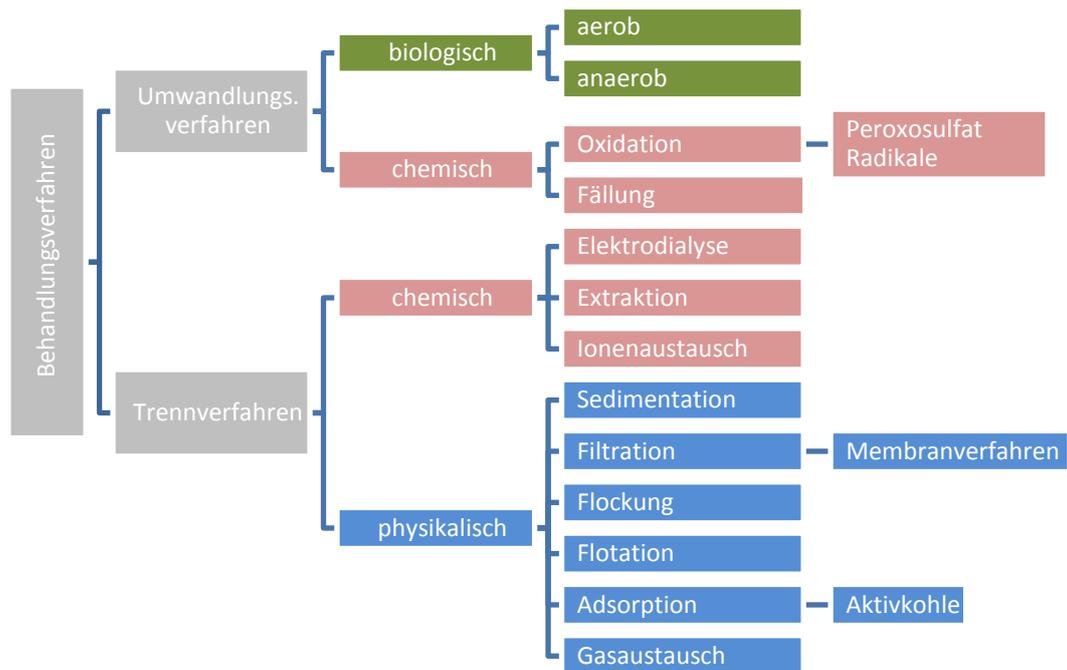


Bild 3-1 Art von Behandlungsverfahren (nach Weigert 2008) mit Herausstellung der im Projekt (AP4) untersuchten Verfahren

Im Folgenden werden einige der Verfahren kurz charakterisiert und hinsichtlich ihrer Eliminationsvermögens für Spurenstoffe im Allgemeinen und für solche der fürs das Projekt festgelegten Schwerpunktbranchen Papier und Galvanik beschrieben.

3.1.1 Biologische Verfahren

In biologischen Abwasserbehandlungsverfahren laufen die Umwandlungsprozesse, im Gegensatz zu chemisch-physikalischen Umwandlungs- und Abtrennungsprozessen wie Oxidationsverfahren oder Fällung, weitestgehend ohne Zugabe spezifischer chemischer Reaktanden ab. Neben der grundsätzlichen Abbaubarkeit der Substanzen sind optimale Randbedingungen wie pH-Wert, ausreichende Versorgung mit Nährstoffen und Co-Substraten wichtige Voraussetzungen für einen effektiven mikrobiologischen Abbau.

So lassen sich durch die Kombination anaerober und aerober Behandlungsstufen hochbelastete Abwässer abbauen oder durch die Vorbehandlung mit chemisch-oxidativen Verfahren eine Erhöhung des Anteils leicht abbaubarer Kohlenstoffverbindungen erzielen. Eine **Intensivierung** biologischer Prozesse kann auch durch die gezielte Immobilisierung adaptierter oder spezialisierter Biomasse erreicht werden.

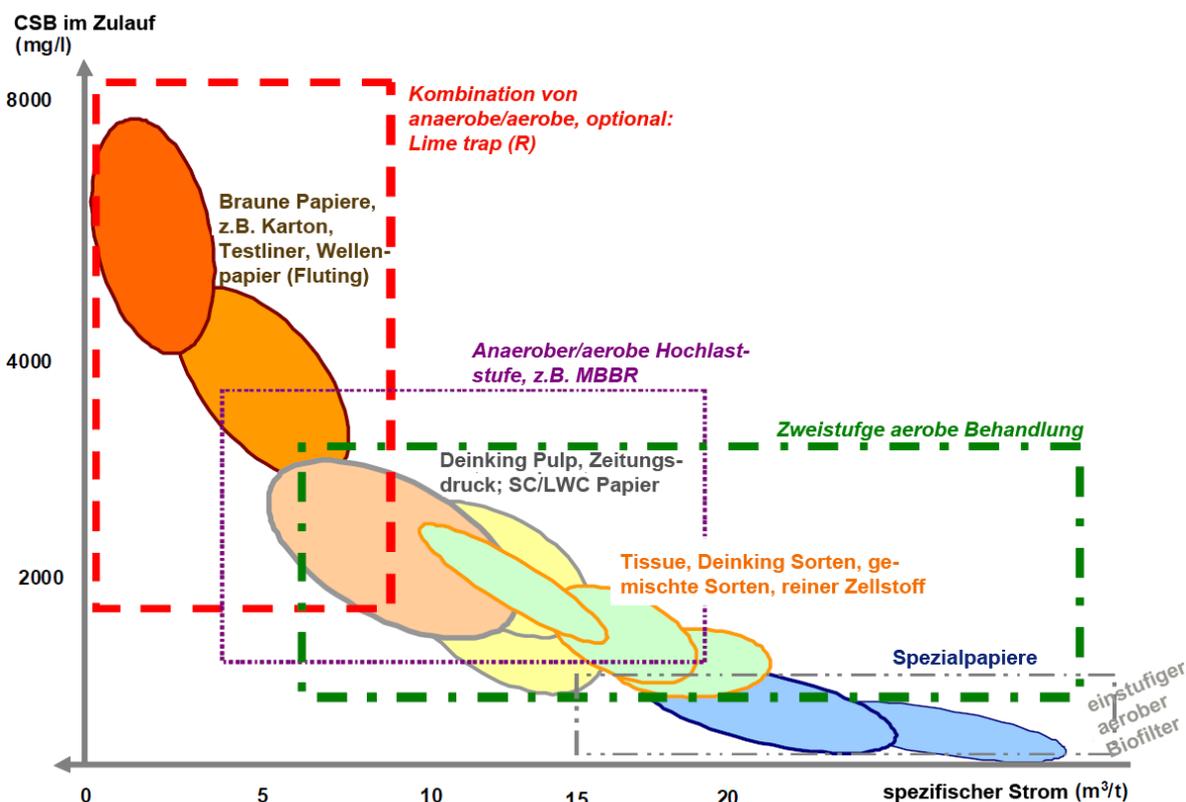


Bild 3-2 Konzepte für die biologische Abwasserbehandlung für verschiedene Papiersorten und organische Frachten (aus EC, 2013: BREF-PP, Kapitel 2.7)

Van Ginkel et al. (1999) erzielten in Laborexperimenten mit adaptiertem Belebtschlamm maximal 82% Reduzierung auf 1,8 mg/l EDTA bei pH 8,5 (EDTA-Gehalt des Abwassers: 10 mg/l). Die Abbauleistung verringert sich bei pH 7,5 deutlich auf nur 34%. Die Ergebnisse ließen sich auch in großtechnischen Kläranlagen zur Behandlung von Abwasser aus der Peroxidbleiche reproduzieren, in denen sich durch Alkalgabe und eine pH-Wert Erhöhung auf 9 die Abbauleistung für EDTA von 50% auf 80% steigern ließ.

Ebenfalls konnten Kaluza et al. unter realen Betriebsbedingungen einer industriellen Kläranlage zeigen, dass eine Reduzierung um durchschnittlich 80% möglich ist. Bei Zulaufkonzentrationen von 23,8 mg/l EDTA wurde eine Abnahme auf 5,8 mg/l im Ablauf der Kläranlage verzeichnet. Die biologische Abbaubarkeit (vollständige Mineralisierung) von EDTA wurde zudem in Labortests verifiziert, bei denen > 80% CO₂-Bildung und 99% DOC Entfernung erzielt wurden (Kaluza et al., 1998).

Metsärinne et al. (2004) untersuchten die biologische Abbaubarkeit von DTPA mittels CO₂ Bildungstest (OECD 301B) and manometrischem Respirometrietest (OECD 301F). Die Versuche wurden mit DTPA als Einzelsubstanz (100 mg/l) und als Eisen-III-Komplex unter Zugabe von Co-Substraten durchgeführt. Der Schlamm stammte aus einer kommunalen, nicht an DTPA adaptierten Kläranlage. Über 28 Tage Versuchsdauer konnte kein biologischer

Abbau von DTPA festgestellt werden. Es zeigte sich jedoch eine rasche Photodegradation des Fe(III)-DTPA Komplexes sowohl bei natürlichem Sonnenlicht als auch bei künstlicher UV-Bestrahlung von 315 – 400 nm Wellenlänge.

Im Life-Projekt BIORED wurde in einer schwedischen Papierfabrik ein Konzept zur separaten Behandlung des Abwassers aus dem Pulping Prozess in einem dreistufigen biologischen Verfahren etabliert. Basierend auf Moving-Bed-Biofilm-Reactor-Technologie wurden in der letzten Stufe bei optimalen Bedingungen im Hinblick auf pH und Sauerstoffversorgung EDTA abbauende Spezialisten auf Trägermaterialien immobilisiert. Die EDTA Reduktion betrug 40%. (N.N., 2006; Nordic Paper, 2006; Persson, 2006)

3.1.2 Oxidationsverfahren

„Advanced Oxidation Processes“ (AOP) werden in der Wasseraufbereitung u. a. zur Spurenstoffelimination eingesetzt. Solche oxidativen Abwasserreinigungsverfahren nutzen katalytische, photolytische bzw. photokatalytische Prozesse, durch die im Abwasser enthaltene Stoffe partiell oder vollständig oxidiert werden können. Oxidative Verfahren sind wenig selektiv und können so zur Elimination verschiedenster Stoffe zugleich eingesetzt werden. Daher sind solche Verfahren für die Spurenstoffelimination besonders geeignet. Je nach Komplexität der Abwassermatrix sind allerdings eine Vielzahl von Nebenreaktionen zu erwarten und daher höhere Dosen an Oxidationsmittel notwendig.

Als chemische Oxidationsmittel werden z. B. Ozon, Wasserstoffperoxid oder Fentons Reagenz eingesetzt und häufig mit einer UV-Bestrahlung kombiniert, so dass zusätzliche photolytische Effekte genutzt werden können. Bei photokatalytischen Oxidationsprozessen dienen halbleitende Metalloxide wie z. B. Titandioxid als Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel [ANDREOZZI et al. 1999; SCHRADER 2007].

Hydroxyl-Radikale

AOP basieren i. d. R. auf der Oxidationskraft der Hydroxylradikale ($^{\circ}\text{OH}$). $^{\circ}\text{OH}$ reagieren mit vielen organischen und anorganischen Verbindungen nahezu diffusionskontrolliert (GALLARD et al., 2003). Häufig verwendete Verfahren zur Erzeugung von $^{\circ}\text{OH}$ sind die konventionelle Ozonung, der Peroxonprozess ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) (GALLARD et al., 2003), die Aktivierung von H_2O_2 durch Fe-(II)-Ionen (Fentonprozess), UV-basierte Prozesse ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/O_3 oder UV/TiO_2), elektrochemische Prozesse (bspw. mit bordotierten Diamantelektroden) oder auch mittels Ultraschall bei der Sonolyse von Wasser (VON SONNTAG, 2005; LEGRINI et al., 1993 und PIGNATELLO et al., 2006). Die bevorzugten Reaktionswege des OH-Radikals sind die Addition an C=C und C=N Doppelbindungen, die Wasserstoffabstraktion und in wenigen Fällen Elektronentransfer-Reaktionen (VON SONNTAG, 2005).

Sulfat-Radikale

Sulfatradikale (SO_4^\cdot) finden, der Literatur folgend, zunehmend Interesse vor dem Hintergrund der radikalbasierten oxidativen Wasseraufbereitung (HORI et al., 2004, 2005a, 2005b, 2008 und KUTSUNA et al., 2007, ANIPSITAKIS et al., 2003, 2006, 2008) Vorläufer für SO_4^\cdot sind Peroxodisulfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) und Peroxomonosulfat (HSO_5^\cdot). Die Bildung der SO_4^\cdot ist dabei AOP-Verfahren auf H_2O_2 -Basis sehr ähnlich. Dabei läuft z.B. die Photolyse von H_2O_2 ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) analog zur Photolyse von $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Unterschiede bestehen lediglich in der Quantenausbeute der Radikalbildung und dem Absorptionskoeffizienten der Peroxide (Tabelle 3-1). Weitere Analogien zur Radikalbildung bestehen bei der Reduktion der Peroxide durch Übergangsmetalle, wie Fe(II) (ANIPSITAKIS et al., 2004, PIGNATELLO et al. 2006). Zudem findet die pyrolytische Spaltung von $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ bei deutlich niedrigeren Temperaturen statt als bei H_2O_2 . $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ kann dabei schon bei Temperaturen von 40°C effektiv „aktiviert“ werden (LIANG et al., 2008). Sulfat-Radikale reagieren eher selektiv über Elektronentransfer, wohingegen Hydroxyl-Radikale vorherrschend über die Addition an Doppelbindungen und über Wasserstoffabstraktion dominieren (siehe oben).

Abbau von Perfluorierten Tensiden (PFT) mittels AOP

Die bevorzugten Reaktionswege des OH-Radikals sind die Addition an C=C und C=N Doppelbindungen, die Wasserstoffabstraktion und in wenigen Fällen Elektronentransfer-Reaktionen. Die Betrachtung der Molekülstrukturen von PFT (siehe Bild 4-23) zeigt, dass sowohl für die Addition an Doppelbindungen als auch für die Wasserstoffabstraktion keine Angriffstellen bestehen. Die Abstraktion von Fluor vom Kohlenstoffatom ist thermodynamisch unwahrscheinlich, weil die F-OH Bindung ein geringeres Energieniveau hat als die C-F Bindung (TSANG et al., 1998). Die Elektronendichte der ionischen Kopfgruppe (z. B. Carboxylate und Sulfonate) ist durch die Perfluorierung reduziert, was Elektronentransfer-Reaktionen behindert.

HORI et al. (2004) zeigten, dass die Zugabe von Wasserstoffperoxid zu einer UV-Anwendung verglichen mit einer direkten UV-Photolyse die Abbaurate von PFOA verringerte. PFOS widerstehen verschiedenen Advanced Oxidation Prozessen (Fenton, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, Ozonierung in alkalischen Lösungen und dem Peroxon Prozess ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)) über eine Zeitspanne von 120 Minuten bei Raumtemperatur (SCHRÖDER et al., 2005). Dies macht deutlich, dass Advanced Oxidation Prozesse als ineffektiv für die Oxidation von PFT betrachtet werden können, insbesondere in realen Wassersystemen, in denen eine Reihe von Wettbewerbsreaktionen stattfinden, die gegenüber einem PFT Abbau dominant sind.

Jedoch wurde in späteren Untersuchungen an mit PFT dotiertem Abwasser aus der Vorklä- rung der KA Aachen-Soers Eliminationsleistung von 70% hinsichtlich PFOS/PFOA mit einem Fenton bzw. Photo-Fenton-Prozess erreicht. Bei Bestrahlung mit UV-Licht mit einer Wellenlänge $< 200 \text{ nm}$ (Xenon-DBD-Lampe) wurde ein verbesserter Abbau festgestellt. In diesem

Fall bzw. bei zusätzlicher Dosierung von Wasserstoffperoxid wurden von Schröder et al. mehr als 90% Abbauleistung erzielt (SCHRÖDER et al., 2010)

In der Literatur ist der Abbau von PFT unter Bildung von Fluorid und CO₂ durch Sulfatradikale (SO₄^{•-}) beschrieben worden (HORI et al., 2004, 2005a, 2005b, 2008 und KUTSUNA et al., 2007). Sulfat-Radikal Anionen (SO₄^{•-}) sind sehr starke Oxidantien mit einem Redoxpotenzial im Bereich von 2,3-3,1 V (NETA et al., 1988 und WARDMAN, 1989).

Tabelle 3-1: Photochemische Eigenschaften von Wasserstoffperoxid (H₂O₂) und Peroxodisulfat (S₂O₈²⁻)

Peroxid	Quantenausbeute / Einstein Mol ⁻¹ Bezogen auf die Radikalbildung	Absorptionskoeffizient / cm ⁻¹
H ₂ O ₂	1 (LEGRINI et al., 1993)	20 (Nick et al., 1992)
S ₂ O ₈ ²⁻	1,4 (MARK et al., 1990)	22 (Heidt et al., 1942)

HORI et al., 2004, 2005a, 2005b, 2008 und KUTSUNA et al., 2007 zeigten, dass Wasserinhaltsstoffe mit Kettenlängen zwischen C2-C11 in reinen wässrigen Lösungen durch SO₄^{•-} (UV/S₂O₈²⁻ und Thermische Aktivierung von S₂O₈²⁻) abgebaut werden. Wie für Hydroxyl-Radikale ist die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von SO₄^{•-} mit kurzkettigen perfluorierten Carbonsäuren sehr niedrig. Dies wird teilweise ausgeglichen durch die längere Halbwertszeit von SO₄^{•-} in Gegenwart von Persulfat (NIST). Weiterhin liegt die Rückbildungsgeschwindigkeit von SO₄^{•-} zu S₂O₈²⁻ ungefähr eine Größenordnung niedriger als die von °OH zu H₂O₂ (NIST). Das könnte eine Erklärung für den oxidativen Abbau von perfluorierten Carbonsäuren in UV/S₂O₈²⁻ Systemen sein. Der Abbau von PFOA geschieht möglicherweise schrittweise durch die Elimination von -CF₂ Einheiten, unter Bildung von immer kürzeren Ketten der perfluorierten Carbonsäure bis hin zur vollständigen Mineralisation zu CO₂ und HF. Diese These wird getragen durch die in Experimenten gefundenen Zusammenhänge von immer kürzeren Ketten der perfluorierten Carbonsäure und einer nahe bei 100 % liegenden Massenbalance für Fluor.

Eine Elektronabstraktion von einer Sulfonat-Kopfgruppe einer Perfluorosulfonsäure ist durch ihre stärker elektrophile Natur vermutlich schwieriger zu erreichen, als für die Carbonsäuren. Aus diesem Grund werden SO₄^{•-} wahrscheinlich mit perfluorierten Sulfonsäuren langsamer reagieren als mit den Carbonsäuren.

Kinetische Konstanten der Reaktion von SO₄^{•-} mit perfluorierten Tensiden sind nur von Perfluorpropionsäure (PFPrA) ($k = 1,4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) und Perfluorbutansäure (PFBA) ($k = 1,3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) (KUTSUNA et al., 2007) bekannt. Für perfluorierte Tenside mit längeren C-Ketten liegen noch keine kinetischen Daten vor.

Photolyse bietet eine weitere Möglichkeit des Abbaus von PFT mittels AOP. PFOA absorbiert UV-Licht bei einer Wellenlänge zwischen 300 und 240 nm mit einem molaren Absorptionskoeffizienten von $< 10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, der jedoch zwischen 240 nm bis 200 nm nahezu linear bis

zu. $514 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ zunimmt (eigene Messungen). Die direkte Photolyse ist daher am effizientesten mit Niederdrucklampen. HORI et al. (2004) berichtet von einer Halbwertszeit von PFOA von 24 h bei Verwendung einer Hochdruck Xe-Hg Lampe, welche über ein breites Spektrum mit einem kleinen Emissionspeak bei ca. 250 nm emittiert. Die primären Reaktionsprodukte waren perfluorierte Carbonsäuren mit kürzeren Kettenlängen. Die Photolyse von PFOA mit Niederdruck-Quecksilber-Lampen ergab einen viel stärkeren Abbau mit einer Halbwertszeit von 90 Minuten. Reaktionsnebenprodukte waren wiederum Fluorid und kurzkettige perfluorierte Carbonsäuren (CHEN et al., 2007). Die Verwendung von Vakuum UV-Lampen in wässrigen Lösungen führt zu einer Photolyse von Wasser unter Bildung von $^{\circ}\text{OH}$ und Wasserstoff. Trotz des niedrigen Absorptionskoeffizienten von Wasser ($3,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 185 nm) (VON SONNTAG, 2005) ist die Eindringtiefe der Strahlung nur sehr kurz, da 99% des UV-Lichts von Wasser innerhalb der ersten ca. 100 μm absorbiert wird. Der Verlust der Strahlungsenergie für die Wasser Photolyse macht den Prozess für den Abbau von PFOA bei der Wasserbehandlung uneffizient. YONG (2007) konnte zeigen, dass PFOS durch Photolyse mit einer im Vergleich zu PFOA deutlich geringeren Effizienz abgebaut wird. Daher gilt obige Aussage in gleichem Maß auch für PFOS.

Abbau von BPA und phenolischen Verbindungen mittels AOP

Schrader untersuchte für kommunales Abwasser unter anderem den Abbau von phenolischen Verbindungen wie Bisphenol A und 4-t-Octylphenol mit Hilfe der Ozonierung. Dem Ablauf der Nachklärung des Lehr- und Forschungsklärwerts Stuttgart wurden über 20 min $2,4\text{-}7,4 \text{ g Ozon/m}^3$ Abwasser zudosiert. Als Reaktor wurde eine Blasensäule genutzt, bei der Wasser und Ozon im Gegenstrom geführt wurden. Für Bisphenol A wurde bei einer Zulaufkonzentration von 67 ng/L eine Eliminationsleistung von 42%, für 4-t-Octylphenol bei einer Zulaufkonzentration von 112 ng/L ein Abbau von 70% erreicht [SCHRADER 2007].

Von Tsai et al. wurde der Abbau von Bisphenol A (BPA) mit einer durch Titandioxid katalysierten Photooxidation in Wasser untersucht. Bei einer Anfangskonzentration von 20 mg/L BPA, einer Reaktionszeit von 60 min unter UV-Licht bei einer Wellenlänge von 365 nm, einem pH von 7, einer Temperatur von 25°C und einer Zudosierung von 0,5 g/L pulverförmigem Titandioxid wurde ein Abbaugrad zwischen 90 und 95% erzielt. Ab einer Menge von etwa 1 g/L Titandioxid wurde sogar nahezu 100% des ursprünglich vorhandenen BPA abgebaut. Eine solche Photooxidation ist demnach geeignet Bisphenol A zu eliminieren [TSAI et al. 2009].

Latorre et al. (2007) erzielten in Laborversuchen nach einem anaerob-aerob Behandlungsschritt der Weißlaugung durch Ozonung eine fast vollständige Elimination von BPA und Phenolen.

Abbau von Komplexbildnern mittels AOP

Auch Komplexbildnern können mit Hilfe von Oxidationsverfahren effektiv abgebaut werden. Eine Zusammenstellung findet sich u.a. bei Pinnekamp und Grömping (2008).

Bei EDTA-gespiktem Abwasser einer Papierfabrik erreichten Pirkanniemi et al. mit Hilfe von Fentons Reagenz innerhalb einer Reaktionszeit von 3 min bei 60°C und einem pH-Wert von 4 einen Abbaugrad von über 90% für EDTA. Das molekulare Verhältnis von $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}:\text{EDTA}$ betrug dabei 70:2:1. Auf Basis dieser Ergebnisse konnte der Fenton-Prozess als Vorbehandlung für EDTA-haltiges Bleichabwasser vor der biologischen Behandlung realisiert werden. Auch die Abbaubarkeit der als Ersatz für EDTA oder DTPA einsetzbaren Komplexbildner N-bis[2-(1,2-dicarboxyethoxy)ethyl]glycine (BCA5) und N-bis[2-(1,2-dicarboxyethoxy)ethyl]asparaginsäure (BCA6) wurde im Rahmen dieser Studie betrachtet. BCA5 und BCA6 wurden insgesamt schneller und besser unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen biologisch abgebaut [PIRKANNIEMI et al. 2007].

Korhonen et al. untersuchten den EDTA-Abbau bei Abwasser einer TCF-Bleiche durch Ozonierung bei einer Anfangskonzentration von 50 mg EDTA/L. Um 90% des EDTA zu entfernen wurde eine Ozondosierung von 1400 mg/L benötigt. Mit Kosten von 1 US-Dollar/kg Ozon wurden die Kosten für die Entfernung von 90% des EDTA zu 1,4 US-Dollar/m³ Abwasser berechnet [KORHONEN et al. 2000].

Den erheblichen Abbau von EDTA in hochbelasteten Abwässern aus der Trilon-Produktion der BASF mittel UV wird von (WIRSING und SÖRENSEN (2004) vermeldet. In der stark sauren Matrix wird unter Einsatz eines selektiven Photokatalysators und UV-Licht im Schnitt eine über 50%ige Verminderung erreicht bevor die Abwässer in der Werkskläranlage weiterbehandelt werden.

Abbau weiterer Substanzen mittels AOP

Die photokatalytische Oxidation mit Hilfe von TiO_2 wurde für Papierfabriksabwasser von Moiseev et al. (2004) mit anderer Zielsetzung bereits untersucht, nämlich im Hinblick auf die Veränderung der biologische Abbaubarkeit des TOC. Nach 15-minütiger Bestrahlung des Abwassers mit UV-Licht bei saurem pH und einer TiO_2 -Konzentration von 10 g/L stieg das Verhältnis von BSB_5 zu TOC von unter 0,1 auf 0,4 an. Der Katalysator TiO_2 ließ sich außerdem sehr gut durch Sedimentation abtrennen und wiederverwenden [MOISEEV et al. 2004].

Wang et al. (2010) hat die Wirksamkeit eines AO-Prozesses mit Fentons Reagenz als Oxidationsmittel an Abwasser einer ECF-Bleiche (elemental chlorine free) hinsichtlich CSB-Elimination und des Abbaus organischer Spurenstoffe untersucht. Es wurde ein CSB-Abbau von 88,7% erreicht. Außerdem wurden die organischen Spurenstoffe (vorwiegend aromatische Verbindungen) zum Großteil zu niedermolekularen Säuren abgebaut. Bioabbaubarkeitsuntersuchungen zeigten darüber hinaus, dass toxische Substanzen mit Hilfe des AO-

Verfahrens eliminiert werden konnten. Bei einer Reaktionszeit von 120 min, einer Temperatur von 90°C und einer Dosierung von 37,5 mg/L Fentons Reagenz wurde eine Reduktion toxischer Substanzen um 90% erreicht [WANG et al. 2010].

AOP bieten insgesamt eine gute Möglichkeit der Spurenstoffelimination für eine Reihe in der Papierindustrie als spurenstoffrelevant einzustufenden Industriechemikalien. Vorteilhaft ist vor allem die Breitbandwirkung der AO-Verfahren. Dadurch können auch verschiedene spurenstoffrelevante Industriechemikalien in einem Prozessschritt unspezifisch eliminiert werden. Es bleibt allerdings zu beachten, dass es durch die Oxidation der spurenstoffrelevanten Verbindungen sowie der im Abwasser befindlichen restlichen organischen Verbindungen zur Bildung von Transformationsprodukten kommt, deren Umweltschädlichkeit zumeist nicht bekannt und nur schwierig abzuschätzen ist. Aus diesem Grund ist einer AO-Stufe eine biologische Stufe (Biofilter) zum Abbau der gebildeten (leichter abbaubaren) Transformationsprodukte nachzuschalten.

Die genannten AO-Verfahren zur Elimination von spurenstoffrelevanten Industriechemikalien aus der Papierindustrie sind am Ende des Kapitels in Tabelle 3-3 zusammengestellt.

Sowohl als nachgeschaltete als auch als prozess- bzw. produktionsintegrierte Maßnahmen finden AOP in der Papierindustrie bereits Anwendung. Das Ziel der Implementierung von AO-Verfahren ist hierbei allerdings in der Regel nicht die Spurenstoffelimination, sondern der Abbau von refraktärem CSB sowie die Entfärbung des Abwassers. (s. Kapitel 3.1.5 zu PIUS-Maßnahmen).

Es besteht zukünftig erheblicher Forschungsbedarf hinsichtlich der Eignung bekannter Verfahren bzw. der Entwicklung neuer Verfahren zur Elimination oder Rückgewinnung von Industriechemikalien aus Industrieabwasser auch im Rahmen geeigneter PIUS-Maßnahmen.

3.1.3 Adsorptive Verfahren

Adsorption an **Aktivkohle** zählt zum Stand der Technik zur Abtrennung apolarer Komponenten (CKWs, AOX, aromatische KW, Nitroaromaten, Phenole) aus industriellen Abwasserteilströmen (besonders der chemischen Industrie) vor deren biologischer Behandlung (EC 2006).

Die Wirksamkeit von Adsorbentien und Ionenaustauschern zur Entfernung von PFT aus Prozesswässern der Galvanikindustrie wurden intensiv in der Dissertation von Albers (ALBERS, 2011) untersucht. Er testete zwei Ionenaustauscherharze, Lewatit MP62 und Lewatit Mono-Plus MP64 (beide Lanxess), ein Aktivkohlegranulat (Acticarbone NCL 1240, CECA) und Lewatit VP OC 1064 MD PH (Lanxess), ein vernetztes Polystyrol. Es wurde die kontinuierliche Prozessstromreinigung unter verschiedenen Bedingungen simuliert. In den verwendeten synthetischen Vorlagewässern wurden unterschiedlichen Chrom- und Schwefelsäuregehalte eingestellt und die Konzentrationen der einzelnen PFT (PFBS – Perfluorbutansäure; 6:2

Fluortelomersulfonsäure - 6:2 FTS; PFOS) in allen Proben konstant auf jeweils 0,2 mmol/l eingestellt. PFOS adsorbiert durchweg gut auf den Ionenaustauschern die im Vergleich mit der Aktivkohle höhere Kapazitäten und Affinitäten besitzen (> 95%). PFBS und Fluortelomere lassen sich hingegen damit kaum zurückhalten. Je nach Chromat-Gehalt vermindert sich die Adsorptionsfähigkeit weiter. Im Rückhalt der kürzerkettigen PFT und teilfluorierter Ersatzstoffe ist die Aktivkohle generell besser geeignet.

Die Entwicklung neuer Sorptionsmaterialien hat das BMU kürzlich in einem Forschungsprojekt gefördert (Perfluor-Ad). Damit sollen Alternativen und Ergänzungen zu etablierten Produkten auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt werden (NN, 2011; N.N. 2012). Ergebnisse zu den Untersuchungen sind noch nicht veröffentlicht.

Sorption von PFT

Die Sorption von PFT an Aktivkohle und Ionentauscherharzen kann mit Langmuir und Freundlich Isothermen beschrieben werden. Der Langmuir Isotherme liegen die Annahme eines reversiblen Adsorptionsgleichgewichtes sowie einer monomolekularen Bedeckung der Adsorbensoberfläche bei vollständiger Beladung zugrunde. Mit diesen Annahmen lässt sich folgende Beziehung ableiten:

$$q = q_m \cdot \frac{K_L \cdot c}{1 + K_L \cdot c}$$

Formel 3-1: Beziehung zur Beschreibung der Langmuir-Isotherme

K_L ist die Langmuir-Konstante, q_m die maximale Beladung bei monomolekularer Bedeckung der Aktivkohleoberfläche, c ist die Gleichgewichtskonzentration und q die Gleichgewichtsbeladung. Die Freundlich Isotherme ist eine rein empirische Korrelation mit der Form:

$$q = K_F \cdot c^n$$

Formel 3-2: Beziehung zur Beschreibung der Freundlich-Isotherme

In dieser Gleichung ist K_F die Freundlich-Konstante und n der Freundlich-Exponent. Mit dieser Beziehung ist meist eine bessere Beschreibung als mit der Langmuir-Beziehung möglich; außerdem kann der Isothermenverlauf in einer doppeltlogarithmischen Darstellung mit einer Geraden recht gut beschrieben werden.

Zur besseren Vergleichbarkeit kann K_F auf die Kohlenstoffmasse (M_C) des Zielmoleküls (M_C PFOA und PFOS: 96 g C/mol; M_C PFBS: 48 g C/mol) bezogen werden. Hieraus ergibt sich die normierte Freundlich Konstante K_C . Werte der normierten Freundlich Konstante K_C unterhalb von 20 (mg C/g)/(mg C/l) indizieren eine vergleichsweise schlechte Sorbierbarkeit, Werte oberhalb von 50 (mg C/g)/(mg C/l) werden als sehr gut sorbierbar klassifiziert (abgeleitet

aus SONTHEIMER et al., 1988) [SONTHEIMER 1988]]. In einer Literaturrecherche gefundene, korrespondierende Konstanten sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst.

Die K_c Werte der GAK (granulierte Aktivkohle) kleiner als 20 (mg C/g)/(mg C/l) für PFOA, PFOS und PFBS deuten auf eine geringe Sorptionskapazität. Dies erklärt die für die GAK-Filtration angegebenen schnellen Durchbrüche von PFOA und PFOS (SCHAEFER, 2006). Pulverförmige Aktivkohle zeigt sowohl höhere Gleichgewichtsbeladungen als auch eine schnellere Sorptionskinetik für PFOS und PFOA (YU ET AL. 2009). Dies wird zurückgeführt auf einen schnelleren Transport der PFT in das innere Porensystem, welches die meisten Sorptionsplätze bereithält (SONTHEIMER et al., 1988).

Der Literatur zufolge stellen sich **Ionenaustauscharze** mit K_c Werten größer als 100 (mg C/g)/(mg C/l) für PFOA als sehr gutes Sorbens dar, wohingegen die Sorption von PFOS schwächer ist (K_c : 43 (mg C/g)/(mg C/l)). Die geringere Affinität von PFOS gegenüber den Ionenaustauscharzen wird erklärt durch die etwas geringere kritische Mizellenbildungskonzentration⁴ (CMC) und dem im Vergleich zu PFOA größeren Molvolumen (YU et al. 2009). Der letztgenannte Faktor ist jedoch vermutlich der entscheidende da der CMC von PFOA (8,7-10,5 mM) in vergleichbarer Größenordnung liegt wie der CMC für PFOS (8 mM) (siehe Referenzen in YOO et al., 2009).

Tabelle 3-2: Werte zur Berechnung der Langmuir und Freundlich Isothermen für verschiedene PFT und Sorbentien; GAK: Granulierte Aktivkohle, PAK: Pulverförmige Aktivkohle, a) mittels Literaturwerten berechnet

PFT	Name des Sorbens	Typ des Sorbens	K_L (l/mg)	q_m (mg/g)	K_F ((mg/g)(mg/l) ⁻¹)	K_c ((mgC/g)(mgC/l) ⁻¹)	n
PFOS	GAK Filtrasorb F300	GAK	0,068	196,2	38,5	13 ^a	0,332
	URV Mod1	PAK	0,08	211,6	36,7	13 ^a	0,371
	Filtrasorb F400	PAK	0,124	236,4	60,9	19 ^a	0,289
PFOA	GAK Filtrasorb F400	GAK	0,038	112,1	11,8	5 ^a	0,443
PFBS	GAK Filtrasorb F400	GAK	0,034	98,7	9,3	5 ^a	0,463
PFOS	Nicht angegeben	GAK	--	--	56 ^a	14 ^a	0,18
		PAK	--	--	165 ^a	43 ^a	0,18
	AI400	Ionen-austauschharz	--	--	169 ^a	43 ^a	0,17
PFOA	Nicht angegeben	GAK	--	--	29 ^a	10 ^a	0,28
		PAK	--	--	123 ^a	38 ^a	0,2
	AI400	Ionen-austauschharz	--	--	636 ^a	178 ^a	0,13

* OCHOA-HERRERA et al., 2008; ** YU et al. 2009

⁴ Mizellen (von lat. mica = Klümpchen, kleiner Bissen), auch Assoziationskolloide genannt, sind Aggregate (Assoziante) aus amphiphilen Molekülen bzw. grenzflächenaktiven Substanzen, die sich in einem Dispersionsmedium (meist Wasser) spontan zusammenlagern.

In der Regel gilt, dass die maximale Kapazität für die Spezies mit kürzer werdender Kettenlänge der PFT sinkt. Dies wird bestätigt durch die Arbeit von YONG (2007), der Freundlich-Konstanten und –Exponenten für die Aktivkohle Filtrasorb F400 für verschiedene PFT in Reinwasser aufgenommen hat (siehe Bild 3-3). Danach ist die schlechteste Sorptionskapazität für die beiden kurzkettigen PFBA und PFBS zu erwarten.

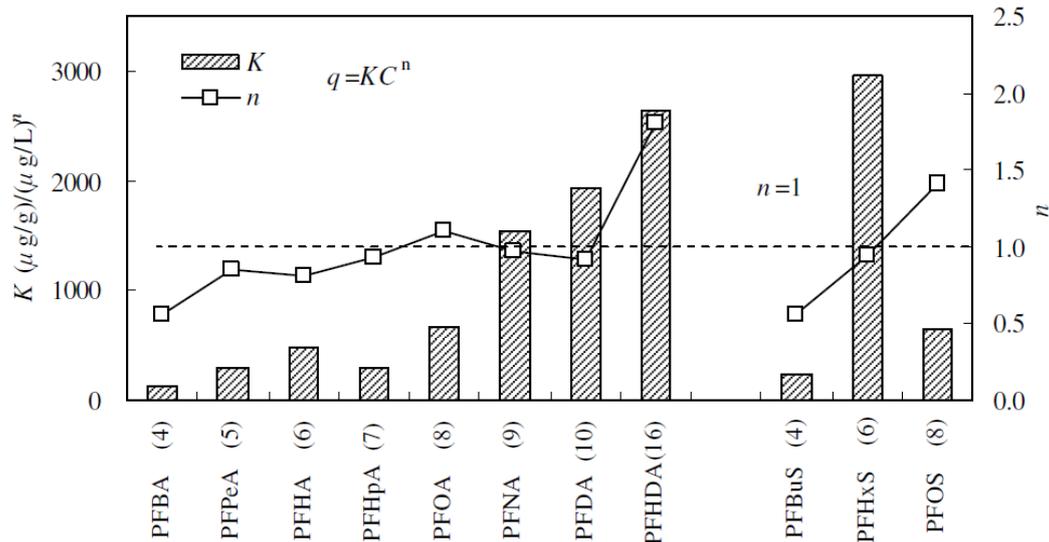


Bild 3-3: Freundlich-Konstanten und –Exponenten für verschiedene PFT in Reinwasser und für sehr geringe Gleichgewichtsbeladungen (Filt-rasorb F400) (aus YONG, 2007); in Klammern Anzahl der C-Atome in der Bindung

Die Untersuchungen von YONG (2007) zeigen zudem, dass die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen der Aktivkohlebeladung und der Konzentration der PFT in der wässrigen Lösung abhängig ist von der Korngröße der verwendeten Kohle. Hierbei sinkt die erforderliche Zeit mit geringer werdender Korngröße. Die Untersuchung zeigt jedoch auch, dass für die Originalkohle F400 ca. 72 h Reaktionszeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts benötigt wird (siehe Bild 3-4). Im Gegensatz zu den Versuchen von OCHOA-HERRERA et al. (2008), bei denen die Kapazität für die perfluorierten Sulfonsäuren höher war als für die perfluorierten Carbonsäuren zeigen die Untersuchungen von YONG (2007) hier nur sehr geringe Unterschiede.

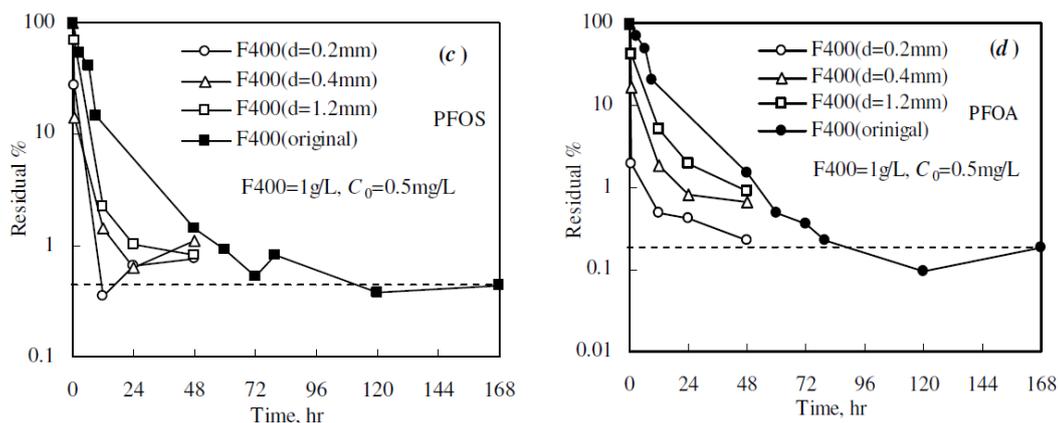


Bild 3-4: Elimination von PFOS und PFOA in Reinwasser und bei verschiedenen Korngrößen der Aktivkohle (Filtrisorb F400) (aus YONG, 2007)

Als eine weitere Verfahrensalternative zur Adsorption von PFT wurde von der Fa. Hans Grohe eine automatisierte Anlage zur Reduzierung der PFT aus dem Galvanikabwasser entwickelt. Dabei kommt ein **elektrochemischer Prozess** zum Einsatz, mit dem poly- und perfluorierte Tenside (PFT) im Chargenbetrieb innerhalb von 2-3 Stunden über 90 % eliminiert werden konnten. Bei pH Werten von 1-2 werden die Tenside aus den Chromabwässern rückstandslos zu Fluorsäure, Wasser und Kohlendioxid mineralisiert (Fath, 2011). Für das kurzkettige Perfluorbutylsulfonat war die elektrochemische Behandlung allerdings wenig effektiv. Außerdem ist die Behandlung gemischter Abwasserströme, die andere Netzmittel oder Nickelionen enthalten nicht möglich (starke H₂ Entwicklung und Übersäuern).

Die Studie stellt fest, dass die Effizienz des Abbaus einer 2,5 Stunden dauernden elektrochemischen Behandlung mit der einer Aktivkohlefiltration vergleichbar ist und je nach Ausgangskonzentration im Bereich 85 und 99 % liegt.

Die in der Literatur geschilderten Untersuchungen und Ergebnisse verdeutlichen nochmals wie entscheidend die Abwassermatrix für die Effizienz einzelner Verfahren ist. Nicht immer werden alle Problemstoffe gleichgut entfernt oder stören Begleitsubstanzen die Abscheidefähigkeit. Tragfähige Lösungen können demnach nur für konkrete Anwendungsfälle entwickelt werden in engem Zuschnitt auf die tatsächliche Abwasserbeschaffenheit.

3.1.4 Membranverfahren

Membranfiltration beruht auf dem Prinzip der druckgetriebenen Filtration durch semipermeable Membranen. Je nach Trennleistung unterscheidet man in der Membranfiltration zwischen Mikro-, Ultra-, Nanofiltration und Umkehrosmose. Die Membranfiltration wird zur Abtrennung von Makro- und Mikromolekülen bis hin zu Ionen aus Flüssigkeiten eingesetzt.

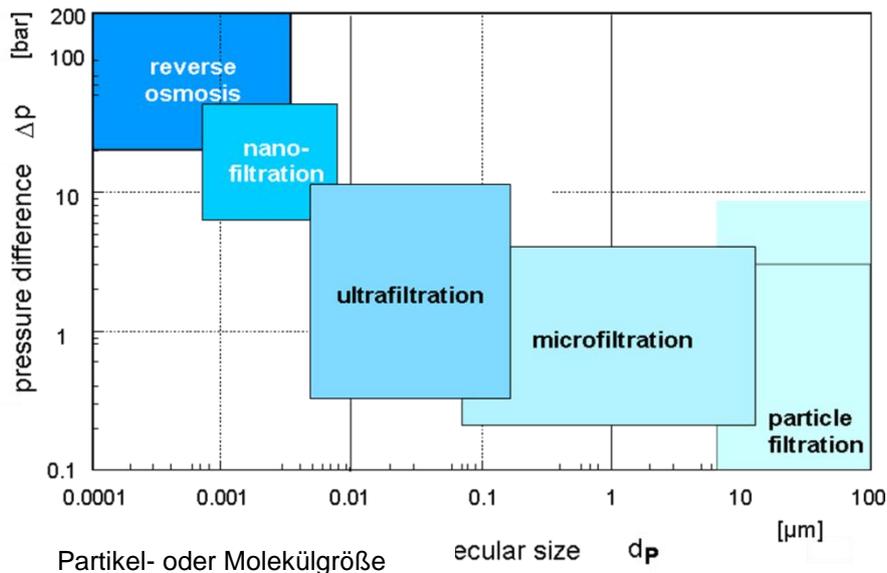


Bild 3-5 Einordnung der Membranverfahren hinsichtlich Betriebsdruck und Trenngrenzen (MELIN, 2004)

Abwasserbehandlung mit MBR

Membranbioreaktoren ermöglichen es, die biologische Abwasserbehandlung bei höheren Trockensubstanzgehalten und längeren Schlammaltern zu fahren. Die typischerweise hierfür eingesetzten Membranen (Mikro- und Ultrafiltration) trennen zwar partikuläre und kolloidal gelöste Substanzen sowie Bakterien ab, sind jedoch aufgrund ihrer Trenngrenzen nicht in der Lage, Spurenstoffe zurückzuhalten. Eine verbesserte Abbaurate für Spurenstoffe. Teils ist ein besserer Rückhalt auch einer verstärkten Adsorption an den höherkonzentrierten Belebtschlamm zuzuschreiben.

Erst mit Nanofiltration oder Umkehrosiose ist die Abtrennung von Spurenstoffen aus dem Papierabwasser (z.B. Biozide, Komplexbildner) möglich.

Dichte Membranen

Eine Reihe von wissenschaftlichen Arbeiten haben in der Vergangenheit die Leistung von (insbesondere dichten) Membranen hinsichtlich der Abtrennung von Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser, Oberflächenwasser oder Grundwasser untersucht. Der Fokus lag dabei zumeist auf Pharmazeutika, PPCP und Pestiziden (Berg, 2002, Plakas et al. 2006, 2009, Kazner, POSEIDON, 2004, Micropoll).

Der Rückhalt wird von der Molekülgröße einer Substanz bestimmt aber auch von ihrer Ladung und Polarität. So erlangen gerade bei der Nanofiltration und Umkehrosiose elektrostatische oder chemische Wechselwirkungen zwischen Substanz und Membranmaterial eine Bedeutung, ebenso wie die Wassermatrix (PANGLISCH, 2007)

Rückhalt von perfluorierten Verbindungen

Aufgrund ihres für Spurenschadstoffe vergleichsweise hohen Molekulargewichtes von 414 (PFOA) bzw. 500 g/mol (PFOS) lassen sich PFOA und PFOS zu mehr als 96% mit dichten Umkehrosmose- (UO) und Nanofiltrationsmembranen (NF) entfernen, wie die Ergebnisse einer vom IWW durchgeführten Messung für PFOA in Bild 3-6 zeigen. Die ermittelten hohen Rückhaltungen decken sich mit den Ergebnissen einer Studie von TANG et al. (2006), bei der Versuche über jeweils 4 Tage im Labormaßstab an 8 kommerziell erwerblichen UO-Membranen durchgeführt wurden. Es konnten Eliminationsraten für PFOS von 99 % und mehr durch die untersuchten UO-Membranen bei Eingangskonzentrationen von 0,5 bis zu 1.500 mg/l PFOS erzielt werden.

Der Schlupf von bis zu 1 % PFOS durch die UO-Membranen wurde durch Diffusion durch die Polyamid-Membran erklärt. Dies konnte durch den Nachweis von Fluor innerhalb der Membranmatrix nachgewiesen werden (TANG et al., 2007). Die geometrische Dimension von PFOS im Querschnitt ist ungefähr 0,4 nm (TANG et al., 2007, Carter et al., 2010) und damit in der Größenordnung der Poren von NF- und UO-Membranen, was den Migrationseffekt erklären könnte.

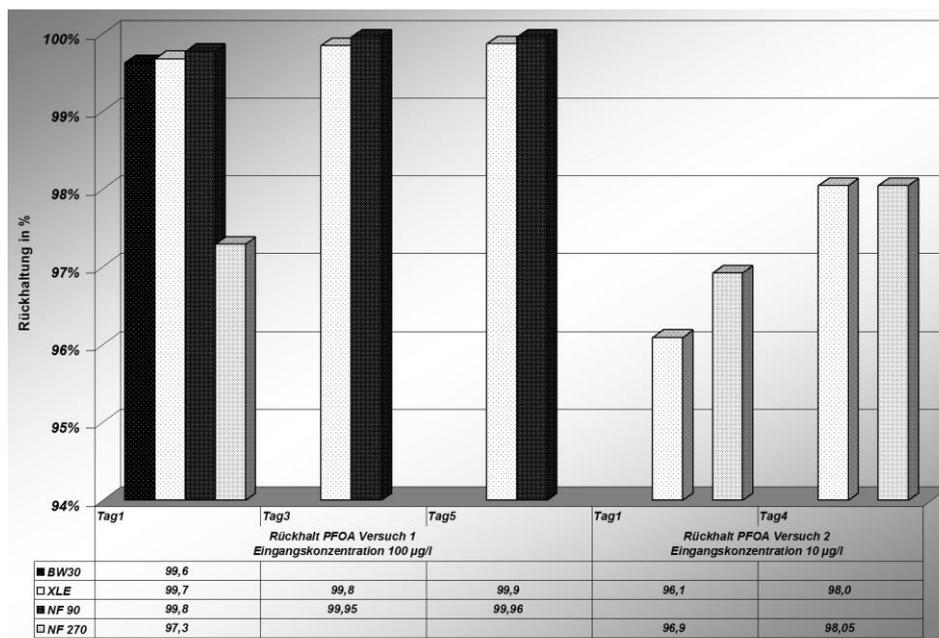


Bild 3-6 Rückhaltung von PFOA mit Umkehrosmose- (BW30, XLE) sowie Nanofiltrationsmembranen (NF90 und NF270)

Bei der Elimination von PFT mittels UO entsteht ein Konzentrat, in dem die PFT je nach Ausbeute mit einem Faktor zwischen 5 und 10 aufkonzentriert vorliegen. Die Konzentrationen sind dabei immer noch so groß, dass eine thermische Aufbereitung in der Regel unökonomisch ist. Auch kann die Konzentration an Chloriden im Konzentrat so hoch sein, dass bei einer weitergehenden thermischen Aufbereitung Korrosion zu befürchten ist und der Verdampfer damit aus besonders beständigem Stahl bestehen muss. Möglicherweise kann eine weitergehende Aufbereitung der Konzentrate mittels Sorption sinnvoll sein. Die Kombi-

nation dieser Verfahren ist jedoch gegenüber einer alleinigen Sorption als unökonomisch zu betrachten. Weiterhin erfordert der Einsatz einer UO eine Zulaufwasserqualität, die deutlich über für eine filtrative Aufbereitung über Aktivkohle oder Ionentauscherharz hinausgeht.

Ein erster Überblick über die Wirksamkeit ausgewählter Verfahren findet sich in Tabelle 3-3.

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

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

Verfahren	Substanz				
	EDTA	DTPA	BPA	PFOS	PFOA
Biologischer Abbau	30 – 80 % ¹⁷⁾	< 1% ¹²⁾			
Photo-degradation		80 - 90% (>15 W/cm ²) ¹²⁾			
Photooxidation mit TiO ₂			90-95% ¹³⁾		
Elektrochemisch				>90 % ¹⁴⁾	
O ₃ /H ₂ O ₂				< 10 % ⁵⁾	
Ozon	90% ¹¹⁾ 60-90 % ¹⁾		42% ¹⁵⁾ > 90 % ¹⁾	< 10 % ⁵⁾	
Fenton	> 90% ¹⁰⁾				
Nanofiltration	> 99 % ³⁾		50–99 % ^{4,6)}	97–99 % ²⁾	96–98 % ²⁾
Umkehrosrose	> 99 % ³⁾			97–99 % ²⁾	96–98 % ²⁾
Pulveraktivkohle	< 25 % ¹⁾		50-90 % ¹⁾		
Kornaktivkohle	< 25 % ¹⁾		> 90 % ¹⁾	> 90 % ⁹⁾	
Ionenaustauscher				95% ¹⁶⁾	

3.1.5 Prozessintegrierte Maßnahmen

Der Einsatz von innerbetrieblichen Maßnahmen im Sinne eines produktionsintegrierten Umweltschutzes stellt die wesentliche Alternative oder Ergänzung zu nachgeschalteten Technologien dar. Es gilt als Grundprinzip des produktionsintegrierten Umweltschutzes, dass Vermeidungsmaßnahmen vor Verwertungsmaßnahmen und vor Entsorgungsmaßnahmen zu setzen sind.

Bisher konzentrierten sich PIUS-Maßnahmen in der Regel auf die Reduzierung des Abwassers eines Betriebs und damit eine Kostenminimierung. Die Konzepte zur Minimierung des Abwasseranfalls können aber im Hinblick auf die Elimination von Spurenstoffen bzw. Industriechemikalien bewertet und ggf. entsprechend adaptiert werden.

3.1.5.1 Zusammenstellung von prozessintegrierten Maßnahmen zur Elimination von (Spuren)-Stoffen in der Papierindustrie

Der Fokus im Hinblick auf den Einsatz von PIUS-Maßnahmen lag in den letzten Jahren bzw. liegt immer noch auf Wasser- und Energieeinsparungen. Spurenstoffelimination wird i. d. R. falls notwendig in Form nachgeschalteter Behandlung betrieben. In Ermangelung aus der Literatur verfügbarer Praxisbeispiele des produktionsintegrierten Umweltschutzes, die explizit zur Spurenstoffelimination in der Papierindustrie eingesetzt werden, erfolgte eine Analyse der in der Papierindustrie existierenden PIUS-Maßnahmen zur Wassereinsparung, die durch die eingesetzte Verfahrenstechnik zusätzlich Potenziale zur Elimination von Spurenstoffen bieten (Bild 3-7). Die so **identifizierten PIUS-Maßnahmen** werden nachfolgend nach ihrem Einsatz im Papierherstellungsprozess beschrieben.

1. Kreislaufeinengung 1: Direkte Behandlung und Rückführung von Prozesswasser (kaum Vermischung mit anderen Strömen: z. B. Kreislaufeinengung an der Papiermaschine)
2. Kreislaufeinengung 2: Nachbehandlung und Rückführung von vorgeklärtem Prozesswasser oder Kläranlagenablauf
3. Streichfarbenrückgewinnung

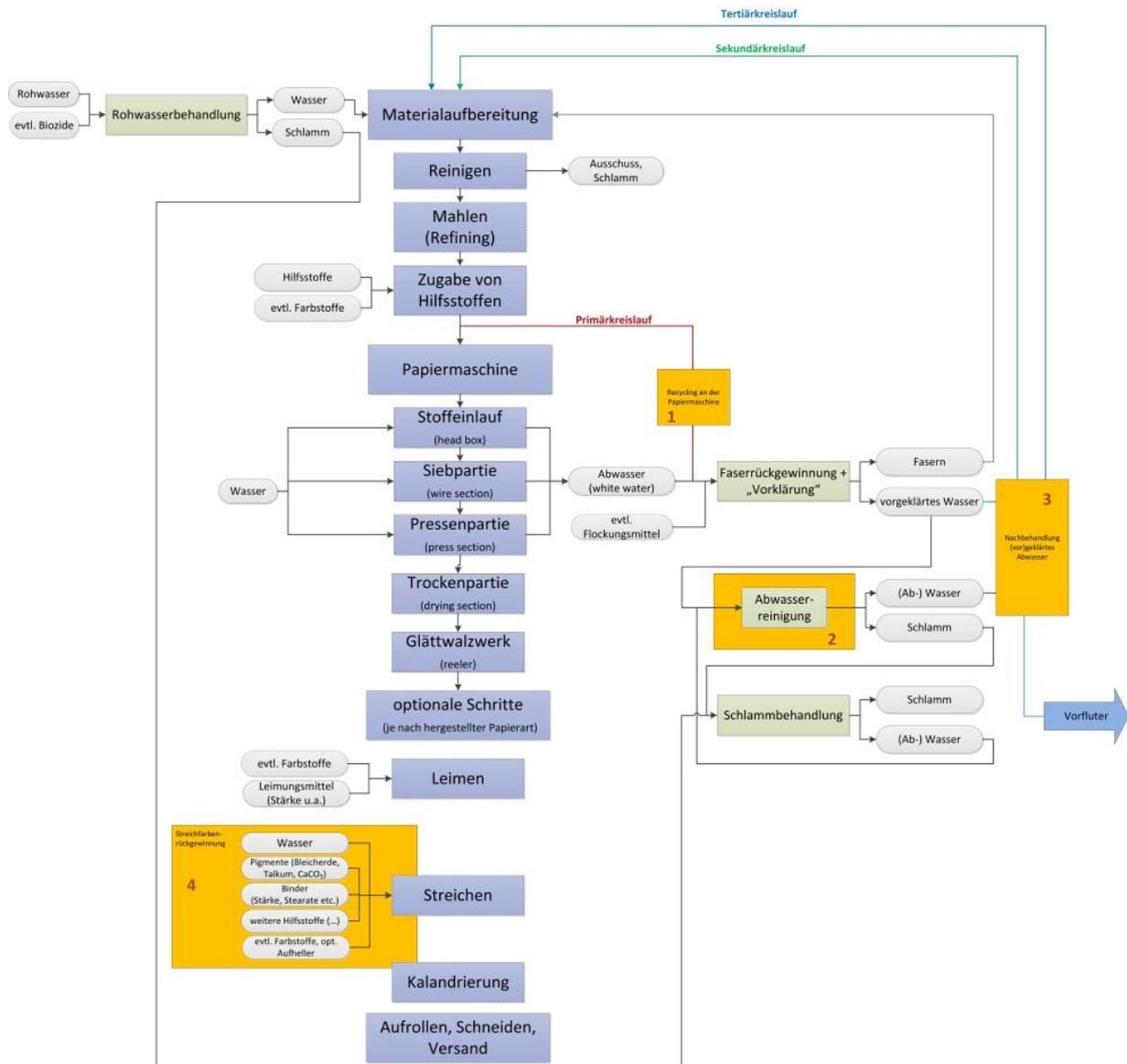


Bild 3-7 Ansatzpunkte PIUS-Maßnahmen im Papierherstellungsprozess

Zur Wasser- und damit auch Kosteneinsparung wurden in der Papierindustrie vor allem Kreislaufschließungen realisiert. Die Wiederverwendung von Abwasser wird jedoch durch die Anforderungen an die für den jeweiligen Prozess benötigte Wasserqualität limitiert. In der Papierindustrie sind das die Aspekte Anreicherung von anorganischen Stoffen, Farbigkeit und Schleim und Geruchsbildung. Im derzeit laufenden EU-Projekt Aquafit4Use werden u. a. für die Papierindustrie neue kostengünstige Technologien, Tools und Methoden zur nachhaltigen Wasserversorgung, -nutzung und -entsorgung untersucht. Besonderes Augenmerk liegt hierbei u. a. auf der Entwicklung von Lösungsstrategien für die genannten Probleme bei immer weiterer Kreislaufeinengung. Untersucht werden hier z. B. Kombinationen aus Nanofiltration und Ozonierung zur Bereitstellung der erforderlichen Wasserqualität. Beide Verfahren sind – wie beschrieben – ebenfalls in der Lage Spurenstoffe zu eliminieren. Die hier untersuchten Verfahren bieten daher auch Potenzial im Hinblick auf die Spurenstoffelimination [AQUAFIT4USE].

Die größten Probleme durch die Kreislaufschließung im Produktionsprozess werden durch eine Aufkonzentration von gelösten anorganischen Stoffen im Kreislauf verursacht. Anorganische Stoffe werden durch biologische Abwasserbehandlung nicht abgebaut. Durch Zugabe von Rohstoffen und Chemikalien werden weiterhin solche Stoffe in den Kreislauf gegeben, aber aufgrund der Kreislaufführung des Prozesswassers nicht in hinreichender Menge mit dem Abwasser wieder ausgeschleust. Es kann dadurch z. B. zu Kalkablagerungen (CaCO_3), Korrosion an Pumpen, Sieben oder Spritzdüsen und unerwünschter Geruchsbildung kommen. Außerdem ist ein Rückgang der biologischen Abbauleistung durch Anlagerung von Calciumcarbonat an die Biomasse sowie eine Kalkausfällung in der Abwasserreinigungsanlage möglich [NEIDHARDT 2004].

Vor allem bei einem hohen Altpapieranteil stellt die Aufkonzentration anorganischer Stoffe bei der Kreislaufschließung ein gravierendes Problem dar, da hier besonders hohe Mineraliengehalte zum Tragen kommen. Insgesamt liegt die Wiederverwendungsquote von aufbereitetem Prozesswasser in der Papierindustrie nur bei etwa 20 %.

Kreislaufeinengung 1: Direkte Behandlung und Rückführung von Prozesswasser

Membranverfahren werden in der Papierindustrie bereits zur **Prozesswasserbehandlung** genutzt und sind wie in Abschnitt 3.1 beschrieben in der Lage Spurenstoffe zu eliminieren.

Membranverfahren kommen zunehmend in der Papierindustrie zum Einsatz, um Wasserkreisläufe ohne Qualitätseinbußen zu schließen. So werden für die interne Behandlung des Siebwassers in einigen Papierfabriken bereits Ultrafiltrationssysteme eingesetzt, was sowohl den Frischwasser- als auch den Energiebedarf reduziert. Die Abtrennung von Störstoffen wie ungelöste Feinstoffe und Kolloide führt zudem zu besseren Leistungen der Papiermaschine. Das Retentat kann der regulären Abwasserbehandlung zugeführt (SIMSTICH, 2010), in einem separaten thermophilen Hochlast-Biofilmverfahren behandelt werden oder mittels Nanofiltration weiter aufbereitet werden (Huhtamäki et al., 2000).

Ein weiteres Abwasserreinigungsverfahren, das dazu geeignet ist, Spurenstoffe aus dem Wasser zu eliminieren, wird mit anderer Zielsetzung bereits in der Papierindustrie verwendet: die Ozonierung. Dieses Verfahren wird derzeit vorwiegend eingesetzt, um schwer abbaubaren CSB umzuwandeln, Abwasser zur Entfärbung und im Hinblick auf Produktionsprozess bei Wasserrückführung unerwünschte Stoffe (Störstoffe) abzubauen, die in geringen Konzentration im Abwasser vorkommen.

Im Rahmen eines DBU-Projekts wurde bei der Büttenpapierfabrik Gmund GmbH & Co. KG (DE), die hochwertige, holzfreie und meist farbige Papier- und Kartonsorten produziert, zur Reduzierung des Wasserbedarfs durch Rückführung von aufbereitetem Prozesswasser eine Ozonierungsstufe in Betrieb genommen. Dabei wurden die bei Sortenwechsel anfallenden gefärbten Spül- und Reinigungswässer über Druckscheibenfilter und Ozonung von abfiltrier-

baren Stoffen befreit und vollständig entfärbt. Im Hinblick auf die Elimination von eventuell vorhandenen Spurenstoffen erfolgten keine Untersuchungen. Die spezifische Abwassermenge wurde von 29 L/kg auf 13,9 L/kg gesenkt, die CSB- bzw. AOX-Frachten im Ablauf um 58 bzw. 50 % verringert [OFFERMANN et al. 2004].

Kreislaufeinengung 2: Nachbehandlung und Rückführung von vorgeklärtem Prozesswasser oder Kläranlagenablauf

Im Werk Eltmann (DE) der Papierfabrik Palm wurde erstmalig eine zusätzliche **Nanofiltration** mit Konzentratbehandlung im Bereich der Abwasseraufbereitung eingesetzt. Das Permeat wird dem Produktionsprozess als Frischwasser wieder zugeführt und somit der für die Produktion erforderliche Frischwasserbedarf gesenkt. Die bestehenden Stufen der Abwasserbehandlung (aerobe Behandlung in der Belebung mit anschließender Nachklärung) wurden um einen Sandfilter als Vorbehandlung für die nachgeschaltete Nanofiltration ergänzt. Das Retentat der Nanofiltration wird einer gesonderten Behandlung unterzogen, und mittels Kalkmilch-Fällung und Zugabe von Polyelektrolyt geflockt. Das vom Retentatschlamm abgetrennte Klarwasser wird der biologischen Reinigungsstufe zugeleitet, der Schlamm wird mit Überschussschlamm aus der Biologie gemischt und entwässert. Durch die Nanofiltration werden im Vergleich zum biologisch behandelten Abwasser 89.2 % des CSB, 61.0 % der AOX, 93.2 % der Färbung (SAK436) sowie 100 % der GUS zurückgehalten (MÖHRING et al, 2003). Mit Hilfe einer Nanofiltration können wie bereits in Abschnitt 3.1 beschrieben laut Literatur bis zu 99% des Komplexbildners EDTA (BERG 2002) sowie 50-99% BPA (GALLKEMPER 2005, AGENSON et al. 2003) eliminiert werden.

Die Papierfabrik Lang Papier in Ettringen (DE) setzt eine Ozonierung für einen Großteil ihres Abwassers ein, wobei die vorgeschaltete biologische Stufe mit dem reinen Sauerstoff aus der nachgeschalteten Ozonvernichterstufe belüftet wird. Dem Ozonreaktor ist eine Biofiltrationsstufe zum Abbau des neu erzeugten leicht abbaubaren BSB nachgeschaltet. Die Gesamt-CSB Entfernung wurde durch diese Prozessvariante von 87% auf 97% gesteigert (Rau und Rosner, 2004). Zudem wird das Abwasser soweit entfärbt, dass es anstelle von Frischwasser im Produktionsprozess eingesetzt werden kann.

Der großtechnische Einsatz einer Ozonbehandlung wurde von Kaindl [KAINDL 2011] in der Papierfabrik SCA Graphic Laakirchen AG (AT) zur weiteren Reduktion des Rest-CSB nach einer mechanisch-biologischen Abwasserbehandlung in der Papierindustrie erfolgreich verwirklicht. Auch hier ist dem Ozonreaktor ein Biofilter nachgeschaltet. Neben der CSB-Reduktion wird das Abwasser durch die Ozonbehandlung zudem entfärbt und ist daher für die Wiederverwendung geeignet (KAINDL, 2009).

Zur Lösung des Problems der Anreicherung von anorganischen Stoffen im Prozesswasserkreislauf schlagen Althöfer et al. die Nutzung des AZE-Verfahrens unter Zugabe von Polyac-

rylamiden (PAM) zur Lösung der Mineralienproblematik vor. Durch Nutzung des sogenannten aeroben zyklischen Entkarbonisierungsverfahrens (AZE) im Anschluss an eine anaerobe Abwasserreinigungsstufe wurden eine CSB-Elimination von 85 %, eine Calcium-Elimination von 70-95% sowie eine Chlorid-Elimination von 20-40% erreicht [ALTHÖFER 2010].

Das beschriebene AZE-Verfahren bietet auch Möglichkeit zur Reduktion von Spurenstoffemissionen. Zum einen kann durch die Rückführung von Stoffen, die im Abwasser verbleiben und nicht erneut dem Prozess zugesetzt werden müssen, der Chemikalieneinsatz möglicherweise reduziert werden. Zum anderen dienen die für die Papierindustrie unter anderem als besonders relevant zu betrachtenden Komplexbildner ja zur Maskierung von Metallionen beispielsweise während des Bleichens. Wenn durch Nutzung des AZE-Verfahrens die Konzentration der störenden Metallionen insgesamt abnimmt, bietet sich hier ebenfalls ein Einsparungspotenzial beim Chemikalieneinsatz.

Solche Einsparmöglichkeiten können zudem dem Investitionsvolumen für Errichtung und Betrieb eines solchen Aufbereitungsverfahrens gegenübergestellt werden.

Eine weitere Lösungsmöglichkeit für das Problem der Anreicherung von anorganischen Stoffen im Prozesswasserkreislauf bietet der Einsatz von Umkehrosmose oder Nanofiltration im Anschluss an die Nachklärung der Abwasser- bzw. Prozesswasserbehandlung. Diese Verfahren sind wie in Abschnitt 3.1 beschrieben auch in der Lage Spurenstoffe zurückzuhalten. Wie beschrieben können der Komplexbildner EDTA sowie der Spurenstoff Bisphenol A laut Literatur effektiv mittels Nanofiltration und Umkehrosmose eliminiert werden (s. Tabelle 3-3). Nachteil dieser Verfahrensvariante ist der hohe Energiebedarf und die Notwendigkeit einer zusätzlichen Filtrationsvorstufe (z. B. UF) zur Entfernung von membranschädigenden Partikeln. Zudem bleibt beim Einsatz von Membranverfahren zur Spurenstoffelimination am Ende die Frage nach der Konzentratbehandlung. [NEIDHARDT 2004].

Streichfarbenrückgewinnung

Zur Rückgewinnung von Rohstoffen wie z. B. zur Streichfarbenrückgewinnung werden in der Papierindustrie auch Verfahren der Flockung und anschließenden Sedimentation eingesetzt. Auch solche Verfahren bieten möglicherweise das Potenzial Spurenstoffemissionen durch die Abtrennung von an Pigmenten adsorbierten Industriechemikalien zurückzuhalten und in den Produktionsprozess zurückzuführen [SEPT und BERGER 2003].

Verfahren wie die Flotation werden zunehmend abgelöst durch Ultrafiltration (Nr. 4 in Abbildung 8). Dieses Verfahren hat sich in der Papierindustrie bereits seit Beginn der 1990er Jahre etabliert. Teure Chemikalien für die Papierbeschichtung können so im Retentat aufkonzentriert und zurückgewonnen werden (SIMSTECH, 2011, Kuula and Sutela, 2007).

Wie bereits in Abschnitt 3.1 beschrieben, kann Titandioxid, das in der Papierherstellung als Weißpigment eingesetzt wird, auch als Katalysator für die photooxidative Elimination von

Spurenstoffen (Bisphenol A) genutzt werden. Denkbar wäre auch hier ein kombinierter Prozess, der eine Pigmentrückgewinnung und den Abbau von beispielsweise Bisphenol A miteinander verbindet.

Einen Gesamtüberblick über die identifizierten PIUS-Maßnahmen mit Potenzial zur Spurenstoffelimination zeigt Tabelle 3-4. Insgesamt kann festgehalten werden, dass bezüglich Maßnahmen des prozessintegrierten Umweltschutzes im Hinblick auf die Elimination von Spurenstoffen noch erheblicher Forschungsbedarf besteht. Zukünftige Forschung könnte beispielsweise aufzeigen, welcher Mehrverbrauch an Ozon bzw. welche Verfahrensmodifikationen (UV, Oxidationsmittel) notwendig wären, um die beiden Zielsetzungen der Eliminierung von schwer abbaubarem CSB/Entfärbung und der Spurenstoffelimination miteinander im Rahmen einer PIUS-Maßnahme zu kombinieren.

Tabelle 3-4 Übersicht PIUS-Maßnahmen mit Potenzial zur Spurenstoffelimination bzw. -vermeidung

PIUS-Maßnahme	Zielsetzung derzeit	Potenzial zur Spurenstoffelimination	Potenziell eliminierbare Stoffe (vgl. Kapitel 3.1.1-3.1.4)
anaerobe Abwasserreinigungsstufe + AZE-Verfahren (aerobe zyklische Entkarbonisierung) unter Zugabe von Polyacrylamiden (PAM) zur Prozesswasseraufbereitung	-Entkarbonisierung / Anreicherung anorganischer gelöster Stoffe im Kreislauf verhindern - CSB-Elimination (Anaerobstufe)	- Verringerung Chemikalieneinsatz durch Rückführung - Verringerung Einsatzmenge Komplexbildner	Keine Elimination, sondern Vermeidung
Prozesswasseraufbereitung durch Umkehrosmose / Nanofiltration	- Entkarbonisierung / Anreicherung anorganischer gelöster Stoffe im Kreislauf verhindern - CSB-Elimination (Anaerobstufe)	Rückhalt von Spurenstoffen durch UO/NF	EDTA, PFOS, PFOA, BPA
Prozesswasseraufbereitung durch Ozonierung	Elimination von schwer abbaubarem CSB, Entfärbung, Störstoffentfernung	Elimination von Spurenstoffen durch Oxidationsverfahren	BPA, EDTA
Behandlung Prozessabwasser durch Flockung + Sedimentation	z. B. Streichfarberrückgewinnung	Abtrennung von an Pigmenten adsorbierten Industriechemikalien	keine Untersuchungen bekannt

3.1.6 Ersatzstoffe

Die beste Möglichkeit die Emission von spurenstoffrelevanten Industriechemikalien zu verringern bzw. ganz zu vermeiden, ist der Ersatz von relevanten Stoffen durch solche, die hinsichtlich der Umweltrelevanz als weniger problematisch angesehen werden können. Wichtig für die Durchsetzungsfähigkeit eines Ersatzstoffs in der Anwendung ist, inwiefern der Ersatzstoff in der Lage ist, die Funktion des ursprünglichen Stoffs gleichwertig zu erfüllen und natürlich die Kosten für den Ersatzstoff. Im Folgenden werden Beispiele aus der Literatur für Ersatzstoffe für spurenstoffrelevante Chemikalien aus der Papierindustrie dargestellt (vgl. Tabelle 3-5).

Komplexbildner

Da der Einsatz von Komplexbildnern bei der oxidativen Bleiche von Papierfaserstoffen notwendig und die Spurenstoffrelevanz der meistgenutzten Produkte aus EDTA und DTPA biologische Abbauwerte von unter 10 % aufweisen, werden schon seit einiger Zeit immer wieder Versuche unternommen diese Komplexbildner durch andere Stoffe zu ersetzen. Bereits 2001 haben Jones und Williams Ethylendiamindibernsteinsäure (EDDS) und Iminodibernsteinsäure (IDS) als Ersatzstoff für EDTA vorgeschlagen und untersucht [JONES und WILLIAMS 2002].

Die Holzforschung Austria hat im Rahmen eines Forschungsprojekts die Eignung von Ethylendiamindibernsteinsäure (EDDS) und Iminodibernsteinsäure (IDS) unter Zugabe verschiedener Stabilisatoren in der Praxis untersucht. Das Verfahren wurde dahingehend modifiziert, dass vor der eigentlichen Bleiche eine Wäsche erfolgte und dabei der Komplexbildner zugegeben wurde. Es zeigte sich, dass dieses zweistufige Verfahren für EDDS und IDS zu besseren Weißgraden führte als die einstufige Bleiche. Es konnten mit DTPA vergleichbare Weißgrade erreicht werden. Es bleibt allerdings anzumerken, dass die Kosten für die neuen Komplexbildner derzeit noch deutlich höher sind als für EDTA oder DTPA. Außerdem verursachen die zusätzlich notwendigen Stabilisatoren zusätzliche Kosten [MATZINGER und ASCHACHER 2008].

Ein Holzschliff erzeugendes Unternehmen konnte außerdem ohne Qualitätseinbußen den Einsatz von EDTA um 70-75% durch einen auf Asparaginethoxysuccinat basierenden biologisch abbaubaren Komplexbildner senken, der unter dem Handelsnamen Fennobio vertrieben wird [SANKARI und AKSELA 2011].

Biozide

Um den Einsatz von Bioziden in der Papierindustrie zu verringern gibt es Ansätze statt einer Zugabe von bakterienabtötenden Chemikalien eine Ozonierung durchzuführen. Auch der Einsatz von Enzymen wird einerseits als Ersatz für Biozide aber auch als Schleimbekämpfungsmittel oder Bleichhilfsmittel (z. B. Pilz-Enzyme zum Ligninabbau) wird diskutiert, befin-

det sich aber noch nicht in praktischer Umsetzung [ZELLCHEMIING TECHNICAL COMMITTEE "CHEMICAL ADDITIVES (CHAD)" 2008].

Auch die Verwendung kationisch modifizierter Zellstoffe als Additiv könnte zukünftig zur Senkung des Hilfsstoffbedarfs genutzt werden, da hierdurch die Füllstoff- und Stärkeretention erhöht und mehr Störstoffe adsorbiert werden. Außerdem ergibt sich eine bessere Recyclebarkeit des Papiers [ZELLCHEMIING TECHNICAL COMMITTEE "CHEMICAL ADDITIVES (CHAD)" 2008].

Ersatzstoffe bei der Papierausrüstung

Einige der im Abwasser auftretenden Stoffe werden zu einem gewissen Umfange durch Altpapier in den Produktionsprozess eingetragen. Dieser Aspekt verdient besondere Beachtung, da gut 50% der Papierproduktionsmenge in Altpapier verwertenden Prozessen hergestellt wird (N.N, 2011a). Beispiele für solche Substanzen sind BPA als Farbentwickler in Thermopapieren und fluorierte Chemikalien aus Durchschreibepapieren und fettabweisenden Papieren und Verpackungen (Fluorcarbonverbindungen).

BASF hat mit Pergafast® 201 eine alternative Farbentwicklungschemikalie auf den Markt gebracht, die weder BPA noch sonstige Phenole enthält (BASF, 2011)

Die Firma Dresden Papier hat ihren Ansatz zum Patent gemeldet, der „unter Verwendung eines in der Masse mit Alkenylbernsteinsäureanhydrid geleimten Papiers aus hochausgemahlene Zellstoffen im Zuge einer Imprägnierung innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine mit einer Imprägnierflotte, die Polyvinylalkohole, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere, Carboxymethylcellulose, Gelatine, Alginate, Galaktomannane Stärkederivate und/oder enthält, wobei Polyvinylalkohol und Gelatine bevorzugt sind, ebenfalls einen hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle zu erzeugen“.

Tabelle 3-5 Ersatzstoffe für spurenstoffrelevante Chemikalien(gruppen) aus der Papierindustrie

spurenstoffrelevante Industriechemikalie / Chemikaliengruppe	Ersatzstoffe
Komplexbildner (EDTA /DTPA)	EDDS
	IDS
	Fennobio (basierend auf Asparaginethoxysuccinat)
Biozide	Ozonierung statt Biozide
	Einsatz von Enzymen
Bisphenol A	Pergafast
PFT	keine Ersatzstoffe, da Belastung aus Altpapieraufbereitung

3.2 Emissions- und Emissionsminderungspotenzialen der Papierindustrie für relevante Industriechemikalien

Wie in Kapitel 0 beschrieben erfolgte in einem weiteren Bearbeitungsschritt die Ermittlung des Emissions- und Emissionsminderungspotenzialen der ausgesuchten Schwerpunktbranche Papier auch unter Berücksichtigung von Fallstudien, so dass hiermit bereits Aspekte des ursprünglichen Arbeitspaketes 6 erarbeitet wurden.

3.2.1 Charakterisierung der Papierindustrie

Deutschland ist der viertgrößte Papierproduzent weltweit. Im Jahr 2010 wurde eine Gesamtmenge von 23.201.997 t produziert (VDP, 2011) davon wurden 4.239 kt in NRW hergestellt [WIRTSCHAFTSVERBAND DER RHEINISCH-WESTFÄLISCHEN PAPIERERZEUGENDEN INDUSTRIE E. V. 2011], was einem Anteil von 18,3 % entspricht. Die Produktionszahlen für Papier in NRW laut Auskunft des Wirtschaftsverbands der rheinisch-westfälischen papiererzeugenden Industrie e. V. sind in dargestellt Tabelle 3-6.

Tabelle 3-6 Produktionszahlen für Papier in NRW

		2009	2010
Umsatz NRW	[Mio €]	2114	2319
Altpapierverbrauch	[1000 t]	2682	2808
Grafische Papiere	[1000 t]	1379	1473
Papier, Karton, Pappe für Verpackungen	[1000 t]	1859	1987
Hygienepapiere, techn und Spezialpapiere	[1000 t]	703	779
Gesamtproduktion Papier NRW	[1000 t]	3941	4239

Als wichtigste Rohstoffe für die Papierherstellung dienen Holz- oder Zellstoff, Altpapier sowie je nach Papiersorte unterschiedliche mineralische und chemische Additive (s. AP 1).

Die wesentlichen Schritte bei der Produktion von Papier sind:

- Faserstoffgewinnung
- Faserstoffaufbereitung
- Papierherstellung
- Papierveredelung (Streichen)

Je nach hergestellter Papiersorte unterscheiden sich die einzelnen Verfahren, aus denen sich die Herstellungsgrundschritte zusammensetzen. Das gilt insbesondere für die Faserstoffgewinnung (Herstellung von Holzstoff/Zellstoff, Altpapieraufbereitung). Die der Papierherstellung zugrundeliegenden Grundoperationen hingegen sind i. d. R. auch für unterschiedliche Papiersorten relativ ähnlich.

Wasser erfüllt bei der Produktion von Papier sowohl die Funktion eines Suspensionsmittels, eines Transportmittels für Fasern und Füllstoffe, eines Lösungsmittels für chemische Additive als auch des Mediums zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Fasern, die

dem Papier u. a. die Stabilität verleihen. Abhängig von der Papiersorte werden zwischen 250 und 1000 L Wasser pro kg Produkt benötigt. Durch Wiederverwendung des Wassers (Kreislaufschließung) reduziert sich der spezifische Wassergebrauch je kg Papier insgesamt aber deutlich. Tabelle 3-7 zeigt typische spezifische Abwassermengen für die Erzeugung verschiedener Papiersorten [MÖBIUS 2010].

Tabelle 3-7 Typische spezifische Abwassermengen der Papiererzeugung [MÖBIUS 2010]

Papiersorte	Von	bis	Einheit
Holzfreie gestrichene Papiere	5	40	L/kg
Holzfreie Spezialpapiere	10	80	L/kg
Gestrichene Papiere	5	20	L/kg
Druckpapiere (Holz- und Altpapierhaltig)	5	20	L/kg
Verpackungspapiere	2	10	L/kg

Aus Kostengründen und aufgrund der Rahmenbedingungen durch die Umweltgesetzgebung wurden die Papierherstellungsverfahren in den letzten Jahren bzw. Jahrzehnten hinsichtlich des Wasserverbrauchs bereits stark optimiert. So ist die mittlere spezifische Abwassermenge bezogen auf die Brutto-Produktionsmenge seit 1974 um mehr als 70% gesunken. Im Jahr 2007 lag die mittlere Abwassermenge zur Papierherstellung in Deutschland bei 10,4 L/kg Produkt. Eine vollständige Kreislaufschließung ist allerdings bisher nur in wenigen Betrieben realisiert. Nur 4 % der in Deutschland produzierten Papiermenge stammte im Jahr 2007 aus Werken mit geschlossenem Wasserkreislauf [JUNG et al. 2009]. Nach einer Prognose von Hillenbrand et al. bestehen auch in der Papierindustrie zukünftig noch erhebliche Einsparpotenziale (über 40%) im Hinblick auf den Wasserverbrauch [HILLENBRAND und BÖHM 2008].

Laut Wasserumfrage der Papiertechnischen Stiftung (PTS) aus dem Jahr 2007 wird das Abwasser bei den meisten papiererzeugenden Betrieben in Deutschland (82 %) in einer kommunalen oder innerbetrieblichen biologischen Kläranlage behandelt. Bei den betriebseigenen Kläranlagen werden zu 60 % rein aerobe Verfahren eingesetzt. 40 % der Unternehmen betreiben zusätzlich eine anaerobe Stufe. Mit einem Anteil von 64 % bilden klassische Belebungsverfahren die wesentliche eingesetzte biologische Abwasserreinigungstechnik bei den aeroben Verfahren. Bei den Anaerobreaktoren werden IC®-Reaktoren (Internal Circulation) mit einem Anteil 37 % derzeit am häufigsten verwendet [JUNG et al. 2009].

3.2.2 Vorgehen

Anhand von Literatur, Fallstudien und existierenden Praxisbeispielen wird für die ausgewählte Branche (Papier) zunächst das **Emissionspotenzial** für relevante Industriechemikalien aus der Papierindustrie **abgeschätzt**. Außerdem wird auf Basis von Stoffstromanalysen anhand von Fallbeispiel-Daten das Reduzierungspotenzial verschiedener möglicher prozessin-

tegrierter Maßnahmen bewertet und dem **Reduzierungspotenzial** möglicher nachgeschalteter Lösungen gegenübergestellt.

3.2.3 Abschätzung von Emissionspotenzialen für Spurenstoffe aus der Papierindustrie in NRW

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 (in diesem Abschnitt)
- Stoffstromanalysen für einzelne Spurenstoffe auf Basis von Fallbeispielen (Abschnitt 3.2.4) 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/m³ Abwasser].

Über den Verbleib von Industriechemikalien im Produktionsprozess der Papiererzeugung sind in der Literatur kaum Angaben zu finden. Papiererzeugende Unternehmen haben zunächst auch kein wirtschaftliches Interesse daran, den Weg der eingesetzten Stoffe genau nachzuvollziehen. Eine Reihe von Untersuchungen ist aber vom Verein ZELLCHEMING (Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure) veröffentlicht worden. Die Daten der Tabelle 3-8 sind dieser Veröffentlichung entnommen bzw. daraus berechnet (ZELLCHEMING, 2008).

Die Emissionspotenziale [kg Industriechemikalie/kg Papier] wurden mit Hilfe der Literaturwerte über die im Abwasser bzw. im Produkt, Rejekten oder der Abluft der Papierproduktion verbleibenden Anteile einer Industriechemikalie sowie der durchschnittlich pro Menge produziertem Papier eingesetzten Menge der entsprechenden Industriechemikalie ermittelt. Mittels spezifischer Abwassermengen [m³Abwasser/kg Papier] gemäß DWA-Merkblatt DWA-M 731 für die jeweilige Papierart wurde daraus eine Fracht berechnet [kg Industriechemikalie/m³ Abwasser].

In Verbindung mit der tatsächlich emittierten Abwassermenge bzw. der tatsächlich hergestellten Produktionsmenge einer bestimmten Papierart in NRW erhält man eine Abschätzung für die in NRW potenziell emittierten Menge einer Industriechemikalie, die aus der Herstellung dieser Papierart resultiert (s. Bild 3-8).

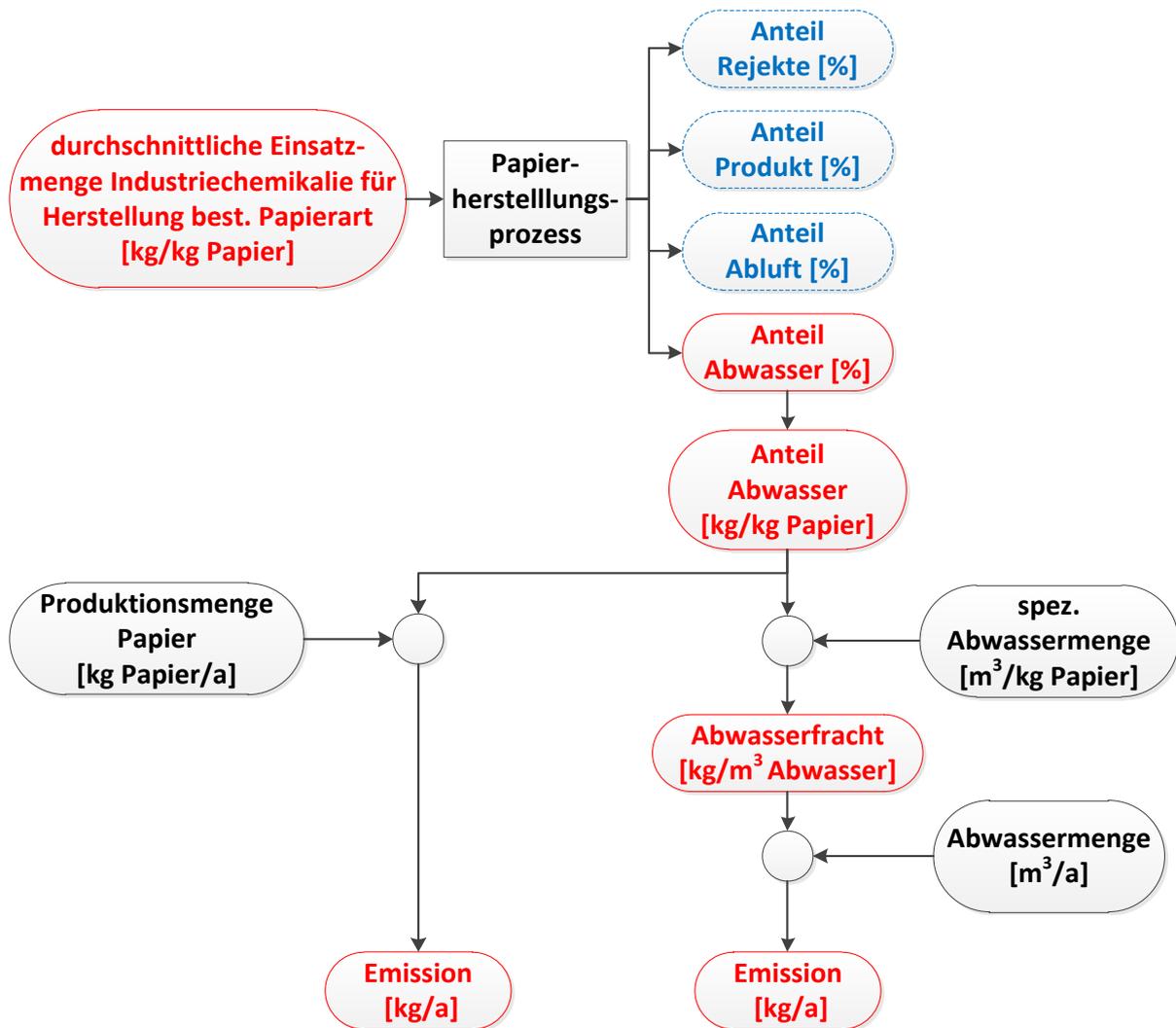


Bild 3-8 Vorgehen zur Emissionsabschätzung anhand von Literaturwerten

In Tabelle 3-8 sind die Ergebnisse der Zusammenstellung von Daten aus der Literatur zusammengefasst. Die Industriechemikalien sind nach der in AP 2 abgeschätzten Relevanz der Chemikaliengruppen sortiert.

Tabelle 3-8 Verbleib verschiedener Chemikalien aus der Papierindustrie (ZELLCHEMING, 2008)

Gruppe	Papierart	Hauptkategorien Stoffe	Beispiele	Input		Abluft	Rejekte	Papier	unbehandeltes Abwasser	behandeltes Abwasser (konventionelle biologische Behandlung)		ARA-Schlamm	spez. Abwassermenge nach DWA-M 731 [m³/t]	Abwasserfrachten	
						[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[g/t Papier]	[%]		für min. Abwassermenge [g/m³]	für max. Abwassermenge [g/m³]
Biozide (vorw. antibakt. Verpackungspapier)	Verpackungspapiere			0,01-0,1	kg Feststoff/t Papier	<1%	0%	1-79%	41-99%	5-98%	0,5-9,8 bzw. 5-98	1-16%	Recyclingpapier: 10-20	0,26-1,2 bzw. 2,6-12	0,07-0,33 bzw. 0,7-3,3
			antibakt./pilzresistentes Papier	1-15	kg Feststoff/t Papier	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	-	k.A.		-	-
	Wellpappenrohlpapier		Dibromonitropropionamid (DBNPA)	20	g DBNPA/t Papier	0%	0,08%	<6,5%	>80%	<14,5%	<2,9	0,07%	1-10	<2,9	<0,29
Komplexbildner	alle		DTPA (70% Verbrauch Westeuropa)	0.6	kg TS/t Papier	0%	< 0,01%	<1%	>99%	<35%	<210	< 0,01%	Durchschnitt alle Papiersorten Deutschland: 10	<21	
			EDTA (30% Verbrauch Westeuropa)	0.8	kg TS/t Papier	0	< 0,01%	<1%	>99%	<5%	<40	< 0,01%		<4	
Reinigungsmittel	alle	- organisch (sauer/basisch/neutral) - anorganisch (sauer/basisch) - Enzyme allein oder mit Tensiden/Inhibitoren	RM1: Lösungsmittel (keine VOCs), Tenside, Natronlauge	160	kg/ cleaning interval (3 min)	0%	0%	0%	100%	23%	36'800	2%	Durchschnitt alle Papiersorten Deutschland: 10	3680	
			RM2: Schwefelsäure, Tenside	25	kg/ cleaning interval (3 min)	0%	0%	0%	100%	15%	3'750	5%		375	
Entschäumer/Entlüfter	holzhaltige Druckpapiere	nicht polare, nicht polymerische Additive auf Basis von oleophilen, leicht amphiphilen Stoffen	Aliphatischer Hydroxyl-compound	0.1	kg Feststoff/t Papier	0%	<0,1%	26%	74%	7%	7	<0,1%	8-30	0.88	0.23
Dispergiermittel	für Streichfarben und Füllstoffe	- Polyacrylate - Polyphosphate - Polyaspartate	Polyacrylate (elektrostat. Stabilisierung)	0.1	kg Feststoff/t Papier (über Füllstoff) +	0%	<0,1%	82%	15%	< 6%	<144	3%	Durchschnitt alle Papiersorten Deutschland: 10	14.4	
			Polyacrylsäuresalz (elektrostat. Stabilisierung)	2.3	kg Feststoff/t Papier (über Streichpigmente)										
Nassverfestigungsmittel	Hygienepapiere	Harnstoff- bzw. Melminformaldehydharze Polyamido-amin-Epichlorhydrinharze				k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	-	k.A.	Tissue: 9-25	-	-
			Epichlorhydrinharz	5	kg Feststoff/t Papier	0%	0.5%	94%	5.5%	0.8%	40	5.2%		4.4	1.6
Aluminiumverbindungen	holzhaltige Druckpapiere	Aluminiumsulfat versch. Polyaluminiumchloride Polyaluminiumnitrat		380	g Al/ t Papier	0%	0.8%	>98%	k. A.	0.1%	0.38	0.5%	8-30	0.048	0.013
				2	kg Sulfat/Chlorid/t Papier	0%	< 0,1%	10%	k. A.	90%	1800	< 0,1%		225	60
				150	g Nitrat/ t Papier	100% (als N ₂)	0%	0%	k. A.	0%	0	0%		0	0
Optische Aufheller	Feinpapier	Derivate der Diaminostilbensulfonsäure	2 Sulfonsäuregruppen (high substantivity), ca. 11% Marktanteil			k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	-	-	-
			3 Sulfonsäuregruppen (medium substantivity), ca. 80% Marktanteil	2	kg Feststoff/t Papier	0%	0%	95%	5%	0.5%	10	4.5%	hoch ausgemahlene, holzfreie Papiere: 100-250	0.1	0.04

Gruppe	Papierart	Hauptkategorien Stoffe	Beispiele	Input		Abluft	Rejekte	Papier	unbehandeltes Abwasser	behandeltes Abwasser (konventionelle biologische Behandlung)		ARA-Schlamm	spez. Abwassermenge nach DWA-M 731 [m³/t]	Abwasserfrachten	
						[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[g/t Papier]	[%]		für min. Abwassermenge [g/m³]	für max. Abwassermenge [g/m³]
			6 Sulfonsäuregruppen (low substantivity), ca. 9% Marktanteil			k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	-	-	-
Flockungsmittel	Prozesswasseraufbereitung holzhaltiger Druckpapiere	Polyacrylamide evtl. in Kombination mit Polyaminen oder Poly-DADMAC	Beispiel PAM: 100.000 t/a Holzstoff, 60.000 t/a gebil. Zellstoff, 120.000 t/a DIP 120.000 t/a Füllstoffe und Streichpigmente Wasserverbrauch 8 L/kg	360	g PAM/t Papier	0%	-			0,5% (0,75 t/a)	1.80	99.5%	8-30	0.23	0.06
Basische Farbstoffe	Verpackungspapier e		"Basic Brown 1" (basischer Azo-Farbstoff)	600	g Feststoff/t Papier	0%	0.1%	98%	k. A.	<0,02% (= <30 µg/L AW bei 4 m³/t Farbstoff)	<0,12	1.9%	Recyclingpapier: 10-20	<0,012	<0,006
			"Basic Brown 19" (basischer Methin-Farbstoff)	500	g Feststoff/t Papier	0%	0.1%	99%	k. A.	<0,01% (= <10 µg/L AW bei 4 m³/t Farbstoff)	<0,05	0.9%		<0,005	<0,0025
			Bestandteil: Essigsäure	500	g konz. Essigsäure/t Papier	12.5%	<0,1%	12.5%	75%	0%	0	0%		0	0.00
			Bestandteil: Glykolderivate	400	g Stoff/t Papier	0%	<0,1%	25%	75%	7.5%	30	67.5%		3	1.5
Direktfarbstoffe	Tissuepapiere	anionische Direktfarbstoffe (z. B. Azofarbstoffe) und kationische Direktfarbstoffe	0,63% reiner Farbstoff aus: - 0,31% Direct Blue 199 - 0,1 % Direct Violet 35 - 0,22% Direct Blue 237	6.3	kg Feststoff/t Papier	0%	1.5%	98%	k. A.	< 0,01%	<0,00063	0.5%	9-25	<0,00007	<0,000025
			manche Farbstoffe enthalten Lösungsmittel, Beispiel hier: Harnstoff	20	kg Feststoff/t Papier	0%	< 0,01%	7%	k. A.	n.n.	-	-			
Leimungsmittel	Feinpapier	- Kolophonium-Leimungsmittel - Alkyl-Keten-Dimer - ASA - Leimungsmittel-Polymere	Kolophonium-Leimungsmittel (rosin size, s. Aluminiumverbindungen)	10	kg Feststoff/t Papier	0%	0.5%	70%	29.5%	1%	100	8%	hoch ausgemahlene, holzfreie Papiere: 100-250	1	0.4
			Alkyl-Keten-Dimer (AKD)	1.5	kg Feststoff/t Papier	0%	0.5%	70%	29.5%	1%	15	25.5%		0.15	0.06
			Styrolacrylat	2	kg Feststoff/t Papier	0%	0%	99%	1%	0%	0	1%		0	
			Alkylbernsteinsäureanhydrid (ASA)	0,5-2	kg Feststoff/t Papier	Spuren	0%	70-90%	10-30%	<5%	<25 bzw. <100	5-25%		6-19 bzw. 25-75	1,7-5 bzw. 6,7-20
Fixiermittel	holzhaltige Druckpapiere	- Stärke - PAC - Polyamine - Poly-DADMAC - ...	Poly-DADMAC	500	g Poly-DADMAC/t Papier	k. A.	99.5%	0.5%	0.0%	0%	0	99.5%	8-30	-	-
Vernetzer/ Nassverfestigungsmittel	Papierstrich	- Epichlorhydrinharze - Melamin- und Harnstoffharze - Glyoxalharze - Ammonium-/Zirkoniumkarbonate	Melaminharz			0,1% Formaldehyd	<4%	>96%	k. A.	0%	0	-	holzfrei: 20-30 holzhaltig (LWC): 12-30	-	-
Retentionsmittel	holzhaltige Druckpapiere	anorganische Salze (v. a. Aluminiumsalze)				k. A.	k.A.	k.A.	k. A.	k.A.	-	k.A.	8-30	-	-
		modifizierte Naturprodukte				k. A.	k.A.	k.A.	k. A.	k.A.	-	k.A.		-	-

Gruppe	Papierart	Hauptkategorien Stoffe	Beispiele	Input		Abluft	Rejekte	Papier	unbehandeltes Abwasser	behandeltes Abwasser (konventionelle biologische Behandlung)	ARA-Schlamm	spez. Abwassermenge nach DWA-M 731 [m³/t]	Abwasserfrachten		
						[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[g/t Papier]		[%]	für min. Abwassermenge [g/m³]	für max. Abwassermenge [g/m³]
		(v. a. Stärke)													
		hochmolekulare Polymere	mod. Polyethylenamin	0.4	kg Feststoff/t Papier	0%	0.5%	99.0%	0.5%	0%	0	0.5%	0		
			Polyacrylamid(e) (PAM)	1	kg kommerzielles Produkt/t Papier + 10 L Wasser / t Papier										
				380	g PAM/t Papier (Anteil!)	0%	< 0,5%	>99%	<0,5%	0%	0	< 0,5%	<0,24	<0,06	
				280	g Mineralöl/t Papier (Anteil!)	10%	< 0,05%	0%	90%	0%	0	< 0,05%	32	8	
				70	g Tenside/t Papier (Anteil!)	0%	< 0,05%	10%	90%	0%	0	< 0,05%	0	0	
synth. Bindemittel	gestrichene Papiere	Polymerdispersionen (Polymer disper-giert in Wasser), Stärke	Polymer: Styrol-Butadien	32	kg Feststoff/t Papier	0.01%	0.2%	97.8%	2%	0%	0	2.2%	holzfrei: 20-30 holzhaltig (LWC): 12-30	0	
	Polymer: Acrylsäureester-Styrol-Polymere														
	Polymer, Polyvinylacetat														
Stärke	Feinpapier	natürliche Stärke modifizierte Stärke	kationischer Kartoffelstärkeether (24,6%)	9	kg Feststoff/t Papier	< 0,01%	0.05%	91-97%	3-9%	0.85%	0.05%	hoch ausgemahlene, holzfreie Papiere: 100-250	77	2,7-8,1	1,1-3,2
			acetylierte anonische Kartoffelstärke (Ester, 64,9%)	30	kg Feststoff/t Papier								255	90-270	3,6-10,8
			anionisches Stärkedextrin (10,5%)	4	kg Feststoff/t Papier								34	12-36	0,5-1,4
	Verpackungspapier e		Stärke-Polymer-Komplex als Trockenverfestigungsmittel (natürliche Kartoffelstärke/anion. Maisstärke + Polyvinylamin)	40	kg TS/t Papier	0%	0.05%	>80%	k. A.	0.4%	0.05%	160	Recyclingpapier: 10-20	<798	<395
			Polyvinylamin allein (1,5% aktive Substanz bezogen auf Stärkezugabe)	600	g TS/t Papier	0%	0.1%	99%	0.9%	< 0,01%	0.9%	<0,06		<0,006	<0,003

Um ein Emissionspotenzial für ganz NRW hinsichtlich einer der genannten Chemikalien abzuschätzen, müssen zusätzlich zu den dargestellten Literaturwerten Daten über die Produktionsmenge der Papierart bzw. die Gesamtabwassermenge für NRW aus den Betrieben bekannt sein, die diese Papierart herstellen. Beim Verband Deutscher Papierfabriken (VDP) sind Produktionszahlen in einem hierfür hinreichenden Detailgrad jedoch nur für ganz Deutschland verfügbar. Der Wirtschaftsverband der rheinisch-westfälischen papiererzeugenden Industrie verfügt nur über die bereits in Tabelle 3-6 dargestellten Daten. In der vierteljährlichen Produktionserhebung des statistischen Bundesamtes für NRW sind für die in den betrachteten Literaturquellen genannten Papiersorten nur für Wellpappenroh papier Daten zu finden.

Aufgrund der Datenlage wurde daher **beispielhaft für das Biozid DBNPA** und die Papiersorte **Wellpappenroh papier** eine Gesamtemission für NRW berechnet. Bei einer Produktionsmenge von 954.132 t in 2009 bzw. 1.047.968 t in 2010, einer spezifischen Abwassermenge für Wellpappenroh papier von 5 m³/t sowie einem maximalen Verbleib von 2 g DBNPA/t Papier im (konventionell biologisch) behandelten Abwasser ergibt sich eine Gesamtemission von **2,8 t im Jahr 2009 bzw. 2,9 t DBNPA** im Jahr 2010 für alle Wellpappenroh papier erzeugenden Betriebe in NRW. Das entspricht einer Abwasserfracht von **0,6 g DBNPA/m³ Abwasser**.

Basierend auf den Literaturangaben (Tabelle 3-8) und Produktionszahlen des VDP für 2010 ergeben sich für den Bereich Papierherstellung in ganz Deutschland die in

Tabelle 3-9 dargestellten Emissionspotenziale.

Tabelle 3-9 Emissionspotenziale Gesamtdeutschland für verschiedene Industriechemikalien aus der Papierindustrie

(*)behandeltes Abwasser (konventionelle biologische Behandlung)

Gruppe	Papierart	Beispiele	Input		Output(*)	Produktion laut VDP	Emission
					[g/t Papier]	[t in 2010]	
Entschäumer/ Entlüfter	holzhaltige Druckpapiere	Aliphatischer Hydroxyl- Compound	0,1	kg Feststoff/t Papier	7	6261210	43,8
Biozide	Verpackungs- papiere	normales Papier	0,01- 0,1	kg Feststoff/t Papier	0,5-9,8 bzw. 5-98	360854	0,18-3,5 bzw. 1,8-35,3
		antibakt./pilz- resistentes Papier	1-15	kg Feststoff/t Papier	50-980 bzw. 750-14.700		18-353,6 bzw. 270,6- 5304,6
Aluminium- verbindungen	holzhaltige Druckpapiere	Polyalumi- numhydroxy- chlorid,	380	g Al/ t Papier	0,38	6261210	2,4
		Polyalumi- numhydroxy- chloridsulfat	2	kg Sulfat/ Chlorid/ t Papier	1800	6261210	11270,2
Flockungs- mittel	Prozesswasser- aufbereitung holzhaltiger Druckpapiere	Polyacryl-amid (PAM)	360	g PAM/ t Papier	1,80	6261210	11,3

3.2.4 Stoffstromanalysen auf Basis von Fallstudien in der Papierindustrie

Stoffflussanalysen für einzelne Industriechemikalien auf Basis von praktischen Fallbeispielen bieten eine Möglichkeit sowohl Emissionspotenziale als auch Emissionsminderungspotenziale von Vermeidungs- bzw. Eliminationsmaßnahmen speziell für einzelne Betriebe – auch ohne Messungen – abzuschätzen, sofern die dafür notwendigen Daten aus dem Betrieb selbst oder der Literatur vorliegen.

Verschiedene papiererzeugende Unternehmen in NRW wurden wegen Teilnahme an Fallstudien zur Ermittlung des Emissionsminderungs- bzw. Vermeidungspotenzials für Spurenstoffe aus Industriechemikalien durch den Einsatz von PIUS-Maßnahmen angefragt.

In Abstimmung mit dem LANUV lag dabei der Fokus auf der Herstellung von Feinpapier, Hygienepapier und Magazinpapier. Trotz intensiver Bemühungen erklärte sich keines der angefragten Unternehmen in NRW bereit, für die Fallstudien notwendige Daten über Wasser- und Chemikalieneinsatz sowie den Abwasseranfall herauszugeben. Begründet wurde die ablehnende Haltung nicht, in einem Fall wurde die Ansicht vertreten der betriebseigene Herstellungsprozess sei nicht repräsentativ.

Aufgrund der nicht vorhandenen Kooperationsbereitschaft der Industrie in NRW wurde eine intensive Literaturrecherche durchgeführt, um die für die geplanten Fallstudien notwendigen Daten auf anderem Wege zu erhalten. Dazu wurde nach bereits durchgeführten Fallstudien mit anderer Zielsetzung recherchiert, die bei den den Kriterien entsprechenden Papierherstellern in NRW bereits durchgeführt wurden und die für eine spurenstoffbezogene Stoffflussanalyse nötigen Daten enthalten. Die im Folgenden beispielhaft durchgeführte Stoffflussanalyse und Abschätzung des Emissionsvermeidungs- und Minderungspotenzials von geeigneten Maßnahmen basiert daher auf Daten einer Untersuchung des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen bei Norske Skog (Walsum).

Stoffstromanalyse am Beispiel der Papierfabrik Norske Skog, Walsum

Es wurde beispielhaft im Hinblick auf den Komplexbildner DTPA das Emissionspotenzial der Papierfabrik Norske Skog in Duisburg-Walsum anhand einer Stoffstromanalyse berechnet. Darauf basierend wurde das Emissionsminderungspotenzial verschiedener Maßnahmen abgeschätzt und bewertet.

Die Papierfabrik Norske Skog in Duisburg-Walsum produziert mit ca. 600 Mitarbeitern jährlich bis zu 430.000 t hochwertige Rollendruckpapiere mit einem Flächengewicht zwischen 39 und 90 g/m² zur Herstellung von Magazinen, Katalogen, Beilagen und Prospekten (Stand 2006). Der Fertigungsablauf ist in Bild 3-9 schematisch dargestellt.

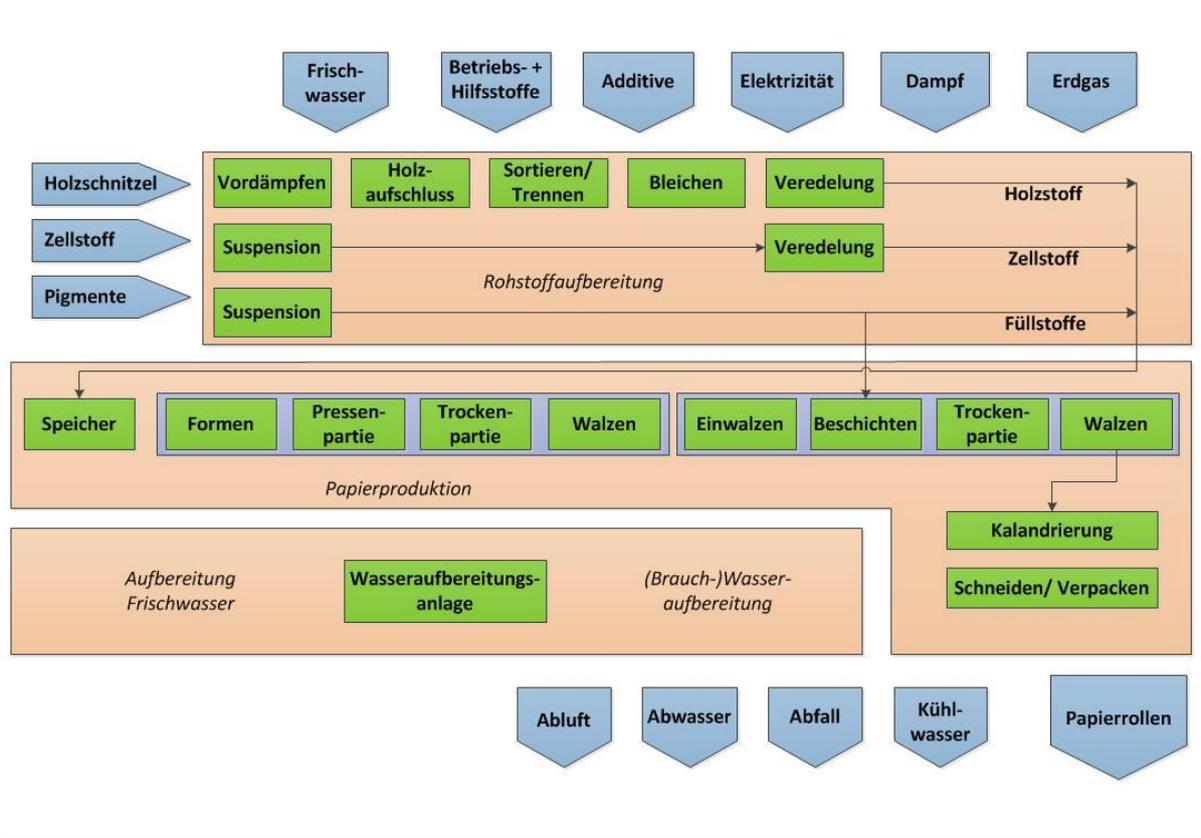


Bild 3-9 Schematische Darstellung Produktionsprozess Norske Skog (Walsum) nach [NORSKE SKOG WALSUM 2009]

Die der Stoffstromanalyse zugrunde liegenden Daten über Chemikalieneinsatz, Wassermengen und den Produktionsprozess der Papierfabrik Norske Skog (Walsum) wurden einer Untersuchung des ISA der RWTH Aachen zur Anpassung der Abwasserverordnung im Hinblick auf die IVU-Richtlinie entnommen [KÖSTER et al. 2006].

3.2.4.1 Abschätzung des Emissionspotenzials des Komplexbildners DTPA (Ist-Zustand) am Beispiel der Papierfabrik Norske Skog, Walsum

Basierend auf den vorliegenden Informationen wurde für das ausgewählte Fallbeispiel ein Fließschema über den gesamten Produktionsprozess des Papierherstellungsprozesses und für die Wasser- und Chemikalienströme ausgebaut. Bild 3-10 zeigt das Stoffflussdiagramm Speziell für Bilanzierung von DTPA wurde das in Bild 3-11 dargestellte Ersatzfließbild entwickelt und genutzt, in dem alle DTPA-Massenströme des Herstellungsprozesses abgebildet sind.

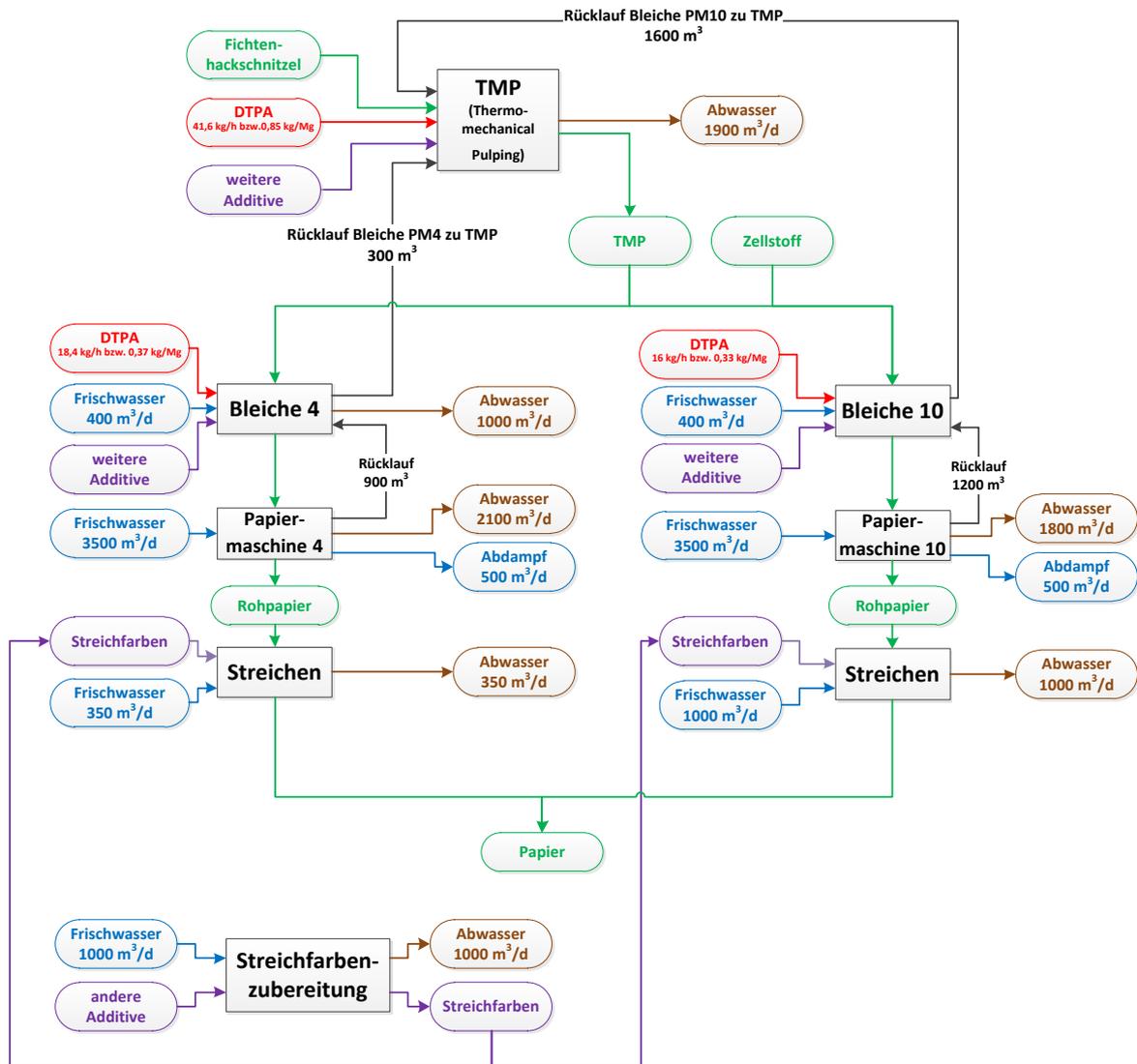


Bild 3-10 Prozessfließbild der Papierfabrik Norske Skog, Walsum

Die Fließbilder mit den Werten der errechneten DTPA-Massenströme für den gesamten Prozess sind im Detail im Anhang zu finden (Bild 8-1 und Bild 8-2). Insgesamt wird **maximal eine Menge von 76 kg DTPA/h bzw. 1,5483 kg DTPA/t Papier eingesetzt**. Basierend auf den Ergebnissen der Stoffflussanalyse verbleiben davon nur 0,04 kg DTPA/h bzw. 0,0009 kg DTPA/t im Papier. Der über das Abwasser (inkl. Schlamm und Rejekten) emittierte Anteil am eingesetzten DTPA entspricht demnach 99,94%. Bei einer **Gesamtabwassermenge von 14.500 m³/d** ergibt sich daraus rechnerisch eine **Rohabwasserfracht von ca. 125 mg DTPA/L** bzw. ein **Emissionspotenzial von 1,5474 kg DTPA/ t Produkt**

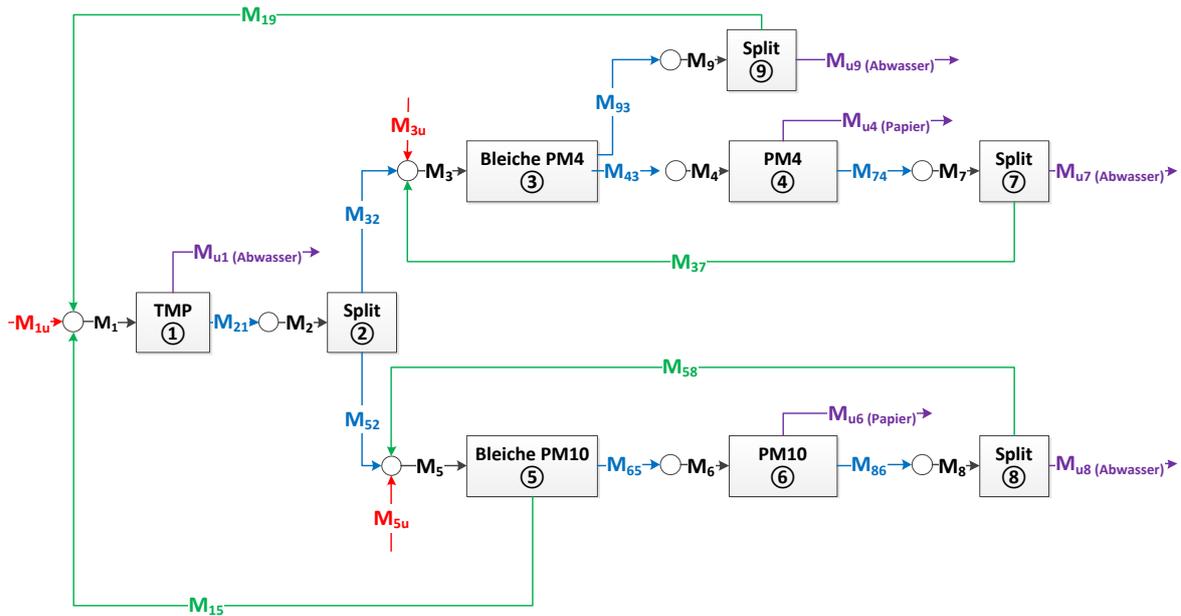


Bild 3-11 Ersatzfließbild Norske Skog (Walsum) für Stoffstromanalyse bzgl. DTPA

Nach Sillanpää [SILLANPÄÄ 1997], der den Abbau von DTPA und EDTA im Abwasser finnischer Papierfabriken untersuchte, kann die Eliminationsleistung für DTPA bei einer konventionellen Belegung zwischen 54 und 68% liegen. Daraus ergibt sich anhand der durchgeführten Stoffflussanalyse **bei konventioneller Abwasserreinigung** ein Emissionspotenzial von **0,495 bis 0,712 kg/ t Papier bzw. ca. 16 bis 24 mg DTPA/L konventionell geklärtem Abwasser** bezogen auf eine Abwassermenge von 35.580 m³/d (hiervon sind 22.080 m³/d nach der Abwasserreinigung vor der Einleitestelle zugeführtes Kühlwasser) sowie eine durchschnittliche Papierproduktion von 1.178 t Papier/d.

DTPA wird im Prozess bei der TMP-Erzeugung ($M_{1u} = 41,6$ kg/h bzw. 0,85 kg/t Papier) sowie bei den beiden Bleichen vor den Papiermaschinen 4 ($M_{3u} = 18,4$ kg/h bzw. 0,37 kg/t Papier) und 10 ($M_{5u} = 16$ kg/h bzw. 0,33 kg/t Papier) zugegeben. Bei den Zugabewerten handelt es sich um die maximalen Einsatzmengen. Über die Rückführung von Prozesswasser von den beiden Bleichen zur TMP-Erzeugung sowie wiederum von den beiden Papiermaschinen zu den beiden Bleichen erfolgt ebenfalls eine Rückführung von DTPA.

Bei der Bilanzierung wurde davon ausgegangen, dass sich der überwiegende Teil des Komplexbildners mit dem Wasser- bzw. Abwasserstrom bewegt und nur ein sehr kleiner Anteil dem Produkt ausgetragen wird. In diesem Fall wird auch der evtl. an Faserstoffen anhaftende DTPA-Anteil mit zum Abwasser gezählt. Über eine Bilanzierung von Wasser- und Faserstoffen sowie Literaturwerte zum Austrag von DTPA mit den Faserstoffen kann der Verbleib des DTPA für jedes Prozesselement zu ermittelt werden. Für eine geschlossene Bilanz hinsichtlich der Faserstoffe waren die verfügbaren Daten allerdings nicht ausreichend.

Daher wurden für den anteiligen Verbleib des DTPA in den Prozesselementen basierend auf Literaturwerten [ZELLCHEMIING TECHNICAL COMMITTEE "CHEMICAL ADDITIVES (CHAD)" 2008] folgende Annahmen getroffen:

Tabelle 3-10 Annahmen für die Stoffstromanalyse hinsichtlich DTPA

Prozesselement		Verbleib DTPA
1	Thermomechanical Pulping (TMP)	90% verbleiben im Abwasser (M_{U1})
		10% verbleiben im TMP (M_{21})
2	Split (Stromteilung)	50% zu Papiermaschine 4 (M_{32})
		50% zu Papiermaschine 10 (M_{52})
3	Stoffaufbereitung + Bleiche PM4	90% verbleiben im Abwasser (M_{93})
		10% zu PM4 (M_{43})
4	Papiermaschine 4 (PM4)	99% verbleiben im Abwasser (M_{74})
		1% verbleibt im Produkt (M_{U4})
5	Stoffaufbereitung + Bleiche PM10	90% über Rücklaufwasser (M_{15}) zu TMP
		10% zu PM10 (M_{65})
6	Papiermaschine 10 (PM10)	99% verbleiben im Abwasser (M_{86})
		1% verbleibt im Produkt (M_{U6})
7	Split (Stromteilung)	Verbleib proportional zur Teilung des Wasserstroms
8	Split (Stromteilung)	
9	Split (Stromteilung)	

Die Bilanzierung erfolgte nach der Methode von Nagiev und Rosen [BLASS 1997]. Das sich ergebende Gleichungssystem zur Berechnung der einzelnen DTPA-Massenströme für das gewählte Prozessschema ist im Anhang zu finden (Tabelle 8-4).

3.2.4.2 Abschätzung des Minderungspotenzials von Vermeidungs- und Eliminationsmaßnahmen bezüglich DTPA auf Basis von Stoffflussanalysen am Beispiel der Papierfabrik Norske Skog, Walsum

Zur Abschätzung und Bewertung des Emissionsvermeidungs- bzw. Minderungspotenzials verschiedener Maßnahmen wurde auf Basis der Stoffflussanalyse folgende Vermeidungs- bzw. Minderungsmaßnahmen betrachtet und gegenübergestellt:

- Ersatz von DTPA zu 75 % durch Asparaginethoxysuccinat (Ersatzstoff) und Einsatz eines konventionellen biologischen Abwasserreinigungsverfahrens
- Einsatz eines AO-Verfahrens (O_3 /UV) als zusätzliche Behandlungsstufe in der Abwasserreinigung. Nachgeschaltete Maßnahme zur Teilstrombehandlung des TMP-Abwassers

und Rückführung des behandelten Prozesswassers als Frischwasserersatz (prozessintegrierte Maßnahmen) in 2 Varianten

- a) Teilstrombehandlung als reine Faserstoffabtrennung, bei der das gesamte DTPA im Strom erhalten bleibt
- b) Teilstrombehandlung mit biologischer CSB-Elimination (z. B. durch Membranbioreaktor) und (geringer) biologischer Elimination von DTPA

Das Vorgehen zur Abschätzung Emissionsvermeidungs- bzw. Minderungspotenzials der verschiedenen Maßnahmen wird im nachfolgend erläutert.

1. Einsatz eines DTPA-Ersatzstoffs

Wie bereits im Kapitel 0 beschrieben, ist es einer Holzschliff herstellenden Firma gelungen durch Einsatz eines auf Asparaginethoxysuccinat basierenden Komplexbildners den DTPA-Verbrauch um bis zu 75 % zu senken. Ausgehend von dieser Größe wurden die DTPA-Massenströme im Prozess berechnet. Es ergibt sich ein neuer maximaler Gesamt-DTPA-Verbrauch von 19 kg/h bzw. 0,3875 kg/t Papier. Die Ergebnisse der veränderten Stoffflussanalyse als Fließbild sind im Anhang zu finden (Bild 8-3 und Bild 8-4).

Somit verbleiben von der Gesamteinsatzmenge noch 11 g DTPA/h bzw. 0,0002 kg DTPA/t im Papier. Der über das Abwasser (inkl. Schlamm und Rejekten) emittierte Anteil am eingesetzten DTPA beträgt nun noch ca. 25%. Bei einer gleichbleibenden Gesamtabwassermenge von 14.500 m³/d reduziert sich die Rohabwasserfracht auf **31 mg DTPA/L**.

Bei einer konventionellen Belegung mit der genannten Abbauleistung zwischen 54 und 68% verringert sich das Gesamtemissionspotenzial somit auf **0,124 bis 0,178 kg DTPA/t Papier bzw. ca. 4 bis 6 mg DTPA/L konventionell geklärtem Abwasser** bezogen auf eine Abwassermenge von 35.580 m³/d (hiervon sind 22.080 m³/d nach der Abwasserreinigung vor der Einleitestelle zugeführtes Kühlwasser) sowie eine durchschnittliche Papierproduktion von 1.178 t Papier/d. Das entspricht einer Emissionsvermeidung von **25%** gegenüber dem ausschließlichen Einsatz von DTPA als Komplexbildner.

2. Einsatz eines AO-Verfahrens als nachgeschaltete Maßnahme

Es wird das Emissionsminderungspotenzial einer Behandlung des biologisch geklärten Abwassers mit Hilfe eines Oxidationsverfahrens betrachtet, das zum Abbau die Kombination aus Ozon und Bestrahlung mit UV-Licht nutzt.

Rodriguez et al. erzielten mit einer solchen Kombination bei pH 7, UV-Licht mit einer Wellenlänge von 254 nm, bei einer Ozonzugabe von 0,5 g/h über einen Zeitraum von 15 min Eliminationsraten für die Komplexbildner EDTA und DTPA von über 90% für die Behandlung von künstlichem Abwasser, das einer TCF-(totally chlorine free)-Bleiche nachempfunden war. [RODRIGUEZ et al. 1999]. Im Laborversuch wurden batchweise kleine Mengen mit Ozon/UV

behandelt und dann der weitere Abbau durch belebten Schlamm untersucht. In der großtechnischen Umsetzung ist davon auszugehen, dass eine Anordnung des Oxidationsverfahrens im Anschluss an eine Belebung eher zielführend ist. Die Verringerung der UV-Licht-Eindringtiefe durch Trübung und Schwebstoffe sowie die Konkurrenz des vor der Belebung noch höheren CSB um den Abbau durch Ozon mit den Spurenstoffen sind Faktoren, die für eine umgekehrte Anordnung sprechen.

Zur Eliminierung refraktären CSBs findet dieser Verfahrensaufbau wie beschrieben bereits Anwendung [KAINDL 2011]. Zur Elimination entstehender Transformationsprodukte sollte noch ein Biofilter nachgeschaltet werden.

Unter der Annahme, dass durch die beschriebene Kombination von Belebung und Oxidationsverfahren insgesamt 90% des mit dem Rohabwasser emittierten Komplexbildners DTPA eliminiert werden können, ergibt sich eine Verringerung des Emissionspotenzials auf **0,15474 kg DTPA/t Papier bzw. ca. 5 mg DTPA/L kombiniert behandelten Abwassers** bezogen auf eine Abwassermenge von 35.580 m³/d (hiervon sind 22.080 m³/d nach der Abwasserreinigung vor der Einleitestelle zugeführtes Kühlwasser) sowie eine durchschnittliche Papierproduktion von 1.178 t Papier/d.

3. Teilstrombehandlung des TMP-Abwassers und Rückführung des behandelten Prozesswassers als Frischwasserersatz als PIUS-Maßnahme

Emissionsminderung durch prozessintegrierte Maßnahmen kann in diesem Fall für DTPA vor allem durch Rück- bzw. Kreislaufführung von DTPA-haltigen Wasserströmen erreicht werden.

Dazu könnte man zum einen das gesamte Abwasser der Anlage behandeln und zumindest einen Teil davon an Stelle von Frischwasser in den Prozess zurückführen. Hierbei wären allerdings die DTPA-Konzentrationen in den Wasserströmen im Hinblick auf die Einsparung des Komplexbildners relativ gering.

Da beim Thermo-Mechanical-Pulping die größte Menge DTPA zugesetzt und außerdem 90% des DTPA mit dem Abwasser ausgetragen werden, ist durch eine Behandlung und Rückführung dieses Stroms in den Prozess das größte Stoffeinspar- und damit Emissionsminderungspotenzial gegeben.

Im Folgenden wird daher der Ersatz des Frischwassers bei den beiden Bleichen durch behandeltes, rückgeführtes TMP-Abwasser als PIUS-Maßnahme zur Reduktion des DTPA-Emissionspotenzials betrachtet.

Bild 3-12 zeigt das Fließbild für die veränderte Prozesskonfiguration.

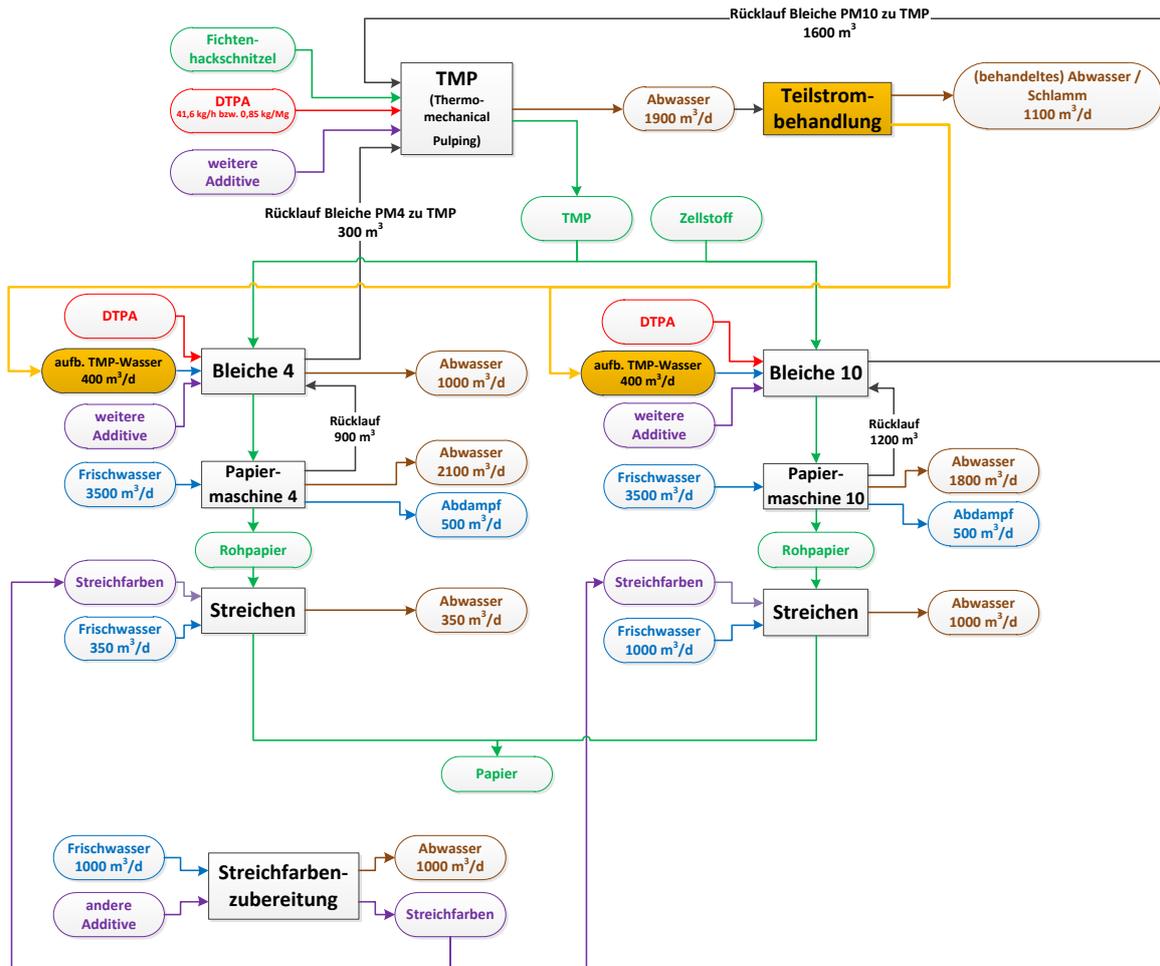


Bild 3-12 Vorschlag für PIUS-Maßnahme: Teilstrombehandlung TMP-Abwasser und Kreislaufeinengung

Es werden hierbei zwei Varianten der Teilstrombehandlung betrachtet:

- Variante a) Teilstrombehandlung als reine Faserstoffabtrennung, bei der das gesamte DTPA im Strom erhalten bleibt
- Variante b) Teilstrombehandlung mit biologischer CSB-Elimination (z. B. durch Membranbioreaktor) und (geringer) biologischer Elimination von DTPA

Aufgrund der CSB-Belastung des TMP-Abwassers ist die Notwendigkeit einer biologischen Eliminationsstufe zur Aufbereitung des TMP-Abwassers nicht unwahrscheinlich und wird daher mitbetrachtet. Es sei angemerkt, dass die Wasserfärbung oder auch eine Anreicherung von anorganischen gelösten Stoffen an dieser Stelle ebenfalls weitere Aufbereitungsmaßnahmen bedingen können. Es muss im Hinblick auf Investitions- und Betriebskosten abgewogen werden, inwiefern eine solche Teilstrombehandlung bei größer werdendem Aufbereitungsaufwand noch eine effiziente Lösung darstellt.

Es wird angenommen, dass die den Bleichen sowie der TMP-Anlage zugeführte Gesamtmenge aus der Stoffflussanalyse (M_1 , M_3 , M_5) der existierenden Prozesskonfiguration für den

Produktionsprozess beibehalten werden muss. Daher werden die für den existierenden Prozess berechneten Werte für diese Massenströme für die Neuberechnung als konstant betrachtet und eingesetzt. Die weiteren Annahmen hinsichtlich des Verbleibs von DTPA in den einzelnen Prozessstufen (s. Tabelle 3-10) werden bis auf die in Tabelle 3-11 dargestellten Veränderungen bzw. Neuerungen beibehalten.

Tabelle 3-11 Annahmen für Stoffstromanalyse mit Teilstrombehandlung

Prozesselement		Verbleib DTPA
1	Thermomechanical Pulping (TMP)	90% an Teilstrombehandlung (M_{10_1})
		10% verbleibt im TMP (M_{21})
10	Teilstrombehandlung: nur Feststoffabtrennung	100% verbleibt im abgetrennten Wasser
10	Teilstrombehandlung: mit biologischem Abbau	30% des DTPA wird eliminiert/zurückgehalten
11	Split (Stromteilung)	Verbleib proportional zur Teilung des Wasserstroms (50% / 50%)

Die Veränderungen im Ersatzfließbild zur Bilanzierung für die veränderte Prozesskonfiguration mit einer Teilstrombehandlung und Rückführung des TMP-Abwassers zeigt Bild 3-13.

Die genauen DTPA-Stoffströme als Ergebnis der Stoffflussanalyse hinsichtlich DTPA für den Prozess mit Behandlung des TMP-Abwassers und Rückführung eines Teilstroms als Frischwasserersatz zu den beiden Bleichen ist für den Fall der Teilstrombehandlung als reine Faserstoffabtrennung (Variante a) sind im Anhang zu finden (Bild 8-5).

Die Gesamteinsatzmenge an DTPA reduziert sich von 76 kg/h bzw. 1,5483 kg DTPA/t Papier um 32% auf ca. 52 kg/h bzw. 1,05 kg DTPA/t Papier. Durch die Wasserrückführung reduziert sich die abgeführte Gesamtabwassermenge der Anlage auf 13.700 m³/d. Bedingt durch diese Verringerung der Abwassermenge reduziert sich die Rohabwasserfracht für DTPA um ca. **28% auf 90 mg DTPA/L Rohabwasser**. Durch eine konventionelle Abwasserbehandlung wie beschrieben (Elimination zwischen 54 und 68%) würde bezogen auf eine Abwassermenge von 34.780 m³/d (hiervon sind 22.080 m³/d nach der Abwasserreinigung und vor der Einleitestelle zugeführtes Kühlwasser) sowie eine durchschnittliche Papierproduktion von 1.178 t Papier/d eine Emission von **11 bis 16 mg DTPA/L** erreicht. Bei einer Behandlung des gesamten Abwassers mit der beschriebenen Kombination aus Belebung und Oxidationsverfahren wird rechnerisch eine Emission von **3,5 mg DTPA/L** erzielt.

Die genauen Stoffströme des veränderten Prozesses für den Fall der Teilstrombehandlung mit biologischer Behandlung und 30%-iger DTPA-Elimination (Variante b) im Fließbild sind im Anhang zu finden (Bild 8-6).

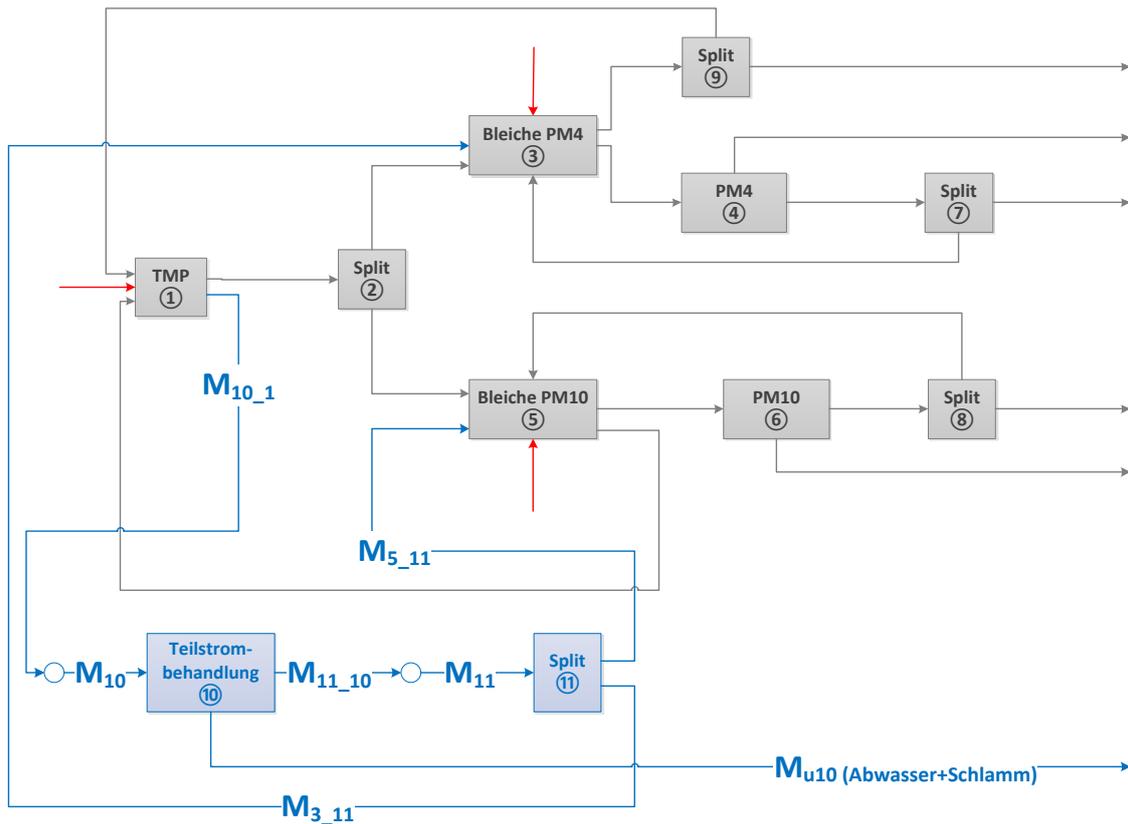


Bild 3-13 Stoffströme/Ersatzfließbild Norske Skog (Walsum) mit Teilstrombehandlung für Stoffstromanalyse

Die DTPA-Gesamteinsatzmenge sinkt in diesem Fall von 76 kg/h bzw. 1,5483 kg DTPA/t Papier um 22,5% auf ca. 58,9 kg/h bzw. 1,2 kg DTPA/t Papier. Die Elimination von DTPA während der Teilstrombehandlung führt insgesamt zur **Reduktion des Emissionspotenzials für DTPA auf 41,6 kg/h bzw. 0,85 kg DTPA/t Papier**. Bezogen auf das Abwasser ergibt sich somit eine Verringerung des Emissionspotenzials um **42%** auf **73 mg DTPA/L Rohabwasser**. Durch Einsatz der konventionellen Abwasserbehandlung (Elimination zwischen 54 und 68%) ergibt sich bezogen auf eine Abwassermenge von 34.780 m³/d (hiervon sind 22.080 m³/d nach der Abwasserreinigung und vor der Einleitestelle zugeführtes Kühlwasser) sowie eine durchschnittliche Papierproduktion von 1.178 t Papier/d ein reduziertes Emissionspotenzial von **9 bis 13 mg DTPA/L**. Bei Behandlung des gesamten Abwassers mit der beschriebenen Kombination aus Belebung und Oxidationsverfahren wird hier rechnerisch eine Emission von **ca. 3 mg DTPA/L** erreicht.

3.2.4.3 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse der Stoffflussanalysen

Tabelle 3-12 zeigt Messwerte für DTPA für den Betrieb Norske Skog aus der NIKLAS-Datenbank an der Einleitestelle (nach der betriebseigenen Abwasserbehandlung). Diese besteht aus einer chemisch-mechanischen Vorreinigung, einer Flotation, einer biologischen

Hochlaststufe (Schwebebettreaktor) und einer Schwachlaststufe (konv. Belebung), der Nachklärung sowie einer abschließenden Biofiltration.

Tabelle 3-12 Vergleich Messwerte DTPA (Einleitestelle) D-E-A-Datenbank und Berechnungen

Messwerte D-E-A-Datenbank			DTPA-Fracht [kg/h] berechnet					
	DTPA [µg/L]	Wassermenge [m³/h]	DTPA-Strom gemessen [kg/h]	berechnet Rohabwasser	54 - 68 % biologische Elimination (konv.)		90 % biol. Elimination (AOP)	
Messwert 1	3.500	840	2,94	76	24,3	-	34,96	7,6
Messwert 2	4.100	782	3,21					
Messwert 3	7.700	786	6,05					
Messwert 4	10.000	626	6,26					
Mittelwert	6.325	759	4,61					
Standardabweichung	2.661	80	1,55	-	-	-	-	-

Die errechneten Werte weichen deutlich von den Messwerten aus der Datenbank ab (Faktor 4-12 bei konventioneller biologischer Behandlung mit einer Eliminationsrate von 54-68%). Folgende Faktoren können diese Abweichung begründen:

- Die Eliminationsleistung der Kläranlage wurde auf Basis von Literaturwerten berechnet. Es handelt sich somit um eine Annahme, die eine reale Anlage nicht exakt abbilden kann. Daher kann ein Vergleich von KA-Ablaufwerten ohne Daten über die reale Eliminationsleistung von DTPA nur bedingt Auskunft über die Aussagekraft der Stoffflussanalysen geben. Ein Vergleich von Messwerten des Kläranlagen-Zulaufs wäre hier zielführend. Diese Daten konnten der NIKLAS-Datenbank aber nicht entnommen werden.
- Bei den zugrunde gelegten Einsatzmengen von DTPA im Prozess handelt es sich laut Angaben um maximale Einsatzmengen. Berechnet wurde im Rahmen der Stoffflussanalyse also das maximale Emissionspotenzial, nicht die durchschnittlichen Tagesmengen.
- Die in Tabelle 3-11 dargestellten Annahmen über den Verbleib des DTPA basieren auf Literaturdaten, die den Prozess im Betrieb von Norske Skog evtl. nicht adäquat abbilden.

Um die real gemessenen Werte über die Stoffflussanalyse abbilden zu können, muss im nächsten Schritt eine Modellkalibrierung anhand realer Daten (z. B. Zulauf-Konzentration DTPA in die Kläranlage) erfolgen. **Ohne eine solche Kalibrierung** des Stoffstrommodells können somit **keine verlässlichen Aussagen über die realen Ablaufwerte** der betrachteten Papierfabrik getroffen werden.

Das hier erarbeitete Modell kann aber zum einen beispielhaft das Vorgehen zur Erstellung eines Stoffstrommodells aufzeigen. Zum anderen können anhand des durch die Stoffflussanalysen errechneten prozentualen Eliminationspotenzials der einzelnen Maßnahmen (qualitative) Aussagen über die Leistungsfähigkeit der unterschiedlichen Maßnahmen getroffen

werden. Hierzu zeigt Tabelle 3-13 eine Übersicht der anhand der durchgeführten Stoffflussanalysen erzielten Ergebnisse.

Tabelle 3-13 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	54 - 68
AO-Verfahren	1,55	0,155	1,395	90	1,395	90
Ersatzstoff + konv. biolog. Behandlung	0,39	0,12 - 0,18	0,21 - 0,27	54 - 68	1,37 - 1,43	88 - 92
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

Das im Einzelvergleich beste Ergebnis liefert hier das AO-Verfahren, das hier nachgeschaltete Lösung angesetzt wurde. Hier wird eine Eliminationsleistung von 90% gegenüber der Rohabwasserfracht des unveränderten Prozesses erreicht. Für ein optimiertes Eliminationsergebnis ist eine Kombination aus den dargestellten Optionen zu empfehlen, da dann die höchsten Eliminationsleistungen erreicht werden.

Bei der Nutzung von Ersatzstoffen, zur Einschränkung des DTPA-Verbrauchs und gleichzeitigem Einsatz von Oxidationsverfahren zur nachgeschalteten Elimination von DTPA wird z. B. rechnerisch eine Minderung des Gesamtemissionspotenzials bezogen auf die Rohabwasserfracht des unveränderten Prozesses von **97%** erreicht. Die Verringerung der DTPA-Einsatzmenge durch Kreislaufführung und Teilstrombehandlung in Kombination mit einer

nachgeschalteten oxidativen DTPA-Elimination führt zu einer Verminderung des Gesamtemissionspotenzials gegenüber der Rohabwasserfracht des unveränderten Prozesses um **99,7 %**. Im Einzelfall sind die durch zusätzliche Behandlungsschritte wie eine oxidative Behandlung des Abwassers oder Teilstrombehandlung oder einen u. U. noch höheren Preis von DPTA-Ersatzstoffen entstehenden Kosten dem durch die höhere Eliminationsleistung erzielten Nutzen gegenüberzustellen und der effizienteste Prozess auszuwählen.

3.3 Zusammenfassung

Mit Fokus auf die in Kapitel 2.2.5 ausgewählten Einzelstoffe (PFT, Bisphenol A) bzw. Stoffgruppen (Biozide, Komplexbildner) wurde auf Basis einer umfangreichen Literaturrecherche ein Katalog geeigneter Maßnahmen zur Spurenstoffvermeidung und –elimination für die Papierbranche erstellt. In Ermangelung vorhandener Untersuchungen zu PIUS-Maßnahmen, die eine Vermeidung bzw. Elimination von Spurenstoff explizit zum Ziel haben, wurden aus der Literatur bereits in der Papierindustrie implementierte PIUS-Maßnahmen mit anderer Zielsetzung zusammengestellt, die aufgrund der eingesetzten Verfahrenstechniken ebenfalls Spurenstoffeliminations- oder Vermeidungspotenzial bieten.

Anhand von Literaturwerten zu möglichen Emissionen einzelner Industriechemikalien aus der Papierindustrie, Daten zum spezifischen Abwasseranfall sowie Produktionszahlen konnten außerdem Emissionspotenziale für NRW bzw. ganz Deutschland abgeschätzt werden.

Des Weiteren wurde am Beispiel der Papierfabrik Norske Skog Walsum basierend auf Stoffstromanalysen zunächst das Emissionspotenzial des Betriebs hinsichtlich des Komplexbildners DTPA beispielhaft abgeschätzt. Ein Vergleich des berechneten DTPA-Emissionspotenzials mit Messwerten der NIKLAS-Datenbank zeigte, dass zur Abbildung der tatsächlichen Ablaufwerte der Papierfabrik eine Modellkalibrierung mit realen Daten zwingend erforderlich ist. 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. Beste Ergebnisse liefern die untersuchten Kombinationen aus Stoffrückgewinnung und Abwasserbehandlung mit Oxidationsverfahren.

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.

4 Verfahrensscreening (AP4)

Im Arbeitspaket 4 wurden verschiedene Verfahren hinsichtlich ihrer Eliminationsleistung für Industriechemikalien getestet. Diese Behandlungsmethoden können sowohl als End-of-Pipe Lösungen zum Einsatz kommen als auch in prozessintegrierte Maßnahmen eingebunden werden (z.B. Behandlung von Teilströmen).

Während sich die theoretischen Arbeiten in AP 3 mit Beispielen aus Chemikalien verwendenden Branchen auseinandersetzten, versuchte dieses Arbeitspaket Lösungen für komplexe Abwässer aus Branchen der Herstellung von chemischen Produkten und der Entsorgung zu finden, die für eine Stoffflussanalyse in AP 3 nicht geeignet sind.

4.1 Behandlung von Abwasser der chemisch-pharmazeutischen Industrie

Wie in Kapitel 2.1 gezeigt wurde, 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 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 mittels eines Membranbioreaktors (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.

4.1.1 Versuchsdurchführung (Material und Methoden)

4.1.1.1 MBR Pilotanlage

Es fanden erste Vorversuche im Labormaßstab mit biologisch vorbehandeltem Abwasser aus einem Pilot-Membranbioreaktor statt. Der Betrieb des MBR war Schwerpunkt eines anderen Forschungsprojektes (Dvorak et al., 2013) und kein vertraglich zugesagter Bestandteil der Untersuchungen in diesem Projekt. Er bildete lediglich die Grundlage für die hier im Mittelpunkt stehende Ablaufbehandlung.

Der MBR besteht aus einem Bioreaktor von 70 Litern und einer Filtrationseinheit von 35 Litern, die mit einem ZeeWeed® ZW-10 Hohlfasermodule von GE Water & Process Technologies ausgestattet ist. Die Porengröße der Ultrafiltrationsmembran beträgt ca. 0,04 µm; die Membranfläche beläuft sich auf 0,93 m². Der Zufluss des Abwassers betrug 9 L/h, der Trockensubstanz-Gehalt schwankte zwischen 8-10 g/L (siehe Bild 4-1).

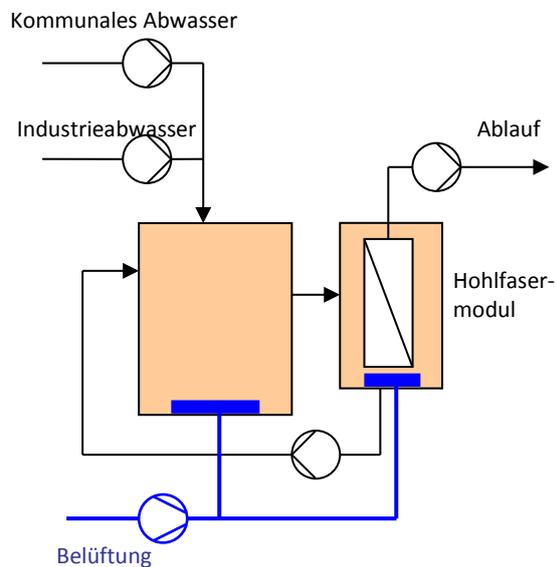


Bild 4-1 Fließschema und Ansicht der MBR Pilotanlage

Innerhalb der Projektlaufzeit wurde die Anlage über einen Zeitraum von 29 Wochen betrieben. Davor war sie bereits im Rahmen anderer Projekte mit dem gleichen Abwasser betrieben worden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Biomasse bereits an Industrieabwasser adaptiert war. Der Zulauf bestand aus einer Mischung von industriellem und kommunalem Abwasser. Das Verhältnis der beiden Abwässer wurde dabei variiert und ausgehend von einer anfänglichen 50:50 (v/v) Mischung über 60:40 bis zu einem Endverhältnis von 75:25 erhöht (vgl. Bild 4-2).

Die organische Fracht des industriellen Anteils ist gut 5-mal höher als die des häuslichen Abwassers, womit bei allen eingestellten Mischungsverhältnissen eine deutliche Dominanz der industriell bedingten Fracht gegeben ist.

4.1.1.2 Nachbehandlung des MBR Ablaufs

Zur Nachbehandlung und Reduzierung des schwer abbaubaren Rest-CSB und damit auch persistenter Spurenstoffe im Ablauf des MBR, wurden zwei physikalische Verfahren getestet:

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

Der Erfolg der Abtrennung wurde anhand von TOC Analyse, LC-OCD und GC-MS bestimmt. Während des 29-wöchigen Betriebs wurden die Versuche zur Nachbehandlung nur in begrenzten Zeiträumen, in zwei Serien von Experimenten durchgeführt, wie in Bild 4-2 dargestellt.

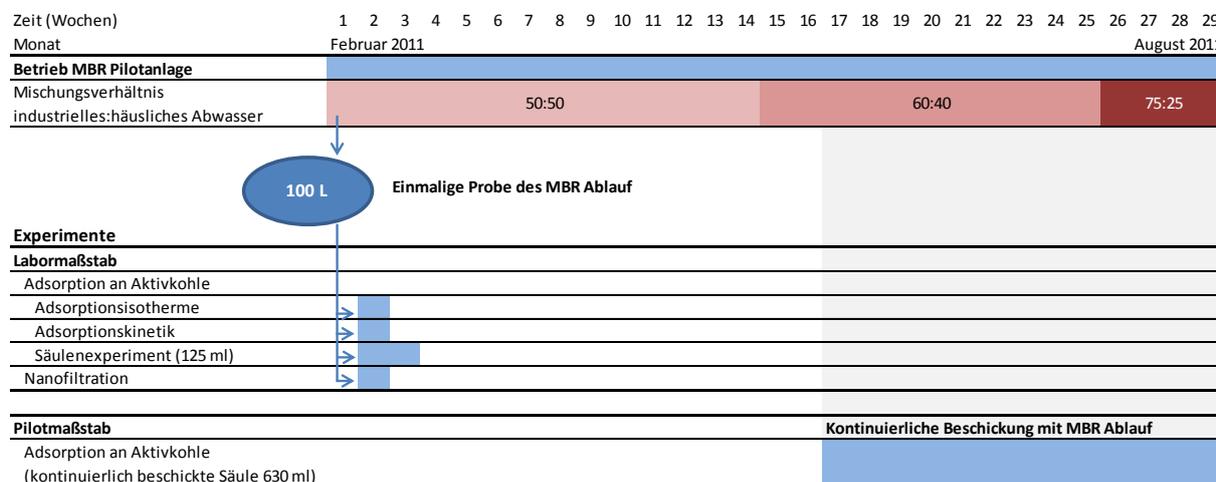


Bild 4-2 Versuchsplanung Laboruntersuchungen und Pilotanlagenbetrieb

Zur Durchführung der Versuche im Labormaßstab wurden 100 l des MBR Ablaufs im Februar 2011 gesammelt und ins Labor überführt. Mit dieser Probe wurden die in Tabelle 4-1 gelisteten Versuche sowie die Nanofiltrationsexperimente durchgeführt.

Die Adsorption an GAK wurde im kleinen Pilotmaßstab über einen Zeitraum von 12 Wochen im Frühjahr/Sommer 2011 durchgeführt. Dabei konnte die Wirksamkeit des Verfahrens unter realistischen Betriebsbedingungen mit schwankenden Zulaufwerten getestet werden.

4.1.1.3 Adsorption an granuliert (Korn) Aktivkohle (GAK) (Labormaßstab)

Es wurden unterschiedlichen Versuche zur Adsorption an Aktivkohle durchgeführt, die in Tabelle 4-1 beschrieben sind.

Tabelle 4-1 Adsorptionsversuch an GAK, Laborversuche, Versuchsbedingungen

	Gleichgewichts Batch Experiment	Adsorptionskinetik Tests	Säulenexperiment
Volumen	100 ml MBR Ablauf in 250 ml Erlenmeyerkolben	100 ml MBR Ablauf in 250 ml Erlenmeyerkolben	Glassäule mit den Abmessungen 25 mm Innendurchmesser, 260 mm Höhe Füllung mit 125 ml (54 g) GAK.
Adsorbenskonzentrationen	100; 140; 300; 500; 1000 and 2000 mg GAK, entsprechend Konzentration von 0.1 - 2 %. Das Verhältnis eingesetzter GAK zu TOC betrug dabei	500 mg GAK (0.5 %)	

	Gleichgewichts Batch Experiment	Adsorptionskinetik Tests	Säulenexperiment
	zwischen 29 und 583.		
Betrieb	Mischen mittels Magnetrührer	Mischen mittels Magnetrührer	Aufwärtsdurchströmung bei kontinuierlicher Flussrate von 2 mL/min, entsprechend einer Kontaktzeit von 63 min
Probenahme	Nach 24h Kontaktzeit, Gesamtvolumen	Jeweils Gesamtvolumen eines Ansatzes nach 10, 30, 60, 90, 120 und 240 min.	1-2 Proben täglich über 9 Tage (entsprechend ca. 200 Bettvolumina))
Probenbehandlung	Filtern durch 0.45 µm Nylonfilter und Analyse mittels LC-OCD und TOC Messung	Filtern durch 0.45 µm Nylonfilter und Analyse mittels LC-OCD und TOC Messung	TOC Analyse, für ausgesuchte Proben LC-OCD Messung
Ziel/ Fragestellung	Erste Charakterisierung der Adsorptionswirkung auf verschiedenen TOC-Fractionen	Auswahl einer geeigneten Kontaktzeit für die Säulenversuche Identifikation des Adsorptionsverhaltens verschiedener Fraktionen des Rest-CSB	Durchbruchverhalten, selektiver Rückhalt

4.1.1.4 Nanofiltration

Die Versuche zum Rückhalt mittels Nanofiltration wurden mit einem Simatec Teststand "All-rounder 15" bei 10 bar Transmembrandruck durchgeführt (Bild 8-8). Es wurde eine Flachmembran Filmtech NF270 der Firma Dow eingesetzt und im Cross-flow Modus betrieben. Der Versuch wurde, ausgehend von 25 Litern MBR Ablauf, bis zu einer Permeatausbeute von 45% durchgeführt, wobei das Retentat in den Vorlagebehälter zurückgeführt wurde.

Proben des Zulaufs und des Retentats wurden jeweils nach 8% Ausbeute genommen (die letzte nach 5%). In den Proben wurde der TOC bestimmt. Für jeweils eine Feed- und Retentatprobe wurden zusätzlich LC-OCD und GC Messungen durchgeführt.

Für die Berechnung des Rückhalts von TOC wurde die Permeatkonzentration bei der verschiedenen Ausbeute auf die Konzentration im Abwasser zu Beginn des Versuchs bezogen. Die geringfügige Aufkonzentrierung im Retentat wurde

$$R = 1 - \frac{c_p}{c_{f0}}$$

mit

c_p : Stoffkonzentration im Permeat zum Zeitpunkt der Probenahme

c_{f0} : Ausgangsstoffkonzentration im Feed

4.1.1.5 Adsorption an granuliert (Korn) Aktivkohle (GAK) - Pilotmaßstab

Die Versuche im Pilotmaßstab umfassten das Monitoring der Pilot-MBR-Anlage sowie einer nachgeschalteten Adsorptionssäule mit Kornaktivkohle (Tabelle 4-2).

Tabelle 4-2 Versuchs- und Betriebsparameter des Systems nachgeschaltete GAK Adsorption

Zusammensetzung des Zulaufs	60:40 (industriell:häuslich) bis Tag 67 75:25 (industriell:häuslich) von Tag 68 bis 88		
Zulauf zum MBR	9 L/h		
Hydraulische Verweilzeit im MBR	11 Stunden 40 Minuten		
Flächenspezifischer Permeatfluss im MBR	Ca. 10 l/(m ² h)		
Trockensubstanzgehalt im MBR	8-10 g/l		
Schlammalter	25 Tage		
GAK Säule an Pilotanlage			
Betriebsdauer	88 Tage / 1050 Bettvolumina		
Säulenmaterial und -maße	Edelstahlzylinder von 630 ml Volumen		
Durchflussrate und Kontaktzeit	300 ml/h, Kontaktzeit 126 Minuten, 11,43 BV pro Tag		
Beprobung	Zulauf MBR	Ablauf MBR	Ablauf GAK Säule
	Sammelmischproben (bestehend aus stündlichen Aliquots) über 2-3 Tage, tiefgefroren bis zur Analyse Analytik: CSB: 2-3-Tages-Mischproben einzeln analysiert TOC, LC-OCD, GC-MS: a) für den Zeitraum Tag 1-31 wurde die 2-3-Tages-Mischproben einzeln analysiert b) Ab Tag 32 wurden mehrere 2-3-Tages-Mischproben zu Wochenproben kombiniert		
Analysierte Parameter	CSB; N GC-MS Analyse LC-OCD TOC aus LC-OCD Chromatogrammen	CSB; N GC-MS Analyse LC-OCD TOC aus LC-OCD Chromatogrammen	GC-MS Analyse LC-OCD TOC aus LC-OCD Chromatogrammen

4.1.1.6 Analytik

Bestimmung der Summenparameter CSB und Stickstoffverbindungen

Der Chemische Sauerstoffbedarf und Gesamt-Stickstoff wurden mit Schnelltests LCK 514 und LCK 338 (Dr. Lange GmbH, Deutschland) photospektrometrisch bestimmt. Ammonium wurde mit einer ionenselektiven Elektrode gemessen, Nitrit mittels Test 0-69 Nanocolor Nitrit 4 (Macherey und Nagel) und Nitrat nach DIN38405-9:2011-09 bestimmt.

Bestimmung des organischen Kohlenstoffs

TOC wurde auf dem TOC-V WP Instrument mit Autosampler ASI-V von SHIMADZU gemessen.

Zur Analyse des organischen Kohlenstoffs wurde ein Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection (LC-OCD) System der Firma DOC-Labor Dr. Huber (Karlsruhe) verwendet. Das Gerät ist mit einer Grössenausschluss-Chromatographie Säule bestückt, auf der die organischen Kohlenstoffverbindungen nach ihrem Molekulargewicht aufgetrennt werden. Die aufgetrennten Fraktionen werden in einem Dünnschichtreaktor oxidiert und der Kohlenstoffgehalt von einem nachgeschalteten Detektor bestimmt. Das Gerät bestimmt auch den Gesamtkohlenstoff einer Probe. Eine genauere Beschreibung des Messverfahrens findet sich im Anhang (8.3.1.3)

Gaschromatographie – Massenspektrometrie (GC-MS)

Jeweils 10 ml Proben des MBR Zulaufs und des Ablaufs sowie 20 ml des GAK-Ablaufs wurden mittels Festphasenextraktion (SPE Kartuschen OASIS HLB 6cc SPE, Waters) aufgereinigt und aufkonzentriert.

Jeweils 10 ml des MBR-Zulaufs und des Ablaufs, und 20 ml des GAK-Ablaufs wurden mittels Festphasenextraktion (SPE) gereinigt und aufkonzentriert. Verwendet wurden SPE-Kartuschen des Herstellers Waters, Typ Oasis HLB (200 mg, 6 cc); die Konditionierung erfolgte durch je 6 ml Heptan, Aceton, Methanol und Wasser (in dieser Reihenfolge). Das unbehandelte Probenmaterial wurde mit 10-20 ml/min durch die Kartusche geleitet. Nach vollständiger Trocknung der Kartusche im N₂-Strom wurde mit 6 ml wasserfreiem Ethylacetat eluiert, das Eluat im N₂-Strom eingengt (nicht bis zur Trockene) und auf ein Endvolumen von 100 µl eingestellt.

Die Proben wurde auf einem 7890 A GC tandem 5957C triple axis MS Detector von Agilent analysiert, der mit einer Trennsäule Agilent 19091S-433, 30 m, 250 µm ID, 0.25 df ausgerüstet ist.

Nach gaschromatographischer Auftrennung der Proben wurden die Einzelkomponenten massenspektrometrisch detektiert und charakterisiert. Verwendet wurde ein GC-MS-System des Herstellers Agilent, bestehend aus GC 7890A mit SSL-Injektor, ausgerüstet mit einer Trennsäule des Typs Zebron ZB-5HT Inferno (L: 30 m, ID: 0.25 mm, Filmdicke: 0.25 µm), sowie einem MSD 5975C (Single-Quadrupol). Injektionsvolumen: 10 µl, Detektortemperatur: 220°C, Splitverhältnis: 1:10, Trägergas: Helium, konstanter Gasfluss bei linearer Gasgeschwindigkeit von 30 cm/sec, Temperaturprogramm des GC: 67°C (2 min), 4°C/min auf 120°C, 6°C/min auf 200°C, 8°C/min auf 250°C, 15°C/min auf 300°C (2 min). Die Detektion erfolgte im Full-Scan-Modus im Massenbereich 45 – 650 Da. Zur Charakterisierung einzelner Substanzen wurde die MS-Datenbank NIST 2.0 verwendet.

Nicht feststofffreie Proben (MBR-Zulauf) wurden vor der TOC, GC-MS and LC-OCD Analyse über 0.45 µm Titan Nylon-Spritzenfilter filtriert.

4.1.2 Ergebnisse

4.1.2.1 Biologische Stufe - Abbau von Kohlenstoff und Stickstoff im MBR

Wie in Bild 4-3 dargestellt, nahm die prozentuale CSB-Entfernung über die Versuchsdauer tendenziell ab, von anfänglich ca. 80 % (bei 50 % industriellem Abwasser) auf nur noch 60 % (bei einem Industrieabwasseranteil von 75 %). Der hohe Anteil an Industrieabwasser wirkt sich auch nachteilig auf die Nitrifikation aus, die mit einiger Verzögerung einbricht, nachdem der Anteil auf 60% erhöht wurde (Bild 4-4). Statt Nitrat findet sich im Ablauf des MBR überwiegend Ammoniumstickstoff. Dessen Konzentration liegt bei 75% Industrieabwasseranteil sogar über jener im Zulauf. Dies mag durch die Hydrolyse von organischen Stickstoffverbindungen verursacht sein, die nicht mehr von der Biomasse assimiliert werden.

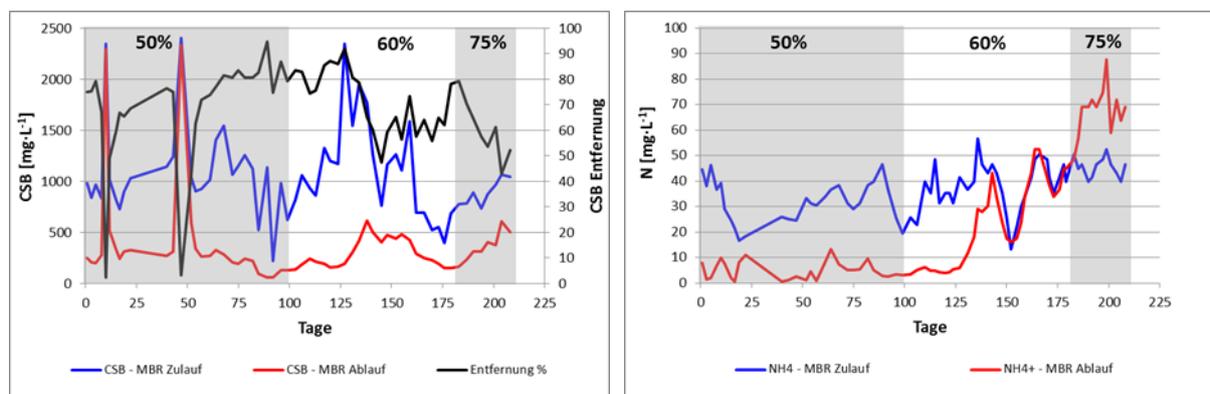


Bild 4-3 CSB Konzentrationen im Zulauf und Ablauf des MBR und – Entfernung (Prozentangaben für den Anteil an Industrieabwasser im Zulauf)

Bild 4-4 Entwicklung der NH₄-N+ Konzentrationen im Zu- und Ablauf des MBR über die Versuchsdauer und mit steigendem Anteil zugeführtem Industrieabwassers

Die Werte der für die Laborexperimente verwendeten Charge des MBR-Ablaufs sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst. Der Ablauf ist durch ein hohes CSB/TOC Verhältnis gekennzeichnet, was für das Vorkommen von anorganischen reduzierenden Substanzen spricht.

Tabelle 4-3 Charakteristik des verwendeten Abwassers (MBR Ablauf)

Parameter	Konzentration (mg/l)
TOC (DOC)	33,7
CSB	209
Gesamt-N	46,5
Organischer-N	25,4

Man erkennt ebenfalls, dass nur ein unvollständiger Umsatz des organischen Stickstoffs erfolgt und der Rest CSB mit über 200 mg/l nur teilweise abgebaut wurde.

Eine weitere Charakterisierung der Kohlenstofffraktion mittels LC-OCD ist in Bild 4-5 gezeigt.

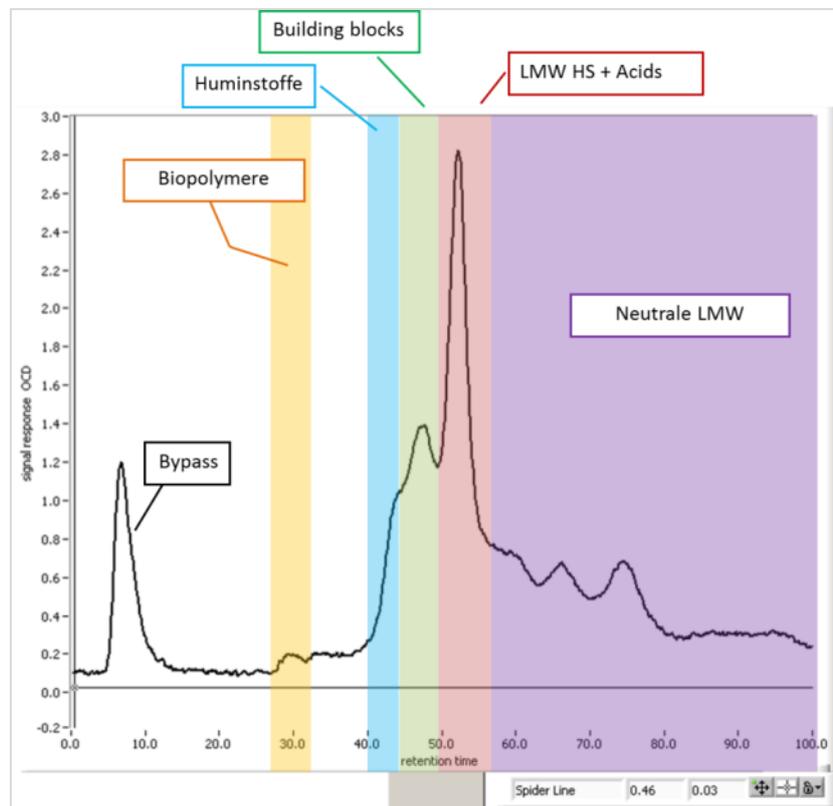


Bild 4-5 LC-OCD Chromatogramm des für Laborexperimente verwendeten Batch des MBR Ablaufs

Der Gesamtkohlenstoff (TOC) ist in hydrophile und hydrophobe Kohlenstofffraktionen zu unterteilen. In erster Gruppe sind Biopolymere (Polysaccharide, Proteine), Huminstoffe, „building blocks“ als Abbauprodukte der Huminstoffe, niedermolekulare Huminstoffe (LMW HS) und Säuren sowie niedermolekulare neutrale Substanzen (LMW) zu finden.

Diese Bestandteile werden im Chromatogramm mit ihrer Signalstärke in Abhängigkeit der Eluationszeit dargestellt. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass ein Großteil des organischen Kohlenstoffs aus den Fraktionen hoch- und niedermolekulare Huminstoffe stammt.

Die genauen Anteile und Mengen sind in Tabelle 4-4 bilanziert

Tabelle 4-4 Gehalt und Zusammensetzung des organischen Kohlenstoff im Zulauf zum MBR.

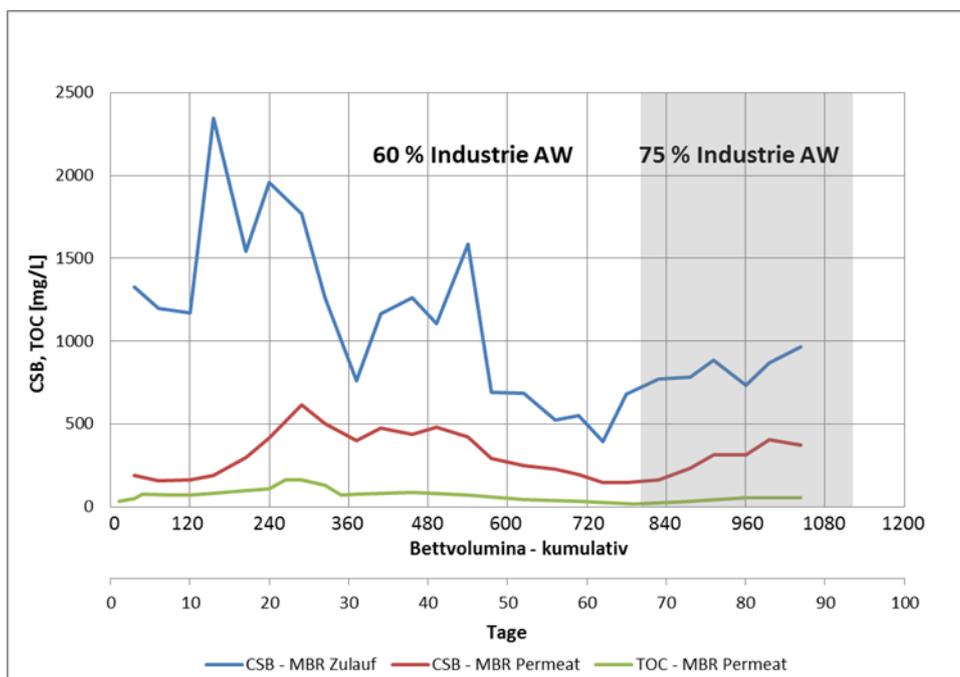
In der hydrophilen Kohlenstofffraktion wird unterschieden zwischen: Biopolymere, Huminstoffe, Building blocks, neutrale niedermolekulare Verbindungen (LMW neutral), und saure niedermolekulare Verbindungen (LMW sauer).

Biopolymere: Polysaccharide, Proteine, Aminozucker; Building blocks: Abbauprodukte von Huminstoffen; LMW: niedermolekulare Substanzen; Neutrale: umfassen Mono- und Oligosaccharide, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Acids: Summenparameter für monoprotische organische Säuren < 350 Da; n.q.: nicht quantifizierbar (<1ppb)

MBR Ablauf	DOC	Hydrophober C	Hydrophiler C	Biopolymere	Huminstoffe	Building blocks	LMW HS + Säuren	NeutraleLMW
		in DOC			in hydrophiler C-Fraktion			
µg/L C	40'293	17'903	22'391	570	6'881	5'176	n.q.	9'763
Anteil am DOC [%]	100%	44.4%	55.6%	1.4%	17.1%	12.8%	--	24.2%

4.1.2.2 Abbauleistung des MBR während der GAK Adsorptionsexperimente im Pilotmaßstab

Während dieser Versuchsperiode schwankten die Abbauleistungen für Kohlenstoffverbindungen beträchtlich, zwischen 47% und 91%, was mit großer Variabilität der Zulaufkonzentrationen einhergeht (Bild 4-6).

**Bild 4-6 CSB und TOC im Zulauf und Ablauf des MBR während des Betriebs der nachgeschalteten Aktivkohleadsorptionsstufe**

Je nach Abbaubarkeit des zugeführten CSB variieren die Ablaufwerte des MBR. Die Abbauleistung für CSB unterscheidet sich mit im Mittel 69% gegenüber 66% nur unwesentlich. Dabei ist zu bemerken, dass die Zulaufkonzentration in der Phase mit 75% Industrieabwasser-

dosierung lediglich bei gut 800 mg/l CSB liegt, im Vergleich zu durchschnittlich 1200 mg/l CSB in der Phase mit 60% Industrieabwasseranteil. Der Ablauf des MBR wurde zudem auf TOC analysiert. Im Ablauf fanden sich Konzentrationen von 150-615 mg/L CSB (entsprechend 20-165 mg/L DOC). Insgesamt bewegt sich das CSB zu TOC Verhältnis zwischen 2 und 6.

Während zu Beginn der Versuchsphase Nitrifikation zu beobachten ist, lässt diese über die Zeit nach, bis schließlich der N-NH_4^+ -Stickstoff den MBR unverändert passiert. Bei hohen Industrieabwassergaben (75%) wird sogar mehr Ammoniumstickstoff ausgetragen als zugeführt, welches möglicherweise aus der Hydrolyse von organischen Stickstoffverbindungen stammt, und nicht mehr vollständig von der Biomasse assimiliert wurde. Die Konzentrationsverläufe im Zu- und Ablauf sind in Bild 4-7 dargestellt.

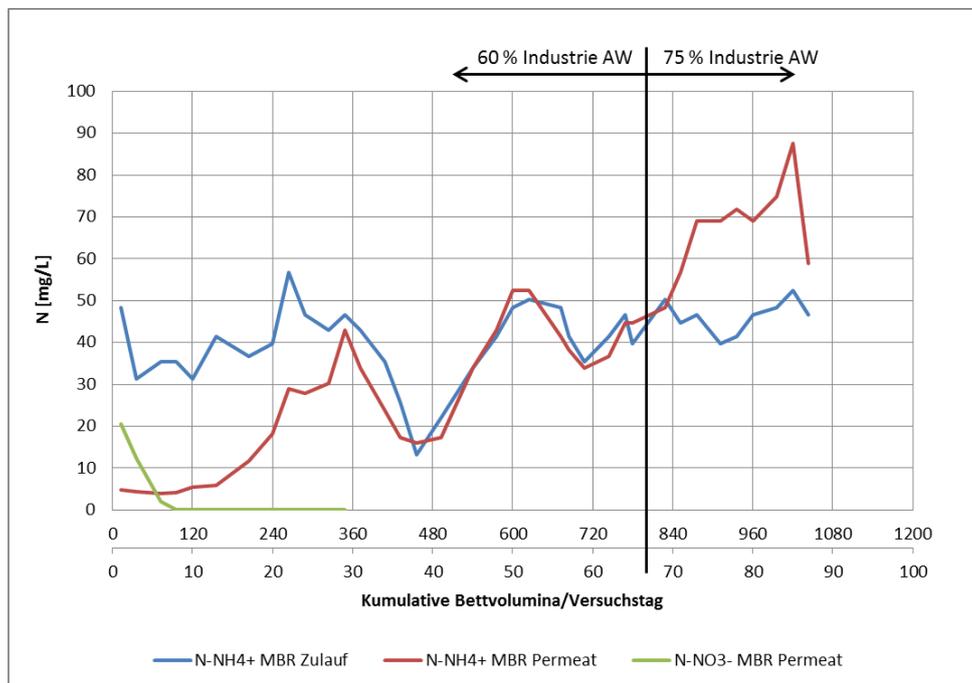


Bild 4-7 N-NH_4^+ und N-NO_3^- im MBR-Zu- und -ablauf

Die hohe Variabilität im MBR-Zulauf und -Ablauf spiegelt sich auch in der Analyse der Zusammensetzung der Kohlenstofffracht wieder. Beispielhaft sind im Folgenden einige LC-OCD Chromatogramme wiedergegeben (Bild 4-8), die die unterschiedliche Ausprägung einzelner Kohlenstofffraktionen an unterschiedlichen Versuchstagen verdeutlicht.

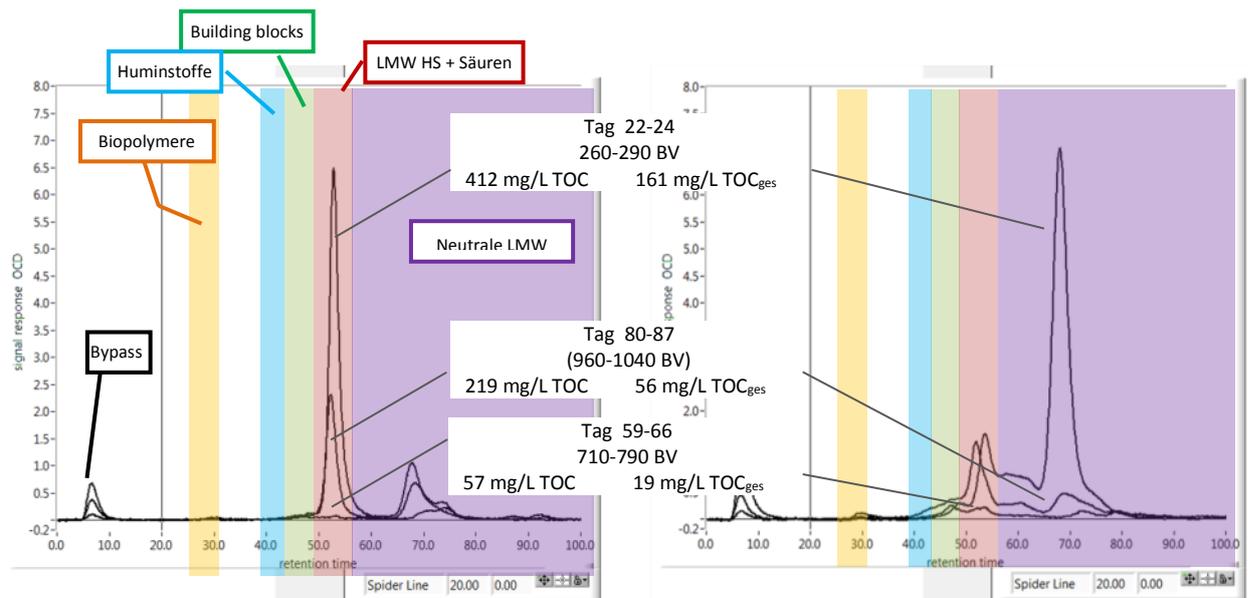


Bild 4-8 LC-OCD Chromatogramme von drei Proben des MBR Zulaufs (links) und MBR Ablaufs (rechts). Tage beziehen sich auf die Versuchsperiode der GAK Säulenexperimente

4.1.2.3 Adsorption an GAK

Zur weiteren Beschreibung des Rückhalteverhaltens sind in Bild 4-9 die LC-OCD Chromatogramme für zwei Versuchsbedingungen und in Bild 4-10 die Adsorptionsleistung bei einigen der getesteten Adsorbenskonzentrationen dargestellt (vollständige Angaben finden sich im Anhang in Tabelle 8-6). Erwartungsgemäß nimmt mit zunehmender GAK Konzentration die DOC-Entnahme zu. Für alle Fraktionen des DOC lassen sich die Rückhalte von ca. 15-25% bei 0.1% GAK auf über 80% - 99% bei 2% GAK Dosierung steigern. Die Fraktionen der building blocks und Huminstoffe werden unter den getesteten Bedingungen besonders gut entfernt, aber auch die niedermolekularen Stoffe adsorbieren in hohem Maße (82% bei 2% GAK Dosierung).

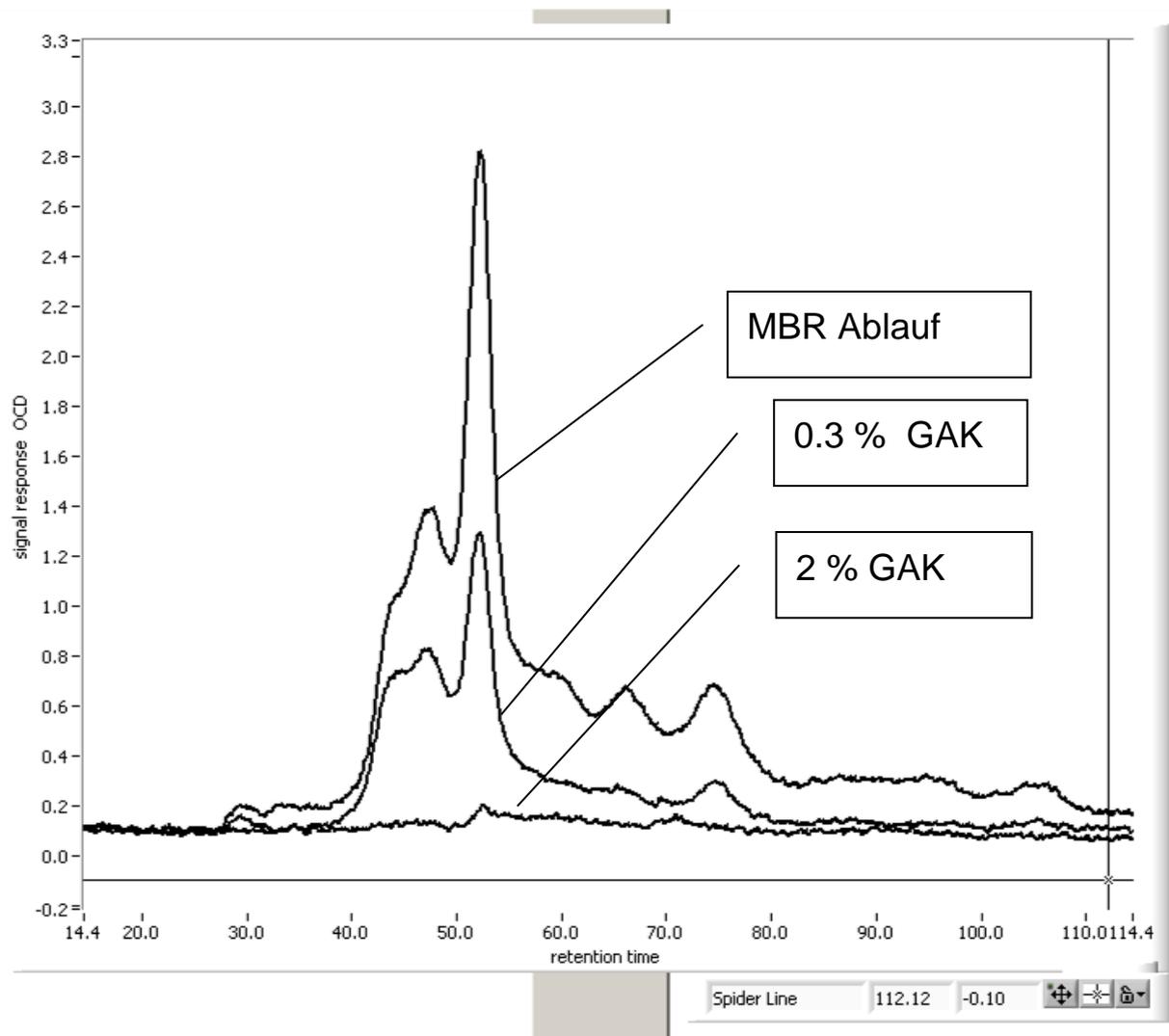


Bild 4-9 LC-OCD Chromatogramm der Gleichgewichtsadsorptionstests mit Dosierungen von 0.3% und 2% (w/v) GAK Einsatz

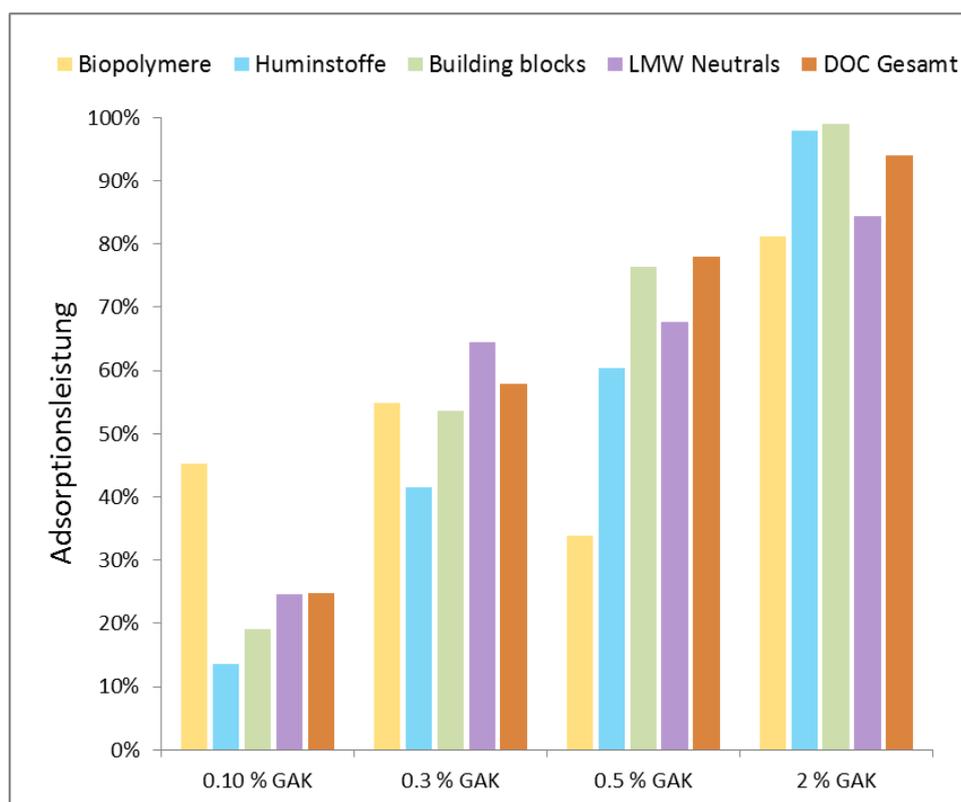


Bild 4-10 Entfernung verschiedener hydrophiler organischer C-Fractionen bei unterschiedlichen Adsorbensmengen

Sorptionskinetik

Die Experimente zur Sorptionskinetik zeigen, dass die Adsorption relativ langsam erfolgt. Nach einer Gesamtkontaktzeit von vier Stunden sind knapp 30% des TOC adsorbiert (Bild 4-11). Die Entfernungsraten nehmen über die Zeit geringfügig ab.

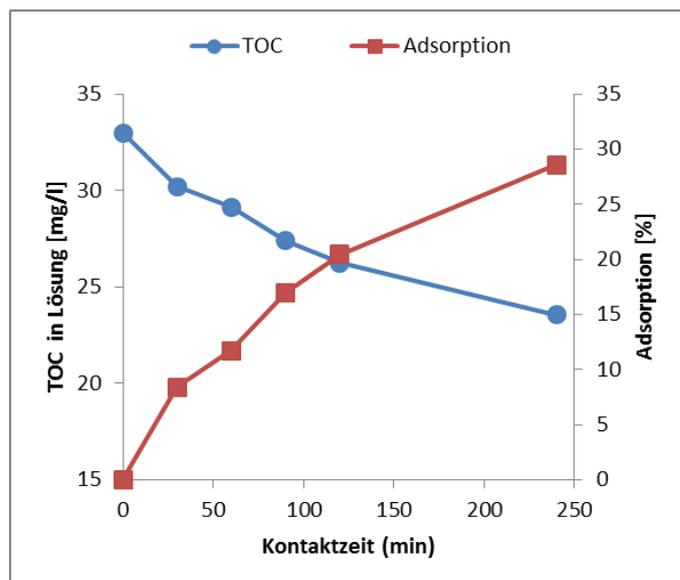


Bild 4-11 TOC Verlauf in den Versuchsansätzen zur Adsorptionskinetik (GAK Konzentration 0.5% (w/v))

Die entsprechenden LC-OCD Chromatogramme für Proben nach 10 und 240 Minuten Kontaktzeit (Bild 4-12) lassen erkennen, dass der TOC Rückhalt hauptsächlich auf der Adsorption niedermolekularer neutraler Komponenten beruht, die offenbar schneller adsorbieren. Die Fraktionen Biopolymere, Huminstoffe und Building Blocks werden unter den gewählten Versuchsbedingungen (240 Minuten Kontaktzeit) hingegen kaum reduziert.

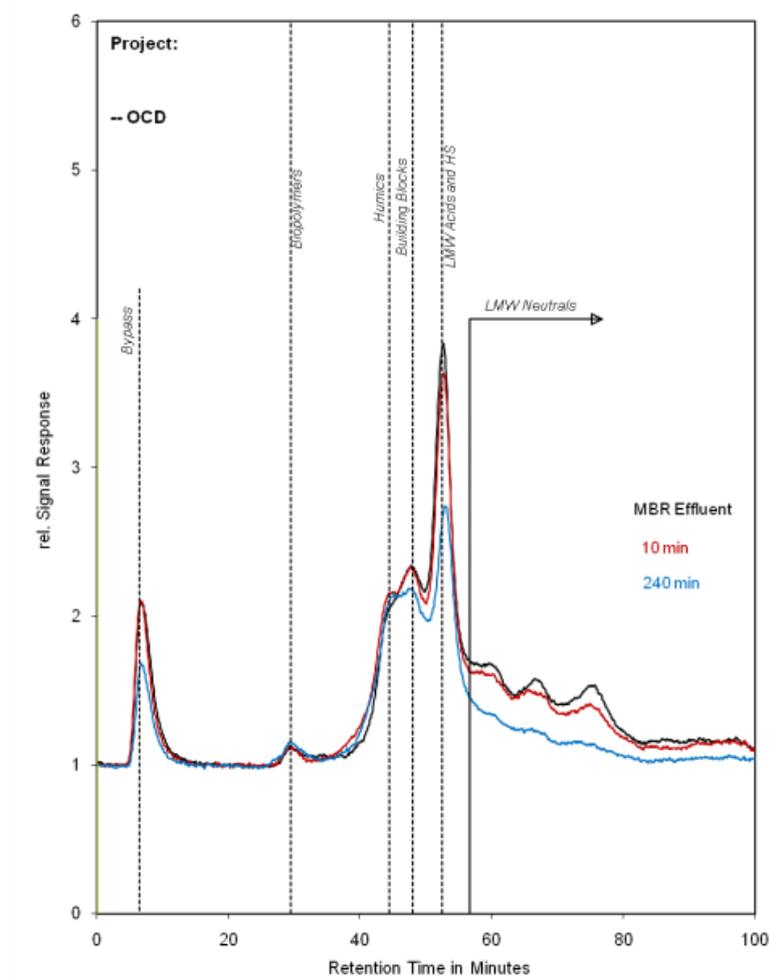


Bild 4-12 LC-OCD Chromatogramme der 10 Minuten und 240 Minuten Proben des Sorptionskinetikexperimentes

Säulenversuche zur Adsorption

Labormaßstab

Zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens der Aktivkohle bei kontinuierlicher Beschickung wurden Säulenversuche im Labormaßstab durchgeführt. Die Kontaktzeit betrug 63 Minuten (vgl. Tabelle 4-1). Die Durchbruchkurve ist in Bild 4-13 dargestellt. Für die ersten 50 Bettvolumina liegen die Entfernungsraten bei über 95%. Danach fallen diese rasch ab und reduzieren sich bei ca. 200 Bettvolumina auf 82%, was einem TOC Gehalt von 6 mg/l im Ablauf entspricht.

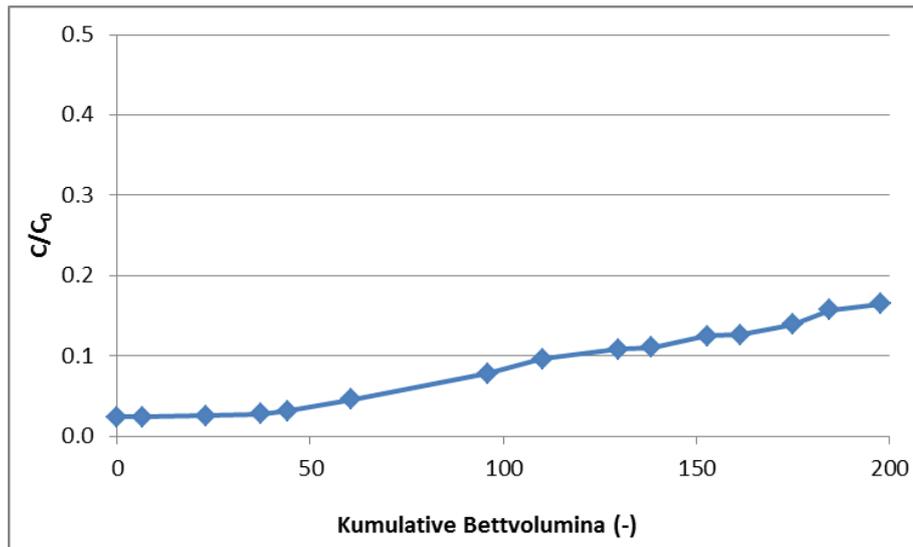


Bild 4-13 Durchbruchkurve der GAK Adsorptionssäule (Zulaufkonzentration: 33.0 mg/L TOC; Versuchsdauer: 9 Tage)

Mittels LC-OCD wurde die Zusammensetzung des durchbrechenden TOC zu verschiedenen Zeitpunkten bestimmt (Bild 4-14). Im Vergleich zu den statischen Adsorptionstests (Bild 4-12) wurden zunächst (über 60 BV) alle Fraktionen sehr effektiv reduziert. Erst nach längerer Standzeit (110 BV) vermindert sich der Rückhalt von Huminstoffen, Building Blocks und LMW HS+Säuren. Selbst nach 175 BV zeigt die Aktivkohle noch ein sehr gutes Aufnahmevermögen für niedermolekulare neutrale Komponenten.

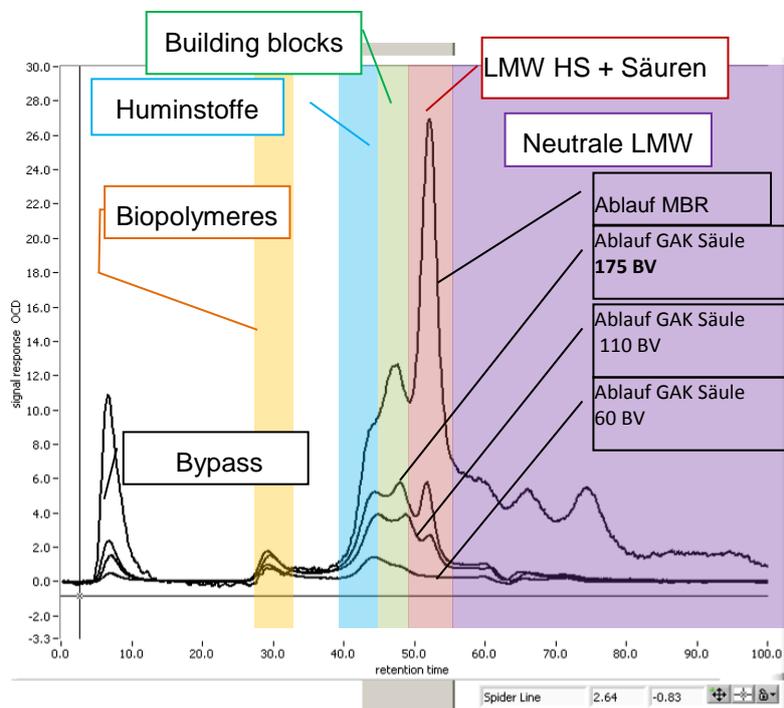


Bild 4-14 LC-OCD Chromatogramme des Zulaufs und Ablaufs der GAK Säule (Labormaßstab)

GAK Adsorption im Pilotmaßstab

In dieser Versuchsreihe war die GAK Adsorptionssäule direkt mit dem MBR gekoppelt und behandelte kontinuierlich einen Teil des MBR Ablaufs. Während dieser Zeit schwankte die Konzentration an organischem Kohlenstoff im Zulauf zum MBR stark (Bild 4-15), was mit Wechseln in der Produktion der einleitenden Industriebetriebe zusammenhängen mag. Ein zweiter Anstieg des TOCs im Zulauf ist nach Erhöhung des Industrieabwasseranteils auf 75% zu verzeichnen.

Die Abbauleistung des biologischen Teils des Prozesses zeigt sich durchweg als stabil wobei TOC Konzentrationen von unter 200 mg/l, zumeist sogar < 100 mg/L erreicht werden. Die Entfernung ist allerdings gering in Perioden niedriger Zulaufkonzentrationen, wie sie zwischen Tag 40 und 60 auftreten.

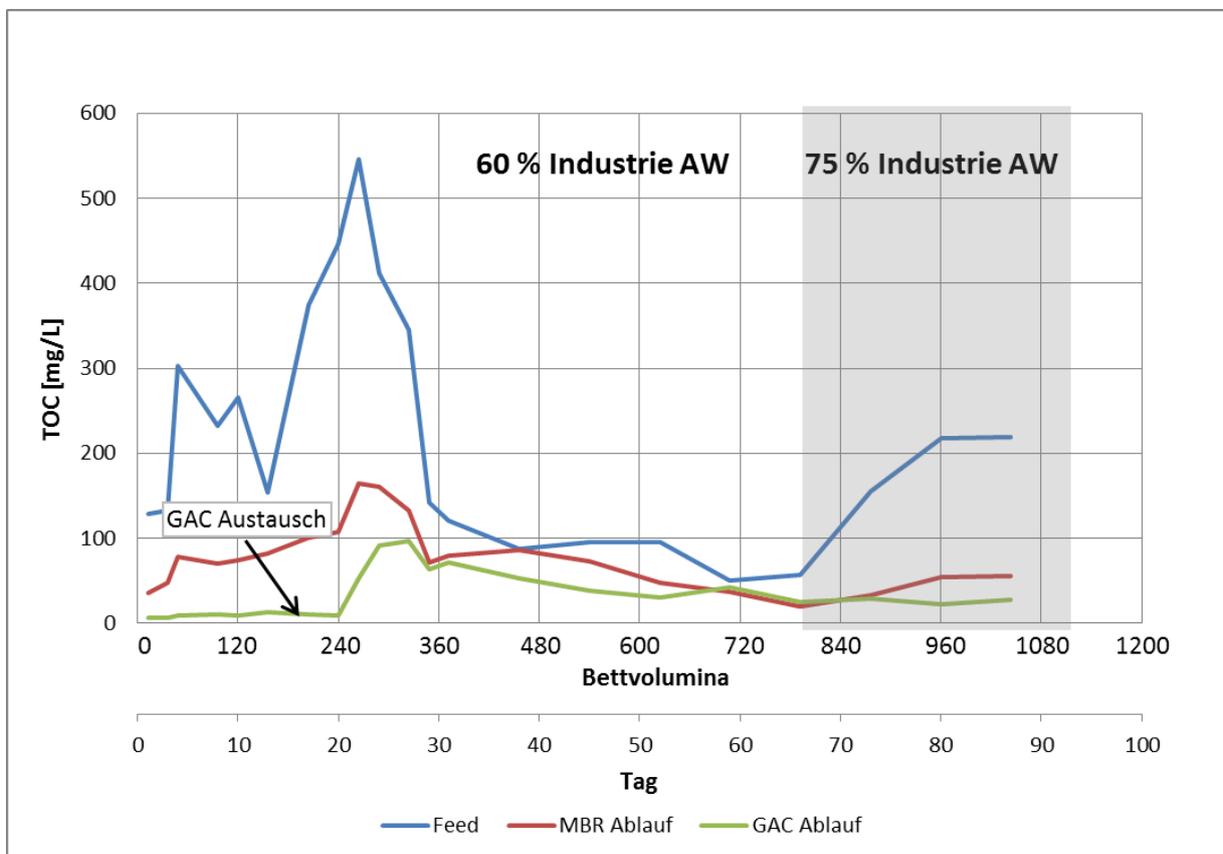


Bild 4-15 Organischer Kohlenstoff in Zulauf und Ablauf des MBR sowie im Ablauf der nachgeschalteten GAK-Säule

Die GAK Säule zeigte über die ersten 20 Tage (240 BV) eine hervorragende Adsorptionsleistung für organischen Kohlenstoff. Aufgrund technischer Probleme mit der Beschickung der Säule, musste diese nach 190 BV (16 Tage) geöffnet werden. Bei der Gelegenheit wurde die Aktivkohle vorzeitig ausgewechselt. Nach nur weiteren 4 Tagen ließ die Adsorptionsleistung jedoch deutlich nach, wobei der Rückhalt von durchschnittlich 87% auf deutlich unter 25% abnahm. Dieser Leistungsabfall fiel in eine Periode extrem hoher TOC Konzentrationen im

Zulauf zum MBR und einer verminderten Abbauleistung im MBR. Die Adsorptionsleistung erholte sich über die Versuchsdauer auf etwa 35-50 % zwischen dem 35. und 55. Versuchstag. Nach einer zweiwöchigen Phase ohne merklichen Rückhalt (vermutlich teilweise Desorption) konnten bis zum Versuchsende immer noch 50 % des DOC abgetrennt werden (vgl. auch Tabelle 8-5 im Anhang).

Ausgewählte LC-OCD Chromatogramme bestätigen, dass bereits im biologischen Behandlungsschritt (MBR) die organische Fracht deutlich reduziert wird. Eine weitere Reduktion sämtlicher Kohlenstofffraktionen erfolgt in der GAK Säule, solange diese ihre Sättigung nicht erreicht hat (Bild 4-16 und Bild 4-17). Aber auch in der späten Versuchsphase nach 960 Bettvolumina (bei dann 75% Industrieabwasseranteil im Zulauf) ist eine zusätzliche Entfernung von TOC zu verzeichnen.

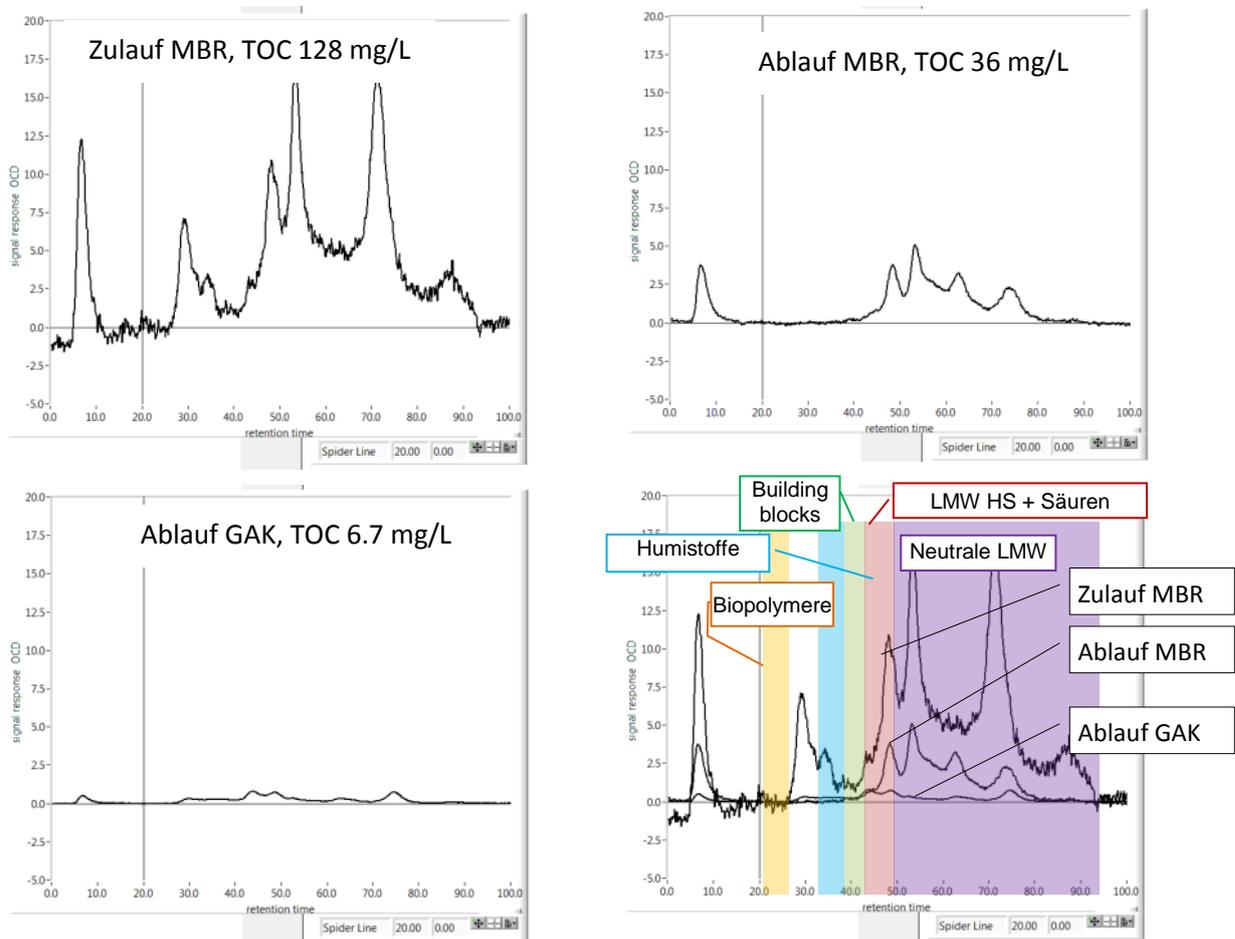


Bild 4-16 LC-OCD Chromatogramme Tag 1 (12 BV): MBR- Zulauf, MBR Ablauf, Ablauf GAK Säule, Überlagerung

Im Gegensatz zu den Säulenversuchen im Labormaßstab (Bild 4-14) zeigten sich hier keine Unterschiede im Rückhalt der verschiedenen Kohlenstofffraktionen. Sämtliche organischen Substanzen wurden zu Beginn (Bild 4-16, Bild 4-17) sehr effektiv zurückgehalten.

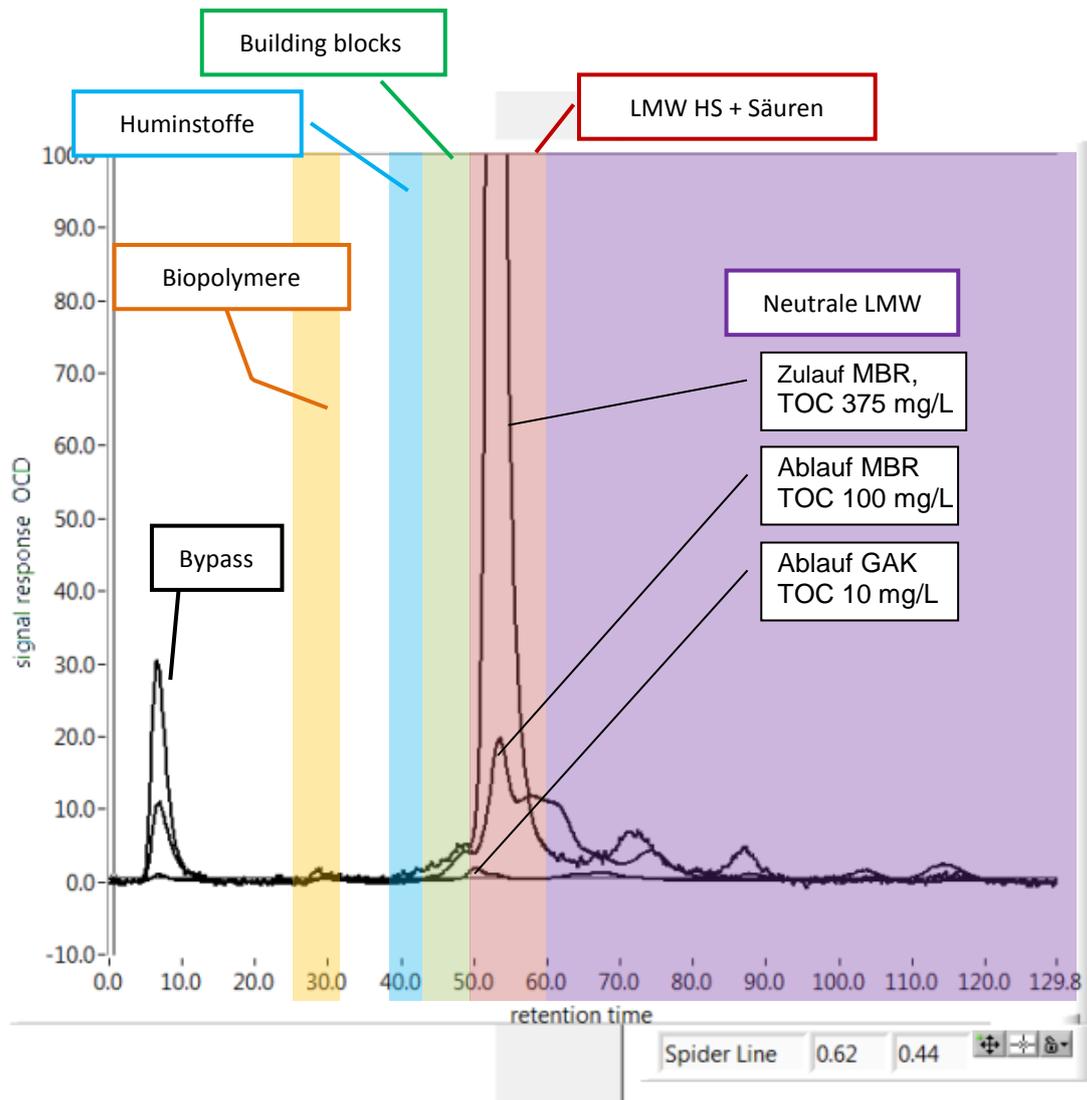


Bild 4-17 LC-OCD Chromatogramm, Probe Tag 13-17 (160-200 BV)

Im Fall der Beprobung der Tage 29-31 (370 BV) zeigte sich in den LC-OCD Diagrammen des MBR-Ablaufs und des GAK-Ablaufs bei 70 Minuten Retentionszeit ein Peak, der deutlich höher ausfiel als im Zulauf zum MBR (Bild 4-18). Der gleiche Peak fand sich in erhöhter Ausprägung auch in vorangegangenen Proben. Möglicherweise handelt es sich aber auch um ein Abbauprodukt einer Substanz, die im Zulauf in der Fraktion "LMW HS + Säuren" enthalten ist.

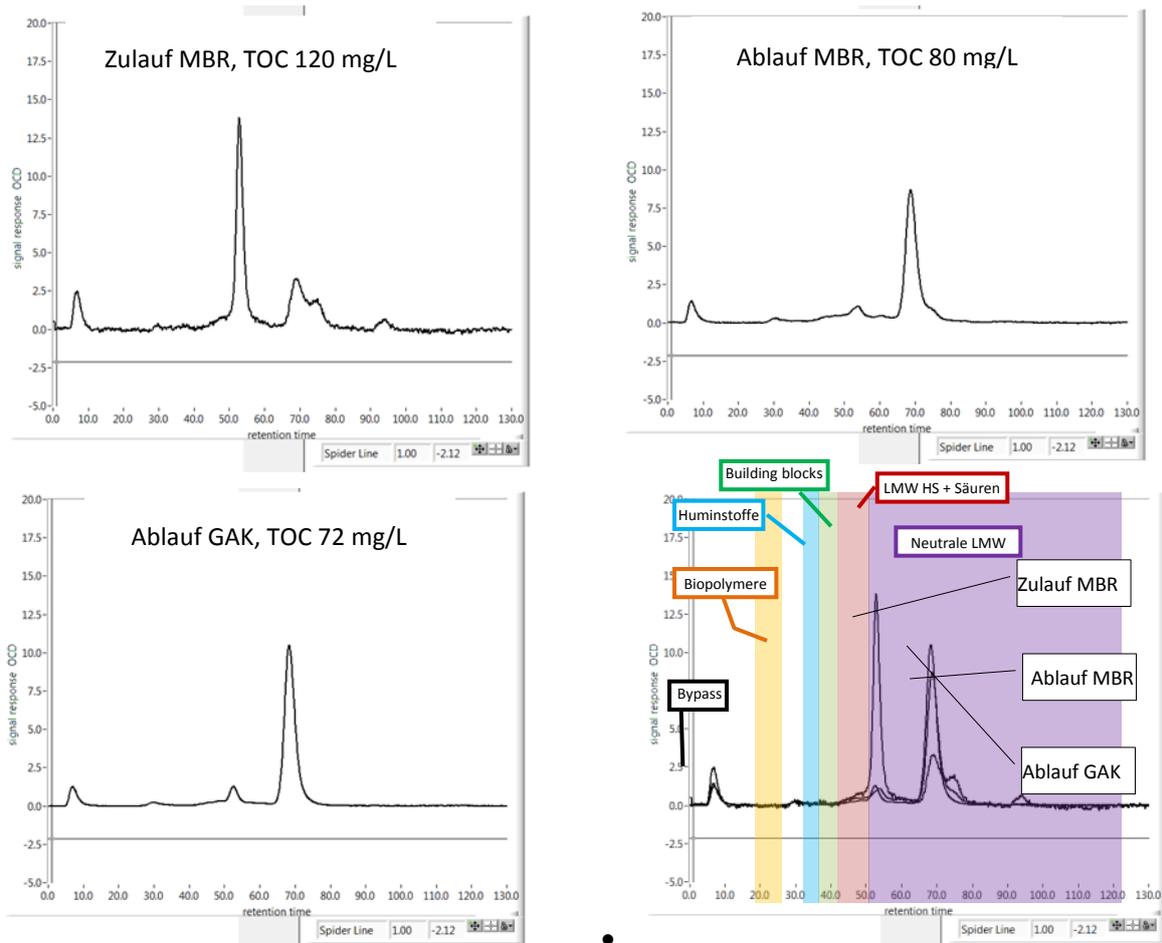


Bild 4-18 LC-OCD Chromatogramme Tag 29-31 (350-370 BV): Zulauf MBR, Ablauf MBR, Ablauf GAK, Überlagerung

Tage 29-31	DOC	Hydrophober C	Hydrophiler C	Biopolymere	Huminstoffe	Building blocks	LMW HS + Säuren	Neutrale LMW	
		in DOC		in hydrophilerer C-Fraktion					
MBR Ablauf	µg/L C	135'598	34'626	100'972	2'615	8'402	10'565	38'895	40'495
	Anteil am DOC [%]	100	25.5	74.5	1.9	6.2	7.8	28.7	29.9
MBR Ablauf	µg/L C	88'152	13'371	74'781	2'972	5'831	5'661	1'077	59'240
	Anteil am DOC [%]	100	15.2	84.8	3.4	6.6	6.4	1.2	67.2
GAK Ablauf	µg/L C	77'891	8'868	69'023	1'726	2'255	3'422	3'156	58'465
	Anteil am DOC [%]	100	11.4	88.6	2.2	2.9	4.4	4.1	75.1

Screening Untersuchungen mittels GC-MS konnten im Zulauf zum MBR eine Vielzahl von organischen Stoffen nachweisen und teilweise identifizieren. Darunter waren Industriechemikalien wie Phenol, Anilin und Surfynol. Auch langkettige Kohlenwasserstoffe und eine Reihe weiterer Einzelsubstanzen wurden häufig nachgewiesen. Ein Großteil der Substanzen wurde

i. d. R. bereits im MBR gut abgebaut. Ein weiterer Rückhalt wurde zudem durch die GAK-Stufe erreicht (Bild 4-19 und Bild 4-20). Die Abbildungen zeigen überlagerte Chromatogramme der drei Abwasserproben, die zur besseren Unterscheidung nicht alle auf der Grundlinie angeordnet sind. Die Höhe der Peaks ist ein Maß für die Menge der Substanz in der jeweiligen Probe. Für die „AblaufGAK“ Proben ist zu beachten, dass das Probenvolumen 20 ml betrug und damit doppelt so viel wie für MBR-Zulauf und MBR-Ablauf. Die Signalstärke des GAK Peaks sind daher stärker dargestellt als es der Substanzkonzentration in den Proben im Vergleich zu den anderen Proben entspricht.

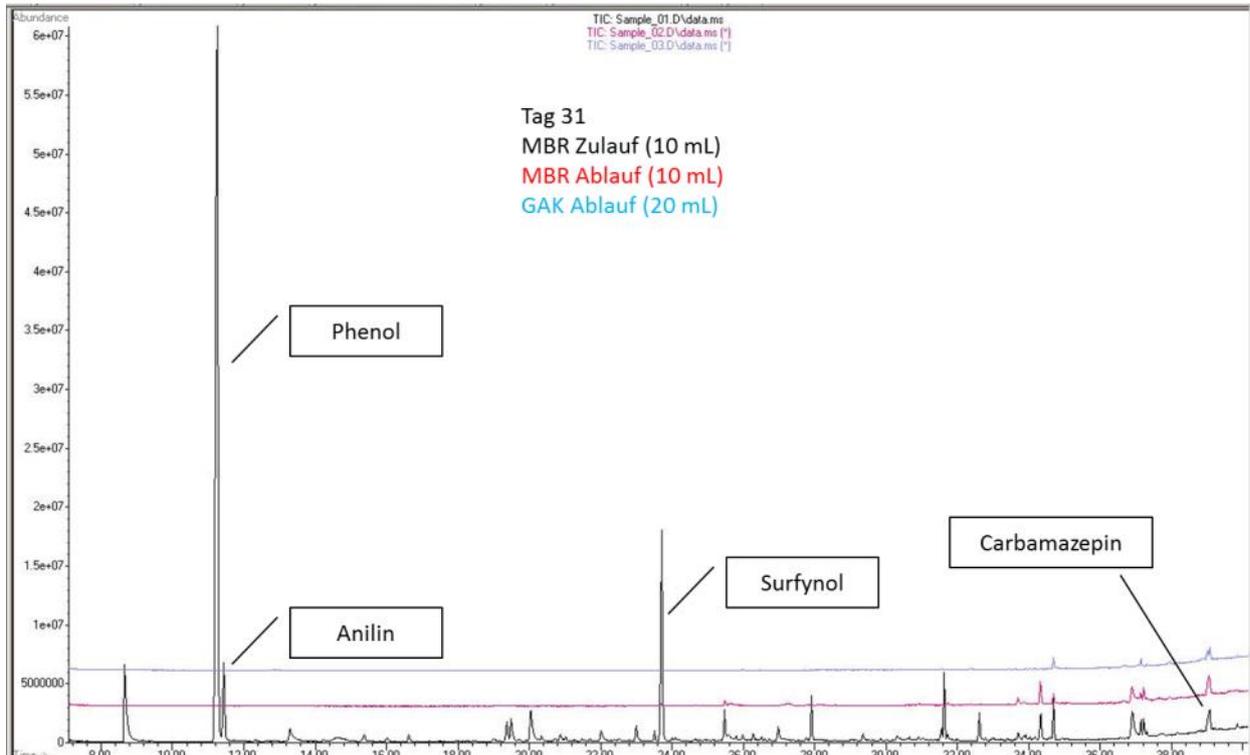


Bild 4-19 GC-MS Chromatogram von Tag 31 (370 BV)

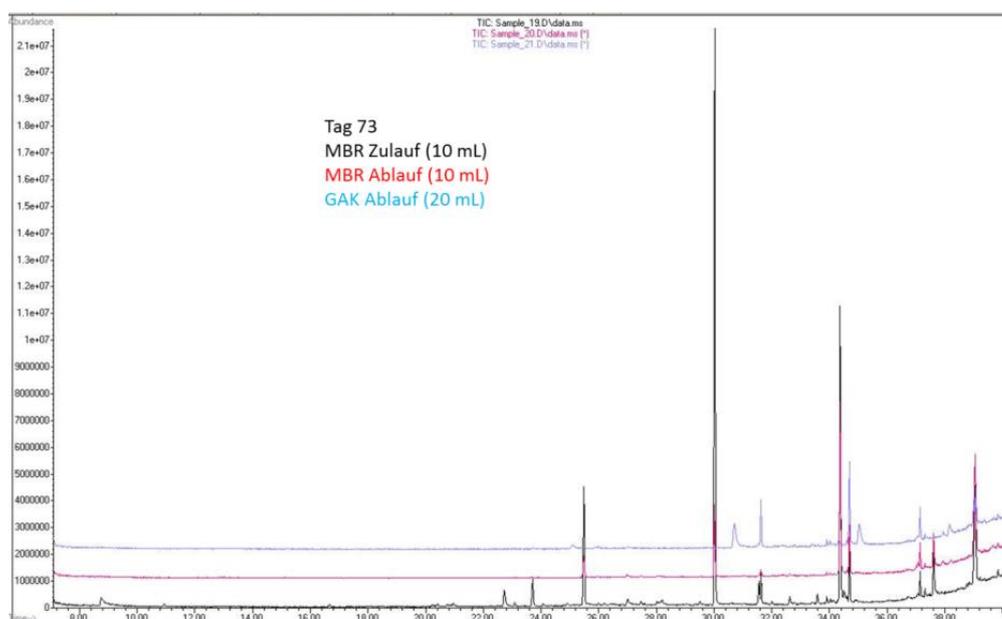


Bild 4-20 GC-MS Chromatogram Tage 66-73 (790-880 BV) (Elutionszeit vs Signalstärke)

4.1.2.4 Nanofiltration

Während der Versuchsdauer von knapp 7 Stunden, nahm die Permeabilität der Membran um ca. 20% ab (Bild 4-21). Die Permeatqualität verschlechterte sich jedoch nicht auffallend. Der TOC-Gehalt im Permeat stieg von 1,12 auf 1,3 mg/l, was der Aufkonzentrierung im Feed zuzuschreiben ist. Mit höheren Ausbeuten nimmt der Rückhalt in der Regel ab, da weniger Wasser über die Membran transportiert wird und die Triebkraft für die Permeation der zurückgehaltenen Komponenten über den steigenden Konzentrationsunterschied grösser wird. Mit dem Rückhalt des TOCs ging eine Entfärbung des Abwasser einher (Bild 8-11 im Anhang).

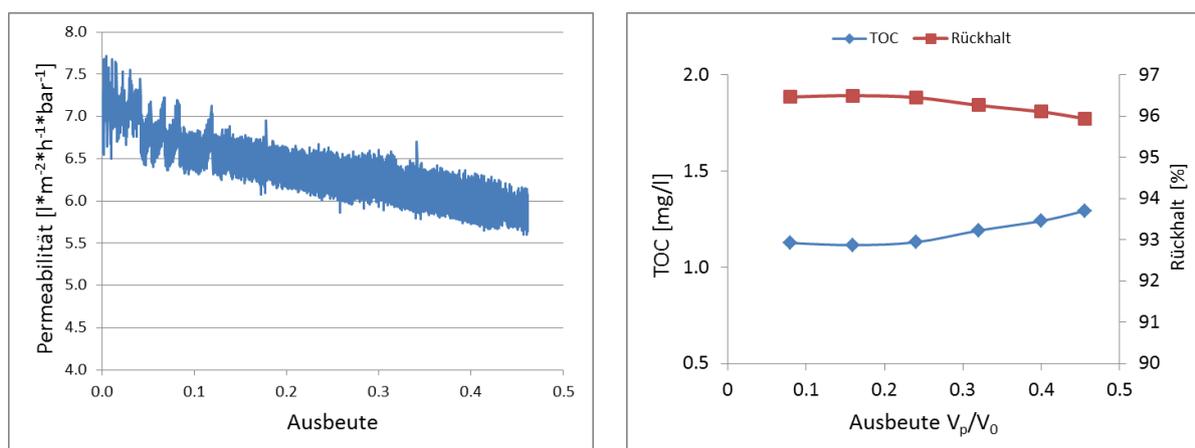


Bild 4-21 Permeabilitätsverlauf während der Nanofiltration (links) sowie DOC Gehalt im Permeat und DOC Rückhalt über die Versuchsdauer (rechts)

Wegen der gleichbleibenden Qualität des Permeats wurde nur eine Probe mittels LC-OCD analysiert. In Bild 4-22 sind die Ergebnisse denen aus den Adsorptionsisothermen-Versuchen gegenübergestellt. Beide Behandlungsverfahren erreichten ähnliche Rückhalte über die gesamte Bandbreite der organischen Substanzen. Die Nanofiltration hielt im Versuch auch Substanzen mit Molmassen nahe des cut-offs zurück, das vom Hersteller mit 270 Da angegeben wird.

Die Adsorption an GAK ist für niedermolekulare Huminsäuren und neutrale Substanzen, die im Spektrum der niedermolekularen organischen Kohlenstoffe vorherrschen, geringfügig schlechter als der Rückhalt in der NF.

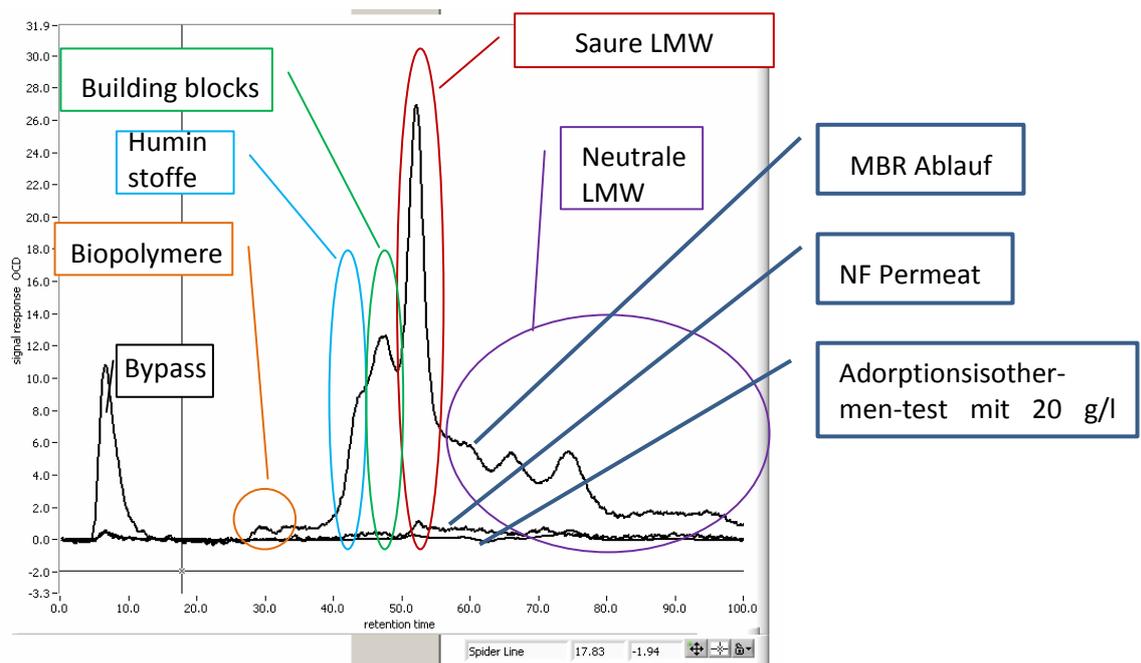


Bild 4-22 LC-OCD Messungen: Vergleich der Chromatogramme für den Ablauf des MBR, Nanofiltrationspermeat und Überstand der Adsorptionsversuche (20 g/l GAK)

4.1.3 Schlussbemerkung

Adsorption an Aktivkohle und Nanofiltration wurden als Nachbehandlungsverfahren zur Verbesserung der Ablaufqualität eines Membranbioreaktors, welcher industrielles und kommunales Mischabwasser behandelt, erfolgreich getestet. Sorptions- und Nanofiltrationsversuche erzielten in Laborexperimenten ähnliche Behandlungserfolge im Hinblick auf die TOC Reduzierung. Der TOC konnte auf Werte unter 1 mg/l gesenkt werden, was einem 95%igen Rückhalt entspricht. Diese Effizienz konnte in kontinuierlichen Adsorptionsexperimenten 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.

Die Analyse mittels LC-OCD weist auf ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten der Aktivkohle in den statischen und kontinuierlichen Versuchen hin. Unter statischen Bedingungen wurden alle organischen Fraktionen des Abwassers etwa gleich gut adsorbiert. In dem kontinuierlich gefahrenen Säulenexperiment im Labor wurde eine raschere/bessere Adsorption niedermolekularer Komponenten beobachtet, was auf unterschiedliche Entfernungskinetiken für Substanzen hoher oder niedriger molarer Masse hinweist. Es wäre daher zu erwarten gewesen, dass der TOC-Durchbruch der GAK mit höhermolekularen Substanzen beginnt. 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 konnte die Aktivkohle auch nach 1000 BV noch 50% der organischen Fracht entnehmen.

Die LC-OCD Charakterisierung des NF Permeats 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.

4.2 Einsatz von Sulfatradikalen zur Entfernung von perfluorierten Tensiden (PFT)

4.2.1 Umweltrelevanz und Eigenschaften von perfluorierten Tensiden

Im Folgenden werden die perfluorierten Verbindungen unter der üblichen Bezeichnung PFT zusammengefasst. Aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften werden PFT in großen Mengen bereits seit den 50-iger Jahren synthetisiert und verwendet. Bei der polaren Kohlenstoff-Fluor-Bindung handelt es sich um die stabilste Bindung in der organischen Chemie. PFT sind oberflächenaktive Substanzen, bei denen anstelle von Wasserstoffatomen Fluoratome die Liganden des Kohlenstoffgerüsts darstellen. Sie entstehen in der Regel nicht natürlich, sondern werden aufgrund ihrer besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften für verschiedene Einsatzzwecke industriell hergestellt und in einer Vielzahl von Produkten verwendet. Sie werden in großen Mengen in Brandbekämpfungsmitteln, in Herbizid- und Insektizidzubereitungen, in Farben und Polituren, Schmiermitteln, Verlaufmitteln und vielen anderen Anwendungen eingesetzt. (HOHENBLUM et al., 2003)

PFT bestehen aus einer lipophilen poly- oder perfluorierten Kohlenstoffkette und einer hydrophilen Kopfgruppe (z.B. Sulfonat und Carboxylat bzw. deren Salze) (siehe Bild 4-23). Dieser amphiphile Charakter bewirkt eine starke Reduzierung der Oberflächenspannung von Wasser, wobei die hydrophile Kopfgruppe mit wässrigen Phasen wechselwirkt, während die Kohlenstoffkette wasser-, öl- und fettabweisend ist. Ihre Oberflächenaktivität ist höher als die der analogen Kohlenwasserstofftenside.

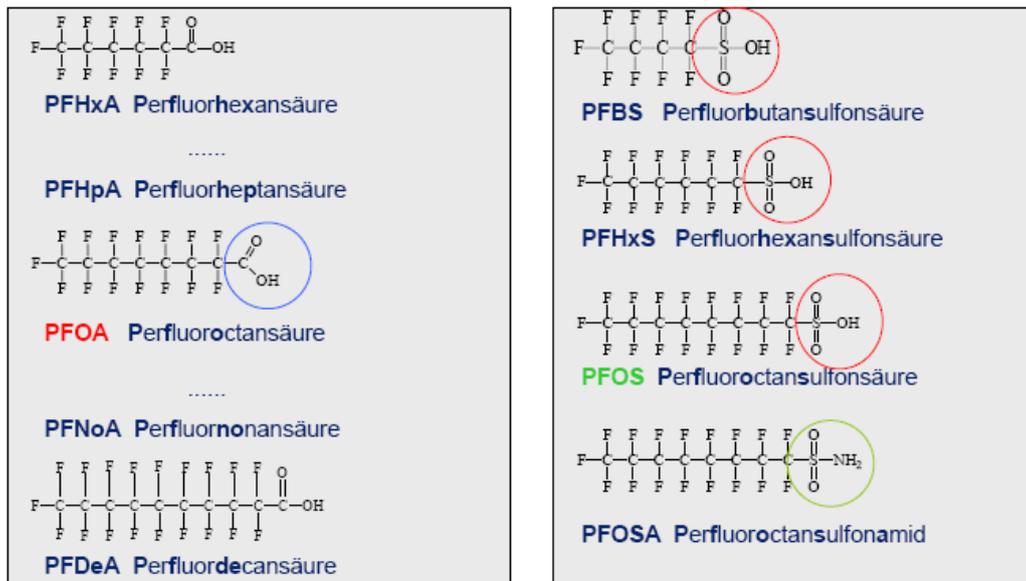


Bild 4-23: Strukturformel von PFT (aus THEOBALD et al., 2007); PFOS, PFOA und PFBS besonders gekennzeichnet

PFT weisen aufgrund ihrer außergewöhnlich starken Kohlenstoff-Fluor-Verbindung eine hohe thermische und chemische Stabilität auf. Auch zeigen sie sich als äußerst widerstandsfähig gegen biochemischen Angriff. Je höher der Grad der Fluorierung eines Moleküls ist, desto inerte ist dieses, was zu Persistenz und Bioakkumulation führt (HOHENBLUM et al., 2003).

Perfluoroctancarbonsäure (PFOA) und Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) mit einem Grundgerüst aus acht Kohlenstoffatomen sind die Stellvertretersubstanzen für PFT. Sie sind die mengenmäßig relevantesten Verbindungen der PFT und werden in der Umwelt am häufigsten nachgewiesen (WINKHAUSEN, 2007). Im Jahr 2000 wurden EU-weit ca. 500 t PFOS verbraucht. Die weltweite Produktion von PFOA liegt zwischen 200 bis 300 t pro Jahr (WINKHAUSEN, 2007). PFOS und PFOA haben einen niedrigen Dampfdruck und sind nicht flüchtig. Sie zeichnen sich durch eine starke Polarisierung und eine hohe Persistenz aus. Tabelle 4-5 fasst bekannte Stoffeigenschaften von PFOS und PFOA sowie des Ersatzstoffes PFBS zusammen. Es zeigt sich insbesondere ihre hohe chemische Stabilität und Mobilität sowie ihre geringe biologische Abbaubarkeit.

Tabelle 4-5: Stoffeigenschaften PFOS, PFBS und PFOA (BAYERISCHES LANDESAMT FÜR GESUNDHEIT UND LEBENSMITTELSICHERHEIT, 2006)

	Einheit	PFOS ^{1,2}	PFBS ³	PFOA ²
Molekulargewicht (undissoziiert)	g/mol	500	300	414
Wasserlöslichkeit bei 20°C	g/L	0,52	46,2	3,4-9,5
K _d (Boden/Wasser)	L/kg	35,1	keine Sorption im Boden feststellbar	0,21
log K _{OW} *	-	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar
pK _a	-	-3,27 (kalkuliert)	keine Daten; komplett dissoziiert bei pH 4 - 9	2,5
Dampfdruck	bar	3,3 x 10 ⁻⁹	1,2 x 10 ⁻¹⁰	7,0 x 10 ⁻⁴
Henry-Konstante	(atm·m ³)/mol	3,4 x 10 ⁻⁹		4,6 x 10 ⁻⁶
Biokonzentrationsfaktor (BCF)		10.964 (Fisch), 1.100 - 5.400 (Fisch)		3,2 (Fisch), 1,8 - 9,1 (Fisch)
Mobilität	-	mittel	hoch	hoch
Chemische Stabilität	-	hoch	hoch	hoch
Biologische Abbaubarkeit	-	sehr gering	sehr gering	sehr gering

* Der log K_{OW} ist für PFT nicht messbar, da sich die Tenside bevorzugt an der Phasengrenze aufhalten.

Quellen:

1: Environmental Risk Evaluation Report: Perfluorooctanesulphonate (PFOS)

http://www.environment-agency.gov.uk/commondata/105385/pfos_rer_sept04_864557.pdf

2: Umweltmedizinische Bedeutung perfluorierter Kohlenwasserstoffe (PFC)

Bayrisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit

3: Existing Chemical Hazard Assessment Report; Potassium Perfluorbutan Sulfonate

http://www.nicnas.gov.au/publications/car/other/potassium_perfluorobutane_sulfonate_pdf.pdf

PFOS und PFOA werden oral und inhalativ aufgenommen und aller Erkenntnis nach nicht metabolisiert, das heißt im Organismus nicht chemisch umgewandelt. Sie zählen zu den langlebigen organischen Schadstoffen, können im Blut sowie im Gewebe, vorwiegend in der Leber, nachgewiesen werden und werden nur langsam abgebaut (in 4,5 Jahren etwa um die Hälfte). Perfluorierte Tenside sind für Menschen und Tiere toxisch und stehen im Verdacht, Krebs zu verursachen. PFOS hat eine generative Wirkung, das heißt, es kann ungeborene Kinder über den Blutkreislauf und Säuglinge über die Muttermilch schädigen.

PFOS ist durch folgende biochemische Eigenschaften im Stoffsteckbrief charakterisiert:

- PBT: Persistent, bioakkumulierbar, toxisch
- vPvB: Sehr persistent, sehr bioakkumulierbar
- LRT: Long Range Transmissible bzw. "Potenzial zum Ferntransport in die Umwelt"
- POP: Persistent Organic Pollutant, „langlebiger organischer Schadstoff“

Aufgrund der vielfältigen Anwendungen und der Produktion und Vermarktung großer Mengen an PFT ist davon auszugehen, dass diese auf verschiedenen Wegen in die aquatische Umwelt gelangen. Das Auftauchen von perfluorierten Verbindungen in der Umwelt wurde erstmals in den 70er Jahren beobachtet. Die Nachweishäufigkeit stieg seitdem stetig an (FRICKE et al., 2005). Mittlerweile besitzen diese Stoffe eine ubiquitäre Verbreitung (RUMSY et al., 2009).

Systematische Untersuchungen in deutschen Fließgewässern zeigen ein Vorkommen u. a. von PFOA und insbesondere von PFOS im unteren ng/l-Bereich. Einen Höhepunkt der öffentlichen Aufmerksamkeit erlebten PFT 2006, als stark erhöhte Konzentrationen insbesondere von PFOA im Einzugsgebiet der Ruhr und insbesondere in der Möhne nachgewiesen wurden (BRAUCH, 2007). Verursacht wurde die PFT-Belastung in den Oberflächengewässern durch Abschwemmungen von PFT aus einem Bioabfallgemisch, das auf landwirtschaftlichen Nutzflächen in dieser Region ausgebracht worden war. Im Trinkwasser des Hochsauerlandkreises fanden sich bis zu 0,56 µg/l PFOA, daneben deutlich niedrigere Werte von PFOS (UMWELTBUNDESAMT, 2006).

Auch in Ostbayern wurden hohe PFOA-Konzentrationen in der Alz, einem Nebenfluss des Inn, gefunden, die auf Einleitungen eines Produktionsbetriebes für Fluorpolymere zurückzuführen sind (BRAUCH, 2007).

Aufgrund der Änderungsrichtlinie 2006/122/EG der Europäischen Union sind ab dem 27.12.2008 das Inverkehrbringen und die Verwendung von PFOS und verwandten Verbindungen bis auf einige Ausnahmen (in Verbindungen, in denen diese derzeit als nicht ersetzbar gelten) verboten. Auch die Verwendung von PFOA und verwandten Stoffen wird im Rahmen der laufenden Risikobewertungstätigkeiten und im Hinblick auf die Verfügbarkeit weniger bedenklicher Alternativen und Technologien von der EU überprüft. Es ist zu erwarten, dass in den nächsten Jahren die Rückstände der PFOS abnehmen werden. Gleichzeitig ist von einem erhöhten Aufkommen von Rückständen neuer Ersatzstoffe in der Umwelt auszugehen. Der PFOS-Ersatzstoff Perfluorbutansulfonsäure (PFBA) wird bereits im ein- bis zweistelligen ng/l-Bereich in Fließgewässern und Trinkwässern nachgewiesen. Im Rhein trat diese Substanz bereits zeitweise im unteren µg/l-Bereich auf.

In der CHEMIKALIEN-VERBOTSVERORDNUNG vom 13. Juni 2003 ist ein Verbot für das Inverkehrbringen von PFOS ab dem 27.06.2008 niedergelegt. Die Verbote gelten allerdings nicht für Antischleiermittel für nichtdekoratives Hartverchromen (Chrom VI) und Netzmittel für überwachte Galvanotechniksysteme, bei denen die PFOS-Emission in die Umwelt durch Einsatz der besten verfügbaren Technologien auf ein Mindestmaß reduziert werden soll. PFT werden in galvanischen Betrieben als Netz- und Antischleiermittel bei den im Produktionsablauf notwendigen Prozessen eingesetzt. Häufig sind die Abwasserreinigungsanlagen der Betriebe nicht darauf ausgelegt, PFT gezielt abzubauen oder zurückzuhalten. Mit dem Produktionsabwasser zahlreicher Galvanikbetriebe werden PFT daher seit vielen Jahren in die Kanalisation eingeleitet. Üblicherweise ist dabei der von den Auswirkungen her wichtigste Hauptbestandteil der PFT-Einleitung die Perfluoroktansulfonsäure PFOS. Doch auch PFOA und PFBS werden in vergleichsweise hohen Konzentrationen in den entsprechenden Abwässern gefunden. Da auch kommunalen Kläranlagen nicht in der Lage sind, PFT gezielt abzubauen (durch Anlagerung an die Klärschlammflocke kommt es nur zu einer geringen PFT-Konzentrations- und Frachtverringerung), werden die in den Kanal eingeleiteten PFT-

Frachten daher zum größten Teil von der kommunalen Kläranlage in die Vorfluter eingeleitet. Das Land NRW führt seit geraumer Zeit zahlreiche Projekte aus, um diese Situation zu verändern. Hierbei wird auch nach der besten verfügbaren Technologie zur Entfernung perfluorierter Verbindungen aus wässrigen Lösungen gesucht.

4.2.2 Fazit und Ableitung der Untersuchungsfragestellung

Von den in Kapitel 3 aufgeführten Verfahrensalternativen eignet sich für die großtechnische Anwendung zur Elimination von PFT aus dem Abwasser nach einer Abwasservorbehandlung aus Sicht des IWW zum Zeitpunkt der Projektbearbeitung nur die Sorption an Aktivkohle oder an Anionentauscherharz. Dennoch sind beide Verfahren noch mit großen Problemen behaftet, die maßgeblich in einer sehr geringen Beladungskapazität in einer Realwassermatrix oder in einer zusätzlich erforderlichen umfangreichen Vorbehandlung liegen. Mit der häufig erforderlichen Regenerierung/ Austausch des Filtermaterials und der Installation der Vorbehandlung steigen die Betriebskosten häufig immens an.

Beim Betrieb einer Ionentauscheranlage im vorbehandelten Abwasser einer Kunststoffgalvanik sind bspw. erhebliche Probleme aufgetreten (PANGLISCH, 2010). So wurde beim Einsatz eines stark basischen Ionentauschers, der in Vorversuchen mit künstlicher Wassermatrix erhebliche Beladungskapazität aufwies, schon nach wenigen Wochen Betrieb ein Anstieg der PFT-Konzentration von anfangs < 50 ng/l auf Werte > 10.000 ng/l (PFBS) festgestellt. Vermutlich kam es zu einer, bei den Vorversuchen nicht berücksichtigten, Konkurrenz um die Sorptionsplätze mit Fluortelomertensiden und anderen gelösten Wasserinhaltsstoffen. Auch kam es an der Oberfläche der Harzkörner zu einer Ausbildung eines sichtbaren weißen Belages, der mit einiger Wahrscheinlichkeit überwiegend aus schwerlöslichem Gips bestand. Offensichtlich haben sich feinputikuläre Gipspartikel, die in der Abwasservorbehandlung gebildet werden und die durch die folgenden Behandlungsschritte nicht zurückgehalten werden, auf den Filterharzen abgelagert. Ebenso kam es zu einer schwarzen Verfärbung der Oberfläche der Harzkörner, die auf einen Biofilm hinweist. Dieser wiederum ist vermutlich zurückzuführen auf biologisch gut abbaubare Polymere bzw. Galvanisierungshilfsmittel. Derartige Verblockungen und die Biofilmbildung sind auch bei der Installation eines Aktivkohlefilters zu erwarten. Dies muss daher durch entsprechende Maßnahmen in der Vorbehandlung und beim Betrieb vermieden werden.

Dies zeigt, dass neben den im Wasser befindlichen Inhaltsstoffen, die in Konkurrenz mit den PFT um die Adsorptionsplätze stehen und somit die Sorptionskapazität verringern, auch verblockende und Druckverlust verursachende Inhaltsstoffe den Prozess stören oder einen wirtschaftlichen Betrieb verhindern können. Die Zielsetzung des vorliegenden Arbeitspaketes war daher, eine Alternative zu den Sorptionsverfahren zu finden. Es sollte die Machbarkeit eines Prozesses untersucht werden, der ohne eine umfangreiche Vorbehandlung möglichst

unselektiv die PFT weitgehend vollständig eliminieren kann. Hierzu ergab sich nach der Literaturrecherche die Oxidation mit Sulfatradikalen als viel versprechender Prozess.

Allerdings war nur sehr wenig über die Reaktivität von $\text{SO}_4^{\circ-}$ gegenüber PFT unter realistischen Bedingungen bekannt, z. B. in Gegenwart von weiteren Wasserinhaltsstoffen wie DOC oder anorganischen Ionen (z.B. Carbonat und Bicarbonat). Die Überlegung war, dass in einer solchen Umgebung das Sulfat-Radikal aufgrund seiner höheren Selektivität (Reaktion über Elektronentransfer, tendenziell geringe Reaktivität gegenüber gesättigten Kohlenwasserstoffen als Hydroxyl-Radikale mit hoher Wahrscheinlichkeit stabiler ist als das Hydroxyl-Radikal, was die Wettbewerbseffekte mit der realen Wassermatrix verringert. Eine damit längere Halbwertszeit der $\text{SO}_4^{\circ-}$ würde in Hinblick auf die Zielkomponenten zu einer höheren Effektivität führen, was zumindest teilweise die niedrigen Geschwindigkeitskonstanten für die PFT-Elimination ausgleichen könnte.

4.2.3 Material und Methoden

4.2.3.1 Erzeugung der Sulfatradikale

Sulfatradikale wurden aus $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ photolytisch und thermisch erzeugt. Der photochemische Prozess fand in einer Karussellapparatur der Firma Glasapparatebau Hans und Thomas Schneider statt (Bild 4-24). Zur Erzeugung der $\text{SO}_4^{\circ-}$ wurden 5-50 mM $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ dosiert. Die Konzentrationen der perfluorierten Verbindungen betrug 1 mM.

Zur thermischen Generierung der $\text{SO}_4^{\circ-}$ wurde die Reaktionslösung zunächst auf 70°C in einem Wasserbad mit Schüttelplatte erhitzt und dann mit 10 mM $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ versetzt, um die Reaktion zu initiieren. Zur Probenahme wurde Aliquote entnommen und rasch in einem Eisbad abgekühlt, um die $\text{SO}_4^{\circ-}$ Bildung weitgehend zu beenden. Da nahezu jeder Puffer mit $\text{SO}_4^{\circ-}$ reagiert, wurde der pH-Wert nicht gepuffert, um Interferenzen durch die sich dabei zusätzlich bildenden Radikale (z. B. $\text{HPO}_4^{\circ-}$) zu vermeiden. Die genauen Versuchsbedingungen sind in der Beschreibung zu den jeweiligen Versuchen zu finden.

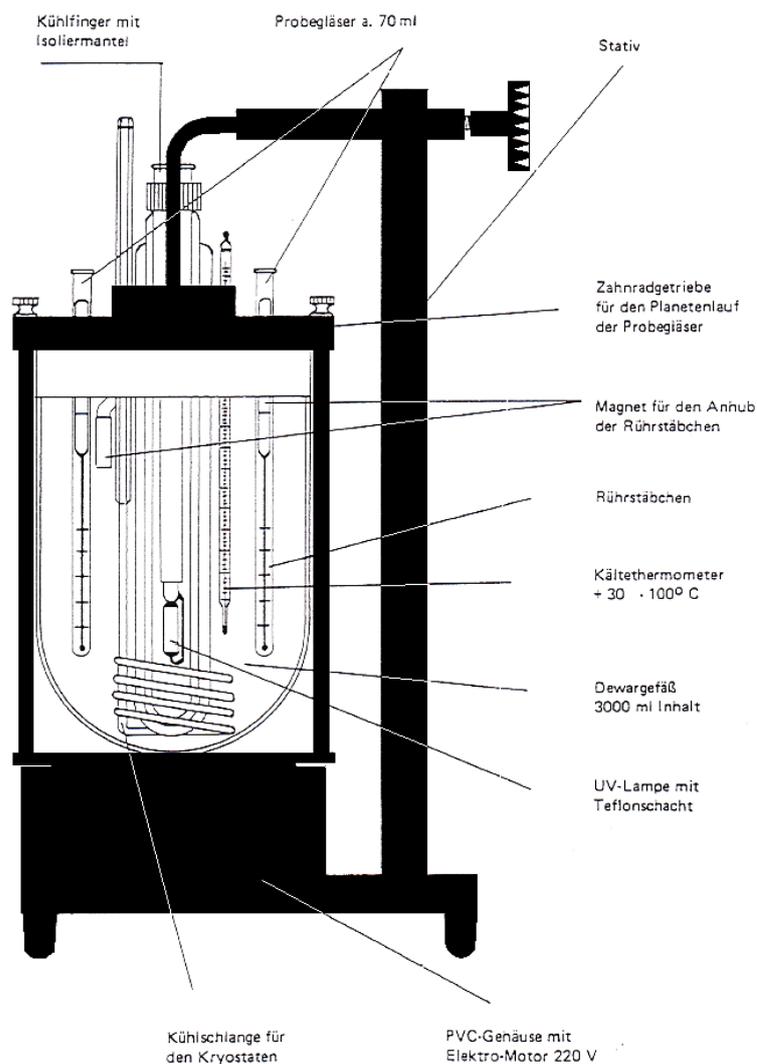


Bild 4-24: Schema der Krussellapparatur mit Niederdruckstrahler (Hauptemissionslinie: 254 nm); Fluenzrate $\approx 60 \mu\text{Einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}$

4.2.3.2 Bestimmung der kinetischen Konstanten

Die kinetischen Konstanten der Reaktion von Sulfatradikalen mit perfluorierten Tensiden wurden mittels Kompetitionskinetik in Reinwasser bestimmt. $\text{SO}_4^{\circ-}$ wurden dabei durch thermische Aktivierung von $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ generiert. Bei der Kompetitionskinetik wird der Abbau einer Vergleichssubstanz (Referenzverbindung) mit bekannter Kinetik mit dem Abbau der Verbindung mit unbekannter Kinetik verglichen. Wird $\ln(c/c_0)$ der Verbindung mit unbekannter Kinetik gegen $\ln(c/c_0)$ der Referenzverbindung aufgetragen, erhält man eine lineare Abhängigkeit. Aus der Steigung der entsprechenden Funktion kann die unbekannte kinetische Konstante berechnet werden (Formel 4-1).

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \ln\left(\frac{R}{R_0}\right) \cdot \frac{k_P}{k_R}$$

Formel 4-1: Beziehung zur Bestimmung der kinetischen Konstanten

P = Verbindung mit unbekannter Kinetik

R = Referenzverbindung

k_p = Kinetische Konstante der Verbindung mit unbekannter Kinetik

k_r = Kinetische Konstante der Referenzverbindung

Diese Methode setzt voraus, dass die Exposition des Oxidationsmittels für Referenzverbindung und der zu messenden Verbindung gleich ist. Dies wird erreicht, wenn beide Reaktionen in einem System stattfinden.

4.2.3.3 Versuchswasser

Reinstwasser

Das Reinstwasser wurde mittels einer Reinstwasseranlage (Purelab ultra, Elga LabWater, Celle) hergestellt. Dieses Wasser ist ionenarm (elektrischer Widerstand 18,2 M Ω) und hat einen DOC \leq 10 ppb.

Realmatrix

Als Realmatrix für die Oxidation von perfluorierten Verbindungen wurde ein Galvanikabwasser der Firma Keim verwendet. Zur Charakterisierung des Abwassers wurde eine umfassende Analyse durchgeführt (Tabelle 4-6).

Tabelle 4-6: Analysergebnisse des Prozesswassers der Firma Keim

Parameter	Quantität
Elektrische Leitfähigkeit (20°C)	2910 μ S/cm
pH-Wert	8,82
Säurekapazität (Ks-Wert)	2,83 mM
Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC)	8,5 mg/L
Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	7,6 mg/L
Chemischer Sauerstoffbedarf	64 mg/L
Chlorid	357 mg/L
Nitrit	8,2 mg/L
Nitrat	124 mg/L
Sulfit	22,2 mg/L
Sulfat	728 mg/L
Ammonium	25 mg/L
Silber	0,011 mg/L
Chrom	0,036 mg/L
Kupfer (gesamt und gelöst)	0,13 mg/L
Aluminium	< 0,10 mg/L
Eisen	< 0,10 mg/L
Mangan	< 0,01 mg/L
Bor	85 mg/L

Das Prozesswasser enthielt zudem PFOS. Da kein Abbau der perfluorierten Sulfonate durch SO_4^- zu erwarten war (siehe Kapitel 4.2.4.5) wurde dem Prozesswasser 1 mM PFOA zugegeben, welches mittels Ionenchromatographie gemessen wurde (siehe Kapitel 4.2.3.4).

4.2.3.4 Analytik

Die perfluorierten Verbindungen und Fluorid wurden mittels Ionenchromatographie gekoppelt mit saurer Ionensuppression und Leitfähigkeitsmessung bestimmt. Als Eluent wurde ein Carbonatpuffer mit einem Acetonitril-Anteil (20%) verwendet. Das Acetonitril verringert hydrophobe Wechselwirkungen der perfluorierten Tenside mit dem Ionenaustauscherharz, die zu langen Retentionszeiten und starkem Peak tailing führen.

4.2.4 Ergebnisdarstellung

4.2.4.1 Bestimmung der kinetischen Konstanten

Die Bestimmung der kinetischen Konstanten der Reaktion von Sulfatradikalen mit perfluorierten Verbindungen ergab, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nahezu unabhängig von der C-Kettenlänge ist (Tabelle 4-7). Die Reaktionsgeschwindigkeiten liegen in einem Bereich von $1 - 2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ und sind im Vergleich zu üblichen Reaktionsraten sehr klein (übliche Werte: $10^7 - 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Tabelle 4-7: Kinetische Konstanten für die Oxidation von perfluorierten Carbonsäuren durch $\text{SO}_4^{\cdot-}$, pH = 2-3; T = 70°C

Verbindung	k / M-1s-1	Quelle
Perfluorpropionsäure	1.4×10^4	Kutsuna et al., 2007
Perfluorbutansäure	1.3×10^4	Kutsuna et al., 2007
	$2.0 \times 10^4 \pm 0,22$	Eigene Messung
Perfluorpentansäure	$1.7 \times 10^4 \pm 0,22$	Eigene Messung
Perfluorhexansäure	$1,7 \times 10^4 \pm 0,18$	Eigene Messung
Perfluorheptansäure	$1.7 \times 10^4 \pm 0,12$	Eigene Messung
Perfluoroctansäure	$2.0 \times 10^4 \pm 0,22$	Eigene Messung

4.2.4.2 Einsatz von Modellsubstanzen

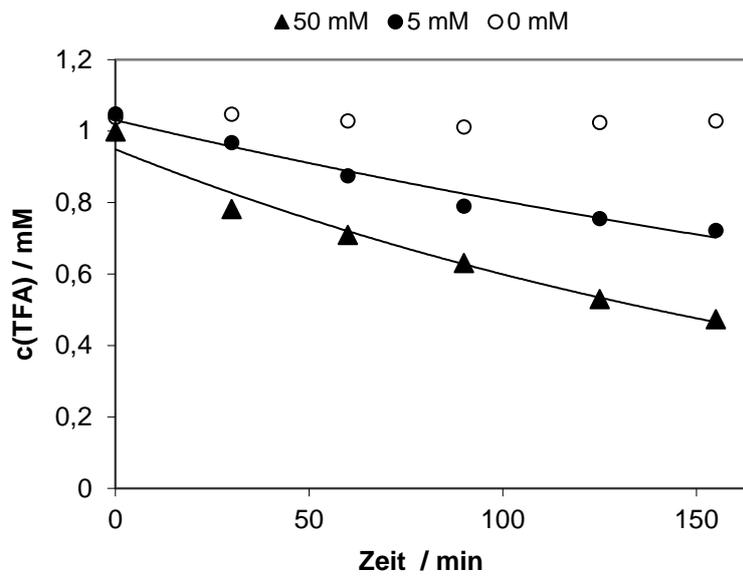
Die kinetischen Konstanten für die perfluorierten Carbonsäuren und die kinetische Konstante für Trifluoressigsäure (TFA) ($k = 1,6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) (MARUTHAMUTHU et al., 1995) sind beinahe identisch. Damit kann das leicht mittels Ionenchromatographie bestimmbare TFA als Ersatzsubstanz für die Carbonsäuren verwendet werden. In analoger Weise lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit der Abbau von Trifluormethansulfonsäure (TFMS) auf perfluorierte Sulfonsäuren, wie bspw. PFOS, übertragen. Aus diesem Grund wurden die nachstehend beschriebenen Versuche mit TFA und TFMS als Modellsubstanzen durchgeführt und die ent-

sprechenden Ergebnisse auf die Oxidation der perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren übertragen.

4.2.4.3 Oxidativer Abbau von perfluorierten Carbonsäuren

Bild 4-25 a) zeigt den Abbau von TFA bei verschiedenen Dosierungen von $S_2O_8^{2-}$ im UV/ $S_2O_8^{2-}$ System, Bild 4-25 b) stellt die entsprechenden Halbwertszeit dar.

a)



b)

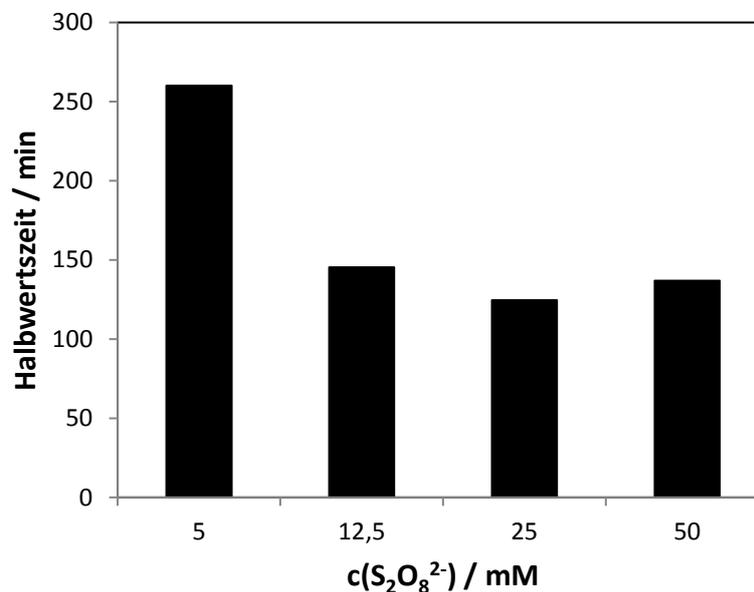


Bild 4-25: Abbau von Trifluoressigsäure in Reinstwasser, Initial pH 2-3, $c_0(\text{TFA})$: 1 mM, T: 25°C; a) Abbauprofil mit 0, 5 und 50 mM $S_2O_8^{2-}$, b) TFA Halbwertszeiten bei $S_2O_8^{2-}$ -Konzentrationen von 5-50 mM

Es ist zu erkennen, dass die Abbaurate der TFA ab einer Dosierung von 12.5 mM $S_2O_8^{2-}$ auch bei höheren Dosierungen praktisch nicht weiter zunimmt. Trotz der höheren Dosier-

mengen stehen demnach nicht mehr Sulfatradikale für die Oxidation von TFA zur Verfügung. Offensichtlich oxidieren die Radikale auch $S_2O_8^{2-}$, wobei die entsprechende Geschwindigkeitskonstante mit $k = 6,5 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (YU et al. 2004) deutlich höher ist, als die für die Oxidation von TFA. Die Abbaureaktion des TFA verliert also im Wettbewerb um die Radikale gegenüber der weitaus schnelleren Reaktion der Sulfatradikale mit $S_2O_8^{2-}$, wobei sich $S_2O_8^{\circ-}$ als Intermediat bildet. Da es mit zunehmender $S_2O_8^{2-}$ Dosierung dennoch nicht zu einer geringeren TFA-Abbaurrate kommt, scheint das $S_2O_8^{\circ-}$ unter Bildung weiterer $SO_4^{\circ-}$ zu zerfallen, was der kompetitiven Reaktion entgegenwirkt.

Eine Berechnung des Energieaufwandes ergab, dass für einen 50 %-igen Abbau von TFA etwa 164 kJ m^{-2} notwendig sind. Verglichen mit dem Energieaufwand für den Abbau anderer Substanzen mit AOP-Verfahren ist dies sehr hoch. Beispielsweise benötigt eine UV/ H_2O_2 – Oxidation für einen 50 %-igen Abbau der Modellschubstanz 4-Chlorbenzoesäure (pCBA) in Zürichseewasser (pH = 8, DOC = $1,4 \text{ mg L}^{-1}$, Alkalinität = $2,54 \text{ mM}$, T = 25°) nur 3 kJ m^{-2} . Dies entspricht einem 50 Mal geringeren Energieaufwand.

4.2.4.4 Postulierter Abbauweg von perfluorierten Carbonsäuren

TFA wird bei der Oxidation durch Sulfatradikale zu CO_2 und Fluorid umgesetzt. Der Umsatz von TFA zu Fluorid beträgt dabei etwa 3 Mol Fluorid je Mol abgebauter TFA (Bild 4-26), was einer vollständigen Defluorierung im Primärschritt entspricht.

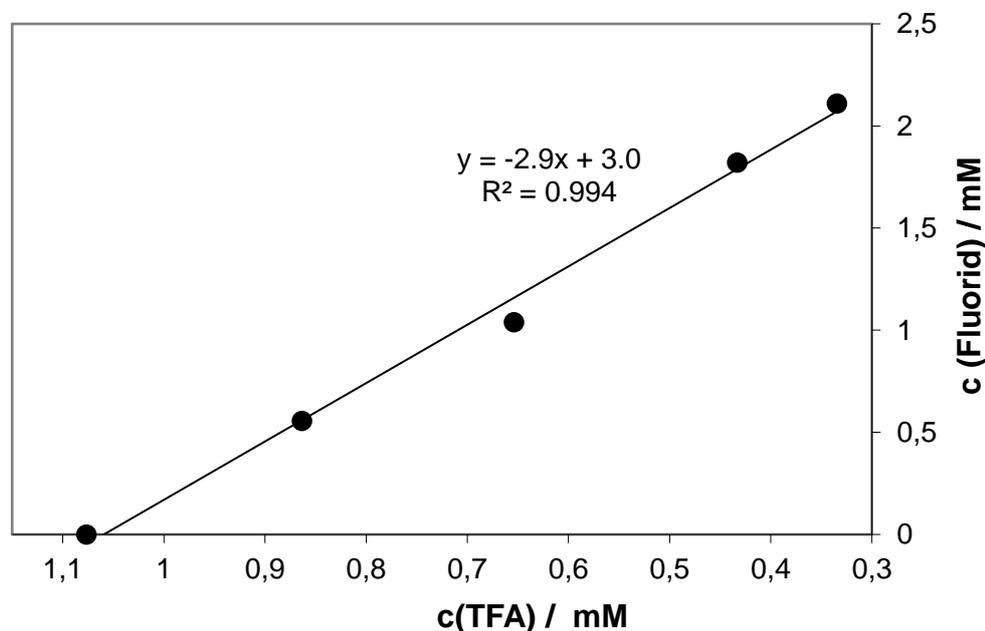


Bild 4-26: Umsatz von Trifluoressigsäure zu Fluorid; $25 \text{ mM } S_2O_8^{2-}$; Initial pH 2-3, $c_0(\text{TFA})$: 1 mM , T: 25°C ;

Beim Abbau von PFOA wurde die Bildung von perfluorierten Carbonsäuren mit kürzeren C-Ketten beobachtet (HORI et al. 2004, 2005, 2008). Eigene Versuche deuten dabei eine gerin-

ge Ausbeute dieser Produkte an. Zudem kam es bereits nach geringen Umsätzen von perfluorierten Carbonsäuren mit C-Ketten von $> C_3$ zur Bildung nahezu aller perfluorierten Carbonsäuren der homologen Reihe mit kürzeren C-Ketten (Bild 4-27).

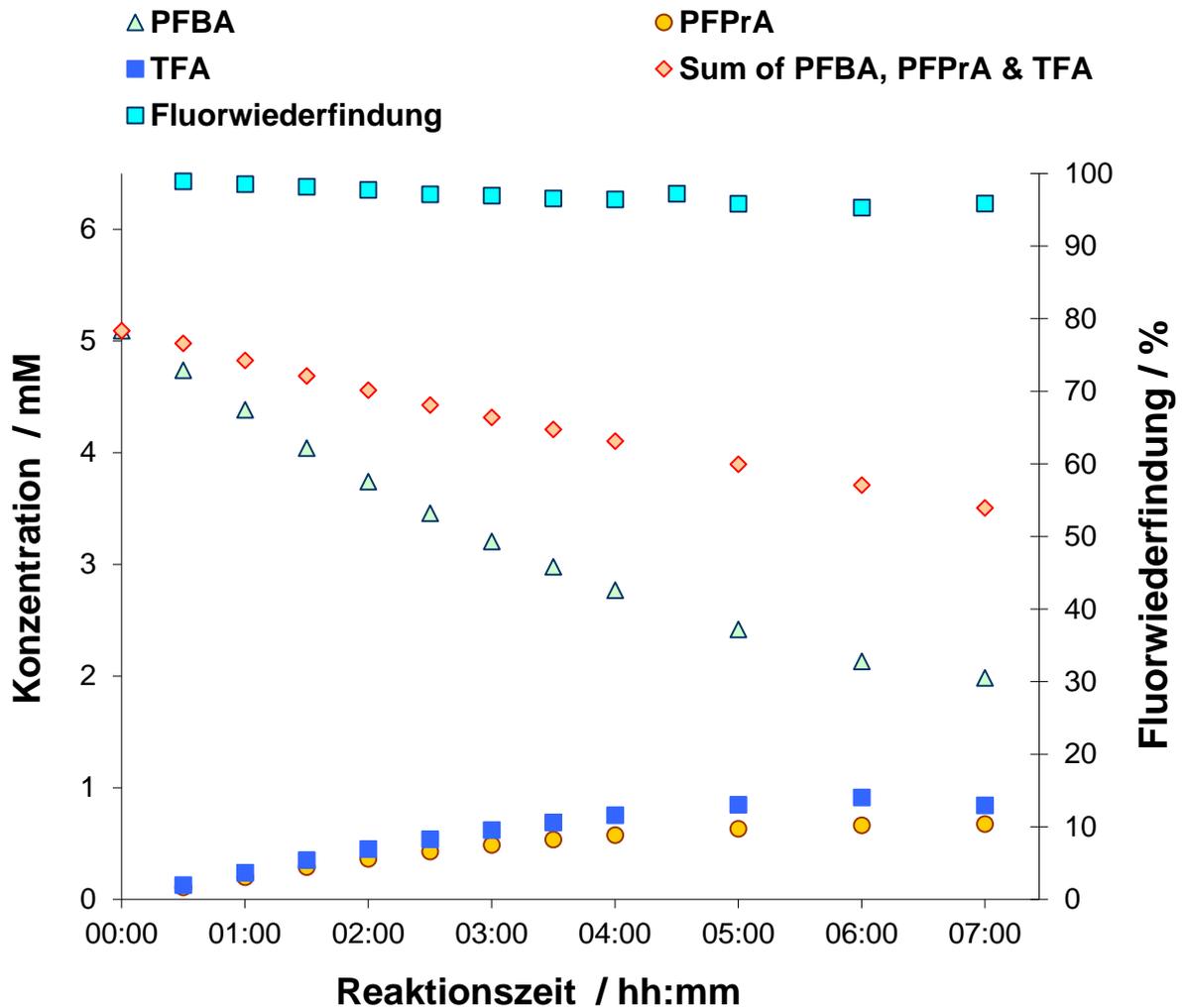


Bild 4-27: Abbau von Perfluorbutansäure (PFBA) durch Sulfatradikale; $T = 70^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 1.5-3$, $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 10 \text{ mM}$, $c_0(\text{PFPPrA}) = 5 \text{ mM}$; PFPPrA = Perfluorpropionsäure,

Dies kann mit zwei parallel ablaufenden Reaktionswegen erklärt werden (Bild 4-28).

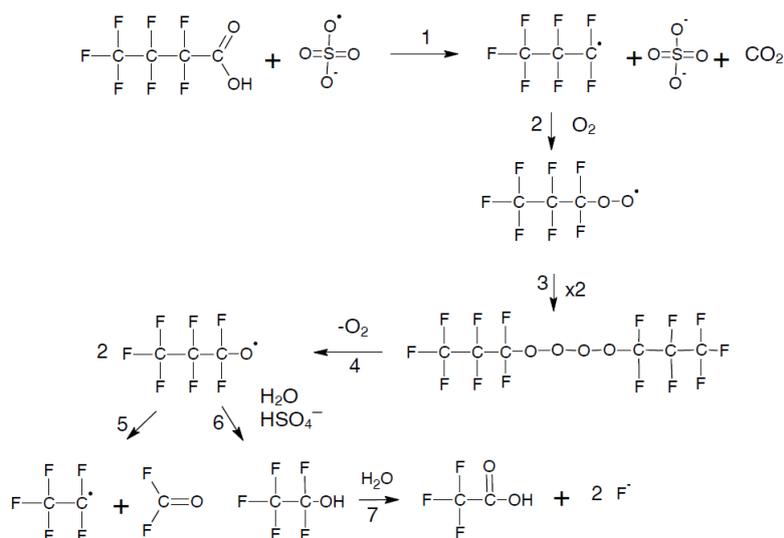


Bild 4-28: Abbau von perfluorierten Carbonsäuren durch $\text{SO}_4^{\bullet-}$ am Beispiel der Perfluorbutansäure

Dabei führt der Elektronentransfer an der Carboxylgruppe zunächst zu einer Decarboxylierung (Schritt 1). Die daraus resultierenden kohlenstoffzentrierten Radikale addieren rasch Sauerstoff (VON SONNTAG, 2006) (Schritt 2). Nach Dimerisierung und Sauerstoffabspaltung (Schritt 2 und 3) kommt es zur Bildung von perfluorierten Oxyradikalen. Diese können auf zwei Weisen reagieren:

1. Abspaltung von Fluorphosgen (Schritt 5)
2. H-Abstraktion von Wasser oder HSO_4^- (Schritt 6)

Fluorphosgen hydrolysiert rasch in Wasser unter Bildung von Fluorid und CO_2 . Das daraus entstehende kohlenstoffzentrierte Radikal addiert erneut Sauerstoff und die Reaktion setzt bei Schritt 2 wieder ein (Kettenreaktion). Die H-Abstraktion von Wasser oder HSO_4^- führt zu instabilen perfluorierten Alkoholen, die unter Abspaltung von Fluorid zur Bildung der korrespondierenden Säure führen. Damit stellt diese Reaktion eine Termination der bis Schritt 5 laufenden Kettenreaktion dar. Die Abspaltung von Fluorphosgen ist thermodynamisch günstiger ($\Delta G^0 = -97 \text{ kJ mol}^{-1}$) als die beiden konkurrierenden Reaktionen mit Wasser ($\Delta G^0 = 3 \text{ kJ mol}^{-1}$) oder HSO_4^- ($\Delta G^0 = -61 \text{ kJ mol}^{-1}$), was eine Erklärung der geringen Ausbeute an Terminationsprodukten sein könnte. Neben Termination durch Wasser und HSO_4^- ist vor allem bei den längerkettigen Perfluorcarbonsäuren ($\text{C}_6\text{-C}_8$) auch die Rekombination von perfluorierten Oxyradikalen unter Bildung von Peroxiden mit zwei perfluorierten Alkyresten denkbar. Diese reagieren möglicherweise nicht mehr mit $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Diese Peroxide verhalten sich in Gegenwart von UV-Licht vermutlich analog zu H_2O_2 und $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Die O-O-Bindung wird mit hoher Wahrscheinlichkeit durch UV-Licht mit $\lambda \leq 300 \text{ nm}$ homolytisch gespalten. Damit sind diese Produkte in UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ Systemen wahrscheinlich nicht stabil. Eine Pyrolyse bei erhöhten Temperaturen (ca. 80°C) ist auch denkbar. Die Bildung von perfluorierten Carbonsäuren führt zu

einer Erhöhung des Energieaufwandes, sofern im Aufbereitungsprozess eine Mineralisierung angestrebt wird.

4.2.4.5 Oxidativer Abbau von perfluorierten Sulfonsäuren

Perfluorierte Sulfonate werden weder durch $^{\circ}\text{OH}$ (siehe dazu Kapitel 3.1.2) noch durch SO_4^{\ominus} abgebaut, was in eigenen Versuchen anhand der Modells substanz Trifluormethansulfonsäure (TFMS) gezeigt wurde (Bild 4-29).

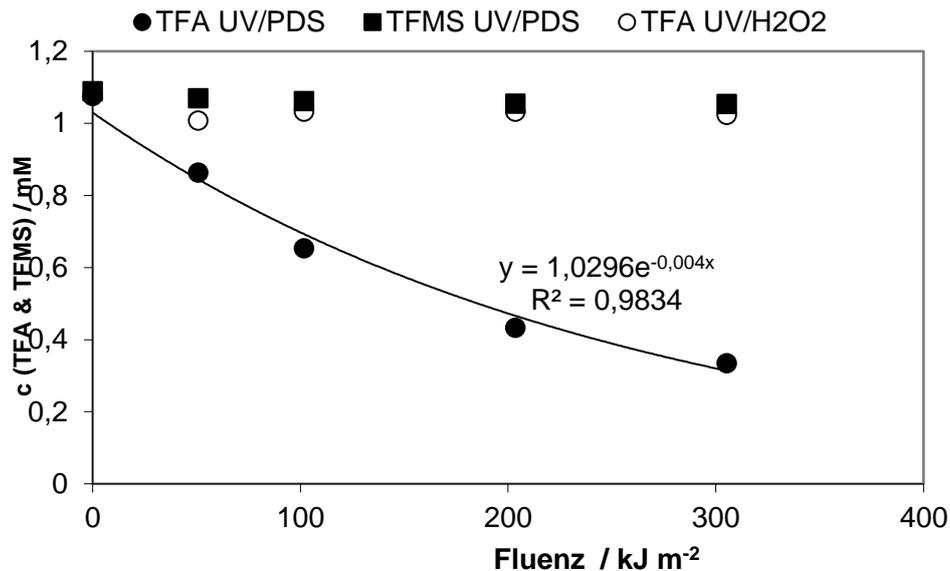
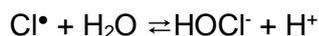
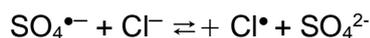


Bild 4-29: Abbau von Trifluoressigsäure (TFA) und Trifluormethansulfonsäure (TFMS) im UV- $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ und UV/ H_2O_2 System, Initial pH = 1,7-3, $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = c(\text{H}_2\text{O}_2) = 25 \text{ mM}$.

Wird bei den perfluorierten Carbonsäuren der Abbau durch Sulfatradikale durch einen Elektronentransfer an der Carboxylgruppe initiiert (Bild 4-28), ist diese Reaktion bei den analogen Sulfonaten aufgrund der deutlich höheren Elektronegativität anscheinend nicht möglich und daher deren Abbau durch SO_4^{\ominus} kaum zu erwarten.

4.2.4.6 Oxidativer Abbau von perfluorierten Carbonsäuren in Galvanikabwässern

Obwohl der Abbau von Perfluorcarbonsäuren in einer Abwassermatrix prinzipiell möglich ist, konnte PFOA im UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ Verfahren in der Galvanikabwassermatrix nicht abgebaut werden. Dies liegt wahrscheinlich an der Gegenwart von Chlorid (hier 357 mg/L). Sulfatradikale reagieren sehr schnell mit Chlorid Ionen ($k = 3.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, YU et al., 2004). Damit wird die Oxidationskraft der SO_4^{\ominus} überwiegend durch Chlorid aufgebraucht. Bei einem neutralen bis schwachsauren pH-Wert kommt es dabei zu folgendem Gleichgewicht (kinetische Konstanten und Gleichgewichtskonstanten sind in YU et al. (2004) zu finden):



Formel 4-2: Reaktion der Sulfatradikale mit Chlorid

Durch diese Reaktionen werden $\text{SO}_4^{\bullet-}$ weitgehend in $^\bullet\text{OH}$ umgesetzt. Da $^\bullet\text{OH}$ kaum mit perfluorierten Carbonsäuren reagieren, geht die Oxidationskraft für diese Reaktion verloren. Chlorid wird unter diesen Bedingungen nicht verbraucht und kann als Katalysator angesehen werden. Die oben beschriebene Reaktion erklärt das starke Absinken des pH-Wertes ($\text{pH} < 2$) in dem Galvanikabwasser nach einer Reaktionszeit von 180 min. Dies ist problematisch, da sich bei sauren pH-Werten die Gleichgewichte zum Cl^\bullet hin verschieben und damit die Möglichkeit eines anderen Reaktionsweges besteht, der zur Bildung von Chlorat, einem unerwünschtem Nebenprodukt, führt (Bild 4-30).

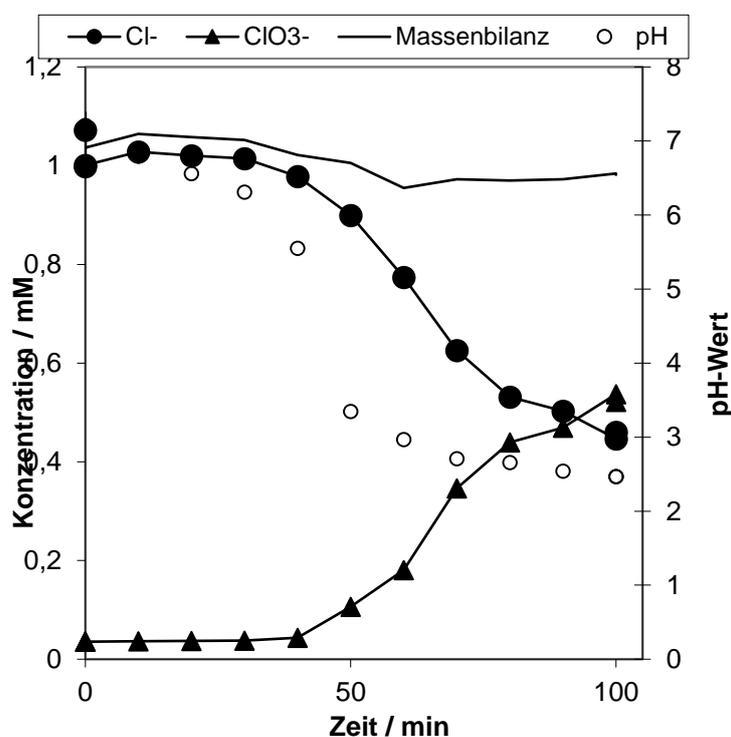


Bild 4-30: Reaktion von $\text{SO}_4^{\bullet-}$ mit Chlorid in Reinstwasser im $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ -System; $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 10 \text{ mM}$, $c(\text{Cl}^-) = 1 \text{ mM}$; Phosphatpuffer (10 mM);

4.2.5 Schlussfolgerung

Der in der Literatur vielfach erwähnte oxidative Weg perfluorierte Carbonsäuren *via* $\text{SO}_4^{\bullet-}$ abzubauen ist in der Praxis aus unserer Sicht nicht umsetzbar. Die indirekte Photooxidation durch $\text{SO}_4^{\bullet-}$ stellt zwar verglichen mit Abtrennverfahren wie Membranfiltration, Ionenaustausch oder Aktivkohlefiltration ein verfahrenstechnisch relativ einfaches Verfahren dar, allerdings ist ein enorm hoher Energieaufwand erforderlich.

So ergab die mittels fluenzbasierter Geschwindigkeitskonstanten und angewandter Energief-lussdichte durchgeführte Berechnung des Energiebedarfs für einen 50%-igen Abbau von TFA (als Modellsubstanz für perfluorierte Carbonsäuren) bei einer optischen Pfadlänge von 10 cm einen sehr hohen Wert von 47 kWh/m³ (Berechnungsgrundlagen sind in Katsoyiannis et al. (2011) zu finden). Es ist zu beachten, dass dieser Energieaufwand bei der Versuchsdurchführung unter idealen Bedingungen (Reinstwasser) ermittelt wurde und in der realen Abwassermatrix von noch deutlich höheren Energieaufwendungen bei reduzierter Wirksamkeit auszugehen ist. Hinsichtlich des zu erwartenden Chemikalieneinsatzes ist mit einem Verbrauch von 2,4 g/l S₂O₈²⁻ (12,5 mM) bei optimalen Bedingungen zu rechnen. Es wird klar ersichtlich, dass eine großtechnische Anwendung immense Betriebskosten nach sich ziehen würde.

Weiterhin führt in der realen Matrix des Galvanik-Abwassers die schnelle Reaktion der SO₄^{o-}-Radikale mit Chlorid im neutralen bis schwach sauren Bereich (pH 6) zu einem Abbau der Sulfatradikale und zur 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 SO₄^{o-} keine Alternative zu den konventionellen Aufbereitungsmethoden wie Aktivkohlefiltration, Ionenaustausch oder Membranfiltration dar.

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 Überwachungswerte (D-E-A Datenbank) zeigen Abwasserkonzentrationen bis zu 6 mg/l an den Einleitestellen. (Tabelle 4-8)

Frühere Forschungsvorhaben kamen bereits zu dem Schluss, dass (basierend auf Prognoseberechnungen, „für DTPA der Zielwertbereich in der Ruhr nur erreicht werden kann, wenn der Frachteintrag durch den Industriebetrieb Stora Enso Kabel erheblich reduziert wird“ (Pinnkamp et al 2008).

Tabelle 4-8 Konzentrationen an Komplexbildner an der Einleitestelle in verschiedenen Betrieben der Papierbranche in NRW (Mittelwerte der Überwachungsergebnisse in der NIKLAS Datenbank für 2007-2010)

Parameter	Betrieb Nr. in NIKLAS			
	574	817	467	253
	Konzentration (µg/l)			
NTA				
EDTA	870 ± 541	65 ± 19	250	26 ± 12
DTPA	4381 ± 3883		6325 ± 2661	

In Laborexperimenten wurde daher der Rückhalt der Komplexbildner aus Prozessabwasser der Papierfabrik Stora Enso Kabel und dem Gesamtablauf der Kläranlage mittels Nanofiltration untersucht.

4.3.1 Material und Methoden

4.3.1.1 Abwasser

Abwasser der Firma Stora Enso wurde am 16. August 2011 an der gesetzlich überwachten Einleitestelle und vom Rohabwasser nach der Fasertrennung genommen. Die Proben wurden bei 4°C bis zur Verwendung gelagert.

Ein Fließschema der Abwasserbehandlung ist in Bild 4-31 dargestellt. Ein Ausgleichsbecken nimmt das Prozessabwasser und die Wasserströme aus der Streichfarbenrückgewinnung auf. Nach einer Abtrennung der festen Bestandteile im Fasertrennbecken erfolgt eine anaerob Behandlung mit nachfolgender aerober Belebtschlammstufe (Tropfkörper und Belebtschlammbecken). Ein Teil des gereinigten Abwassers wird dem Prozess wieder zugeführt. Zur Entfärbung wird der Teilstrom über einen Sand-Kies-Filter geführt und mit Hypochlorit behandelt (persönliche Mitteilung).



Bild 4-32 Abwasser der Fasertrennung (links) und des Gesamtablaufs der Abwasserreinigung der Stora Enso Kabel

4.3.1.2 Nanofiltration

Beide Abwässer wurden in Nanofiltrationsexperimenten untersucht, die mit einer Hochdruckrührzelle durchgeführt wurden (Bild 4-33). Eine Flachmembran wurde auf dem Boden eines Stahlzylinders eingebaut (121 cm² aktive Membranfläche) und Permeat wurde unterhalb kontinuierlich abgeführt, während das Retentat in der Zelle verblieb. Die einzige Ausnahme stellten Retentatproben dar, die während des Versuches aus dem Retentatventil entnommen wurden. Die Durchmischung der Zelle wurde mit einem Magnetrührstab bei einer frei wählbaren Umdrehungsfrequenz realisiert. Der Druck wurde mit Hilfe einer Stickstoffgasflasche aufgebracht. Eine Temperierung der Zelle erfolgte über eine Temperierspirale, die an einen Thermostaten angeschlossen wurde. Die Versuche wurden bei einer konstanten Temperatur von 20°C durchgeführt.

Die Konditionierung der Membranen vor den Versuchen im Batch-Modus erfolgte durch Einlegen der Membranen in deionisiertes Wasser für 24 Stunden. Alle Flussmessungen der Filtrationsversuche im Batch-Modus erfolgten gravimetrisch, Proben zur Bestimmung der Rückhalte wurden über das Retentatventil genommen.

Die Versuche mit dem Kläranlagenablauf wurden ohne weitere Vorbehandlung bei 15 bar durchgeführt. Das Prozessabwasser wurde zunächst ultrafiltriert und dann bei 10 bar nanofiltriert (siehe Tabelle 4-9).

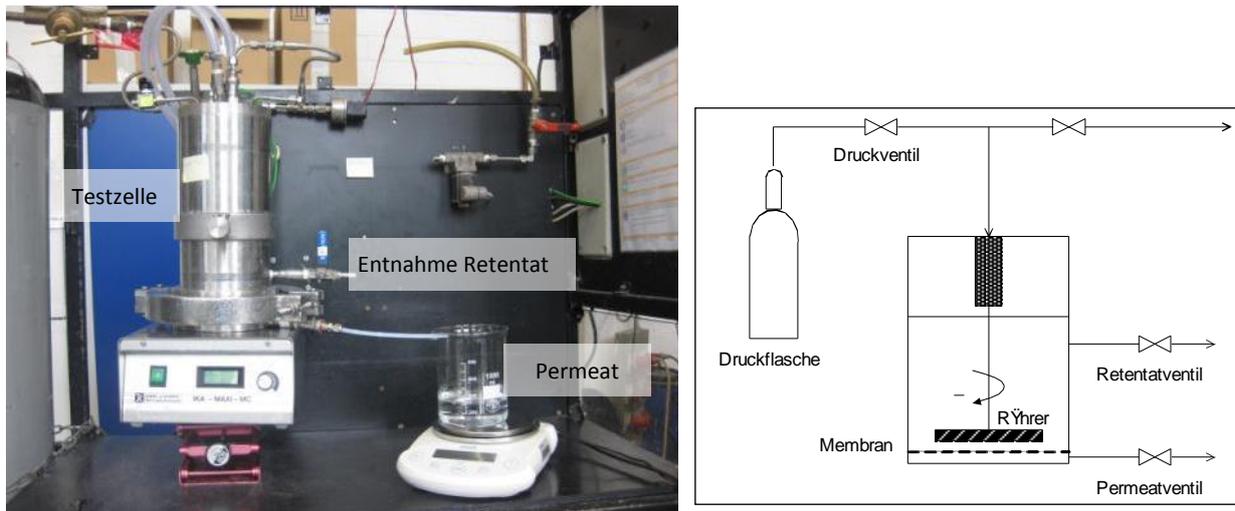


Bild 4-33 Ansicht Versuchsaufbau und schematische Darstellung zur Nanofiltration

Tabelle 4-9 Versuchsplan Nanofiltration von Abwasser der Stora Enso

Parameter	Gesamtablauf	Ablauf Fasertrennung
Vorbehandlung	Keine	Vorfiltration mit Membran Microdyn Nadir PM UM050 Material PESH MWCO 50 kDa Transmembrandruck 1 bar
Eingesetztes Volumen	1300 ml	1100 ml
Repliken	2	1
Membran	Dow NF270	Dow NF270
Transmembrandruck	15 bar	10 bar
Rührergeschwindigkeit	470 min ⁻¹ und 350 min ⁻¹	350 min ⁻¹
Temperierung	20°C	20°C
Beprobung	Permeat: 20%, 40%, 60%, 75% Ausbeute Retentat: 40%, 75% Ausbeute	Permeat: 20%, 40%, 60%, 70% Ausbeute Retentat: 40%, 75% Ausbeute
Berechnung Rückhalt	$R = 1 - \frac{c_p}{c_{f0}}$ mit c_p : Stoffkonzentration im Permeat zum Zeitpunkt der Probenahme c_{f0} : Ausgangsstoffkonzentration im Feed	

4.3.1.3 Analytik

In Abwasser, Retentat und Permeat wurde der DOC (nach NPOC-100_250) und die Komplexbildner EDTA, NTA und DTPA (nach DIN EN ISO 16588) bestimmt.

4.3.2 Ergebnisse

Die beprobten Abwasserströme wiesen einen hohen Gehalt an Komplexbildnern auf. Im Rohabwasser nach der Fasertrennung waren die analysierten Substanzen EDTA, NTA und DTPA in Konzentrationen deutlich über der Nachweisgrenze zu finden (vgl. Tabelle 4-10). Im Prozessabwasser fanden sich die Substanzen in Konzentrationen von 5 mg/L (EDTA), 1 mg/l (NTA) und 4,9 mg/l (DTPA). Es ist zu bemerken, dass offenbar bereits mit einem Ultrafiltrationsschritt ein Teil der Substanzen mit zurückgehalten wurde. Die Konzentrationen der Einzelsubstanzen im UF Permeat lagen jeweils ca. 40% niedriger.

Die Konzentrationen an der Einleitestelle (Ablauf Kläranlage) betragen im Mittel 0,35 mg/L EDTA und 2-3 mg/L DTPA, waren also 90% bzw. gut 50% niedriger als die Rohabwasserwerte. Die Werte für NTA betragen mit 0,002 mg/l sogar weniger als 1% der Rohabwasserkonzentration. Gesicherte Aussagen über den Abbaugrad der Substanzen in der biologischen Behandlung sind wegen der Art der Probenahme (Stichprobe) nur mit Vorbehalt zu treffen (und waren auch nicht Gegenstand der Untersuchungen).

Tabelle 4-10 Gehalte an DOC und Komplexbildnern in am 16.08.2011 beprobten Abwässern der Stora Enso

Beschreibung	DOC [mg/L]	EDTA [mg/L]	NTA [mg/L]	DTPA [mg/L]
Ablauf Fasertrennung, 0,45µ filtriert	473	5	1	4,9
Ablauf Fasertrennung UF Permeat; (Versuch III)	339	3	0,64	2,9
Ablauf Kläranlage (Versuch I)	47	0,4	0,002	3
Ablauf Kläranlage (Versuch II)	47	0,3	0,002	2,2

Die Experimente zur Nanofiltration führten zu einer weitestgehenden Entfernung der Komplexbildner aus dem Abwasserstrom. Die Rückhalte für EDTA und DTPA lagen deutlich über 99%, so dass nach Abschluss der Filtration (75% Ausbeute) Endkonzentration von 1 µg/l EDTA bzw. 2 µg/l DTPA im Permeat erreicht wurde. 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 (s. Bild 4-34)

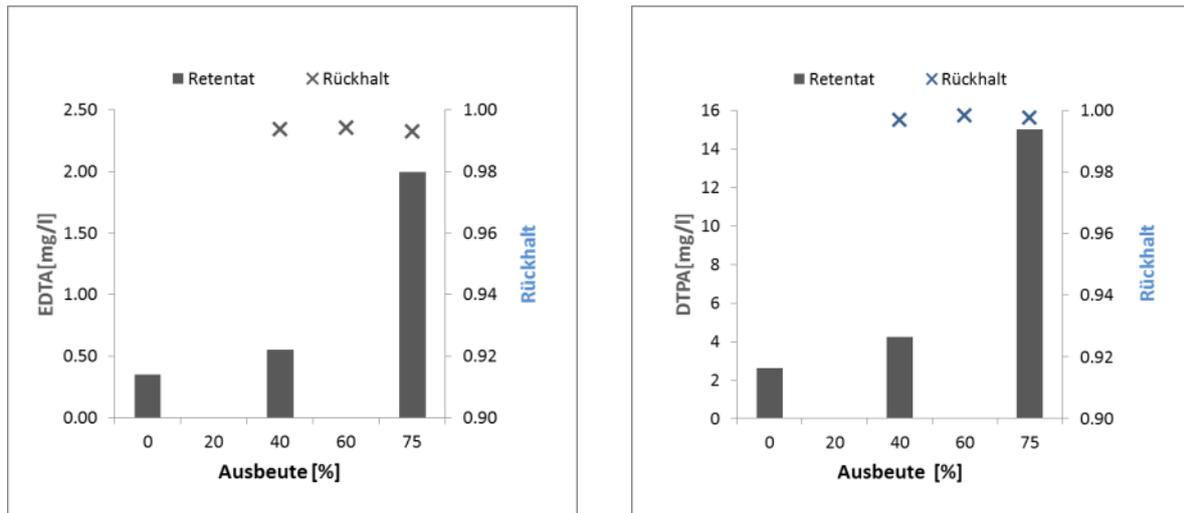


Bild 4-34 Konzentration und Rückhalt von EDTA (links) und DTPA (rechts) während der Nanofiltration in Abhängigkeit von der Ausbeute (filtriertes Volumen: eingesetztes Feedvolumen); Mittelwerte aus 2 Versuchen

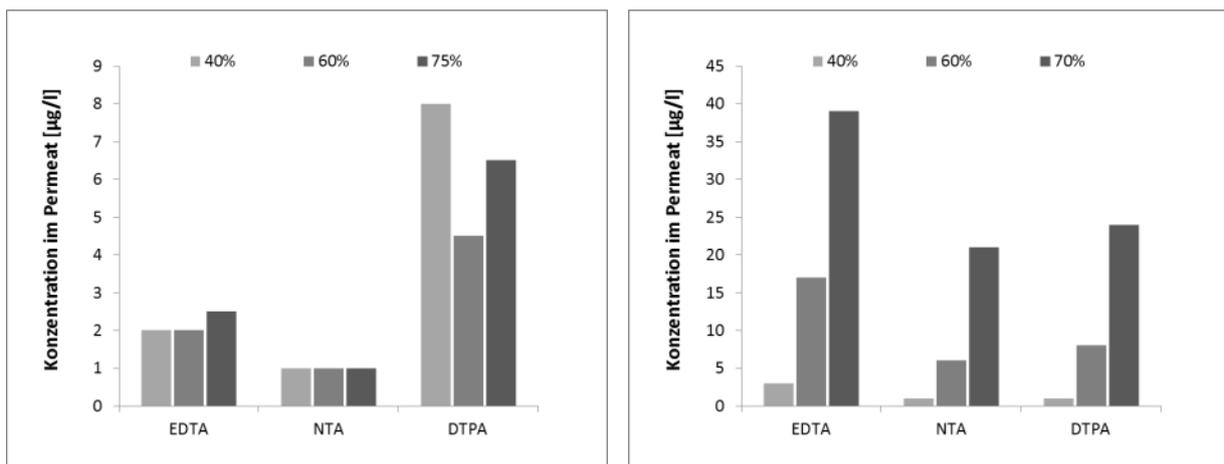


Bild 4-35 Permeatkonzentration der Komplexbildner bei verschiedenen Ausbeuten; links: Kläranlagenablauf; Mittelwerte aus 2 Versuchen, (NTA Konzentrationen < 1 µg/l), rechts: Prozessabwasser, Ablauf Fasertrennung

Für das Prozessabwasser waren mit 98% bis über 99% ebenfalls sehr gute Rückhalte zu verzeichnen (Bild 4-36), die zu Permeatkonzentrationen von 40 µg/l EDTA und 25 µg/l DTPA führten (Bild 4-35). Lediglich für NTA, das mit einem Molekulargewicht von 191 g/mol im Bereich der Trenngrenze der Membran liegt, war bei 70% Ausbeute ein geringfügig verringerter Rückhalt (knapp 97%) zu messen.

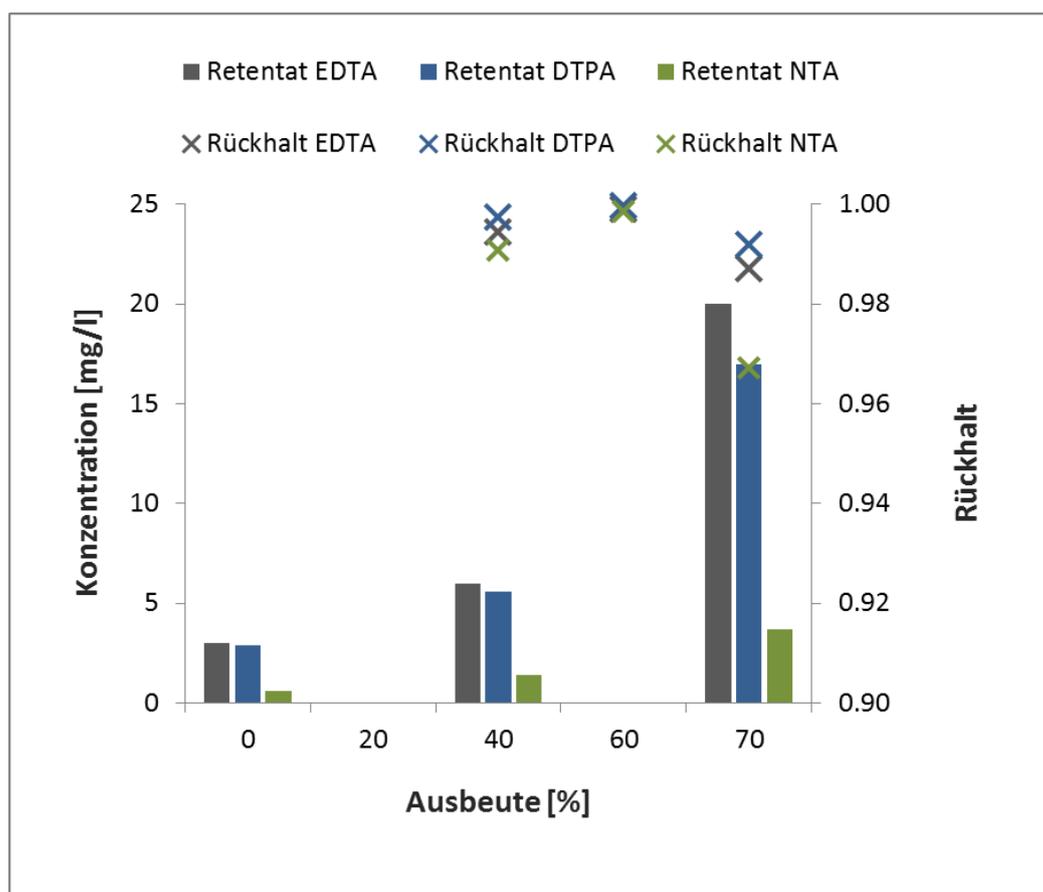


Bild 4-36 Konzentration und Rückhalt von EDTA, DTPA und NTA im Prozessabwasserstrom (Ablauf Faserreinigung)

4.3.3 Ausblick

Die Versuche zeigten, dass mit Entfernungsraten von > 99% ein weitgehender Rückhalt der Komplexbildner EDTA und DTPA aus dem Prozessabwasser bzw. dem Kläranlagenablauf erreicht werden kann.

Das Permeat ist farblos und wäre damit ohne weitere Behandlungsschritte im Papierherstellungsprozess einsetzbar.

Für die Behandlung des Retentats sind verschiedene Verfahren, wie sie in Kapitel 3.1 beschrieben wurden, denkbar. Möglichkeiten zur Behandlung des Konzentrats in der Biologie wären zu prüfen, wobei sich hohe Komplexbildnerkonzentration als vorteilhaft für die gezielte Förderung spezialisierter Mikroorganismen erweisen könnte, wie es im BIORED Projekt erprobt wurde (vgl. Kapitel 3.1.1).

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 (vgl. Kapitel 3.1.1).

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 (Pinnekamp und Grömping, 2009). Nachteilig für die Effizienz einer Ozonierung könnten sich allerdings die erhöhten TOC-Werte auswirken.

5 Visualisierung von Einleiterinformation in einem Geoinformationssystem (AP 5)

Im Arbeitspaket 5 wurden die in den anderen Arbeitspaketen gesammelten Informationen zu Betrieben und ihren Einleitungen in einem WebGIS visualisiert und für Auswerteroutinen aufbereitet.

Der Wupperverband betreibt ein WebGIS, das für wasserwirtschaftliche Fragestellungen konzipiert wurde und den Namen FlussGebietsGeoinformationssystem (FluGGS) trägt. Beim FluGGS handelt es sich um ein internetbasiertes wasserwirtschaftliches Fachinformationssystem, das die Prozesse des Flussgebietsmanagements unterstützt. Das FluGGS stellt Geodaten als Geodienste zur Verfügung. FluGGS hat darüber hinaus einige GIS-Funktionalitäten anzubieten, was die Anwendung von vielen anderen abgrenzt und die Arbeit und den Umgang mit Daten vereinfacht bzw. veredelt. Das FluGGS stellt die o.g. Geodaten und Geodienste Nutzergruppen bezogen dar.

Im FluGGS wurde eine neue Anwendung erstellt, die die Ergebnisse des MIKROIND Projektes zusammen mit anderen Basisdaten darstellt. Diese neue Anwendung 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.

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

Direkteinleitungsbetriebe (NRW)

Dieser Dienst enthält alle direkteinleitenden Betriebe in NRW. Die Layer des Dienstes spiegeln unterschiedliche Branchen wider, die einzeln ein- und ausgeblendet werden können. Hierdurch wird eine differenzierte Betrachtung ermöglicht. Bild 5-1 stellt eine Übersicht aller direkteinleitenden Betriebe in NRW dar. Die Betriebspunkte werden ab dem Maßstab 1:35.000 mit einer Beschriftung versehen, die den Betriebsnamen und die Betriebsnummer enthält. Für die einzelnen Betriebe können im FluGGS durch eine Attributabfrage zusätzliche

Informationen aufgerufen werden, wie beispielsweise Name, Adresse und Internetseite, des Betriebes.

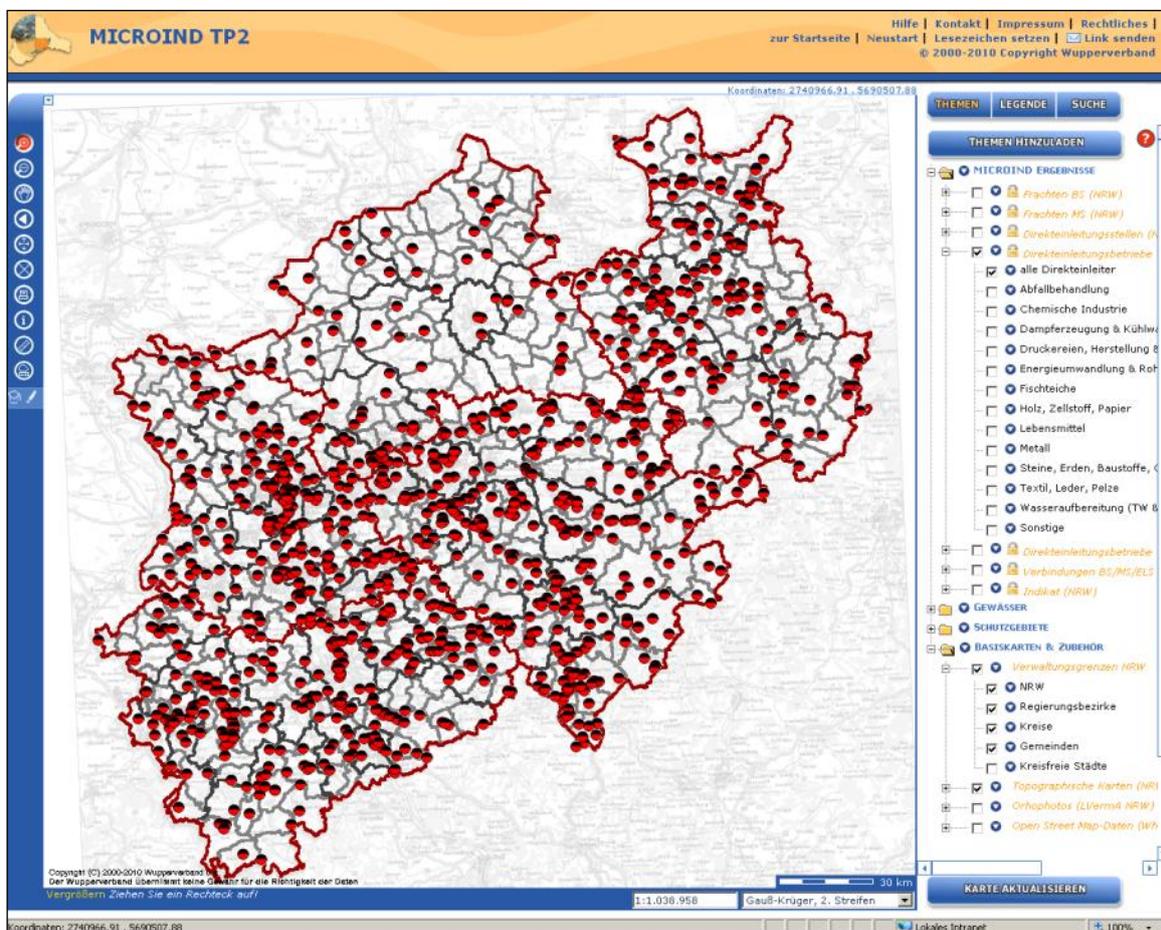


Bild 5-1 Direkteinleitungsbetriebe in NRW

Direkteinleitungsstellen (NRW)

Die Direkteinleitungsstellen werden durch einen weiteren Kartendienst zur Verfügung gestellt. Der Dienst enthält alle Direkteinleitungsstellen aus kommunalen Quellen (KOM), von Abwasserzweckverbänden (AZV), aus industriellen Quellen (IGL) und aus Abfallanlagen (AFA). Diese Daten sind in Layern gruppiert und können einzeln zu- und abgeschaltet werden. Direkteinleitungsstellen aus industriellen Quellen enthalten eine Betriebsnummer, die ab Maßstab 1:35.000 angezeigt wird. Alle Layer verfügen über ein Kontextmenü, das die Möglichkeit zu einer Feature-Abfrage enthält und so ein Einblick in die Attributtabelle der Daten ermöglicht.

Frachten MS (NRW) / Frachten BS (NRW)

Messereignisse aus 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 5-2 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 5-2 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.

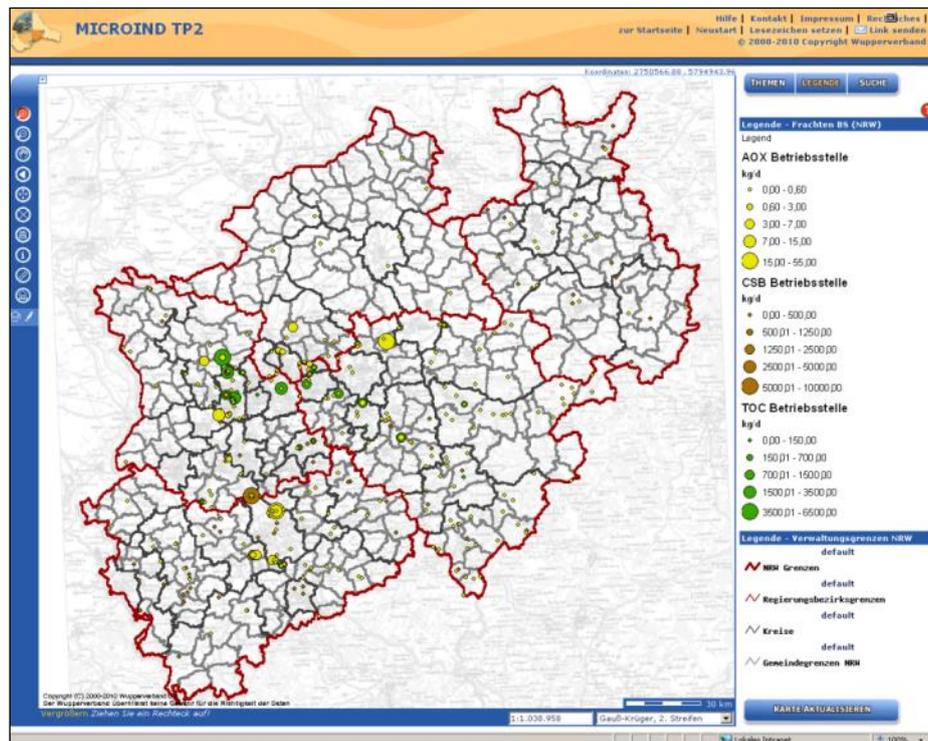


Bild 5-2 Messergebnisse (AOX, CSB und TOC) auf der Betriebsstelle dargestellt

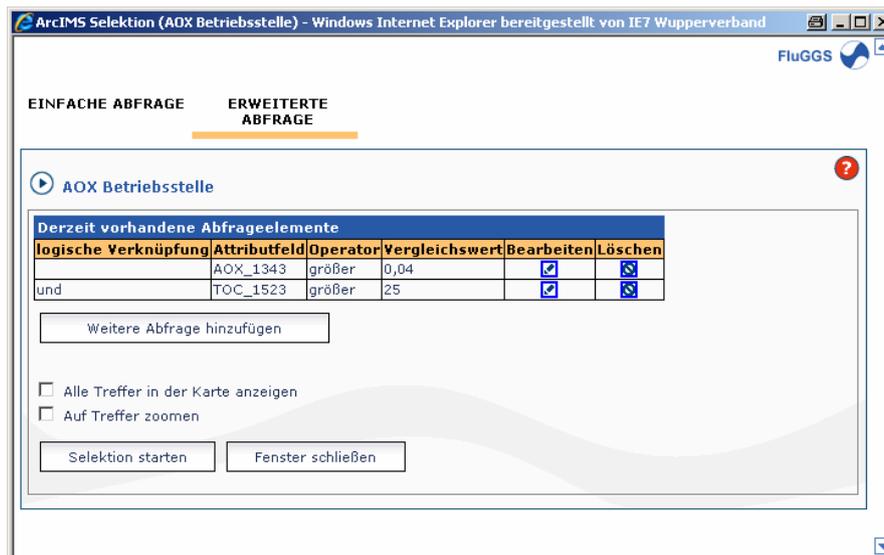


Bild 5-3: Abfragedialog für komplexe Abfragen im Dienst „Frachten BS (NRW)“

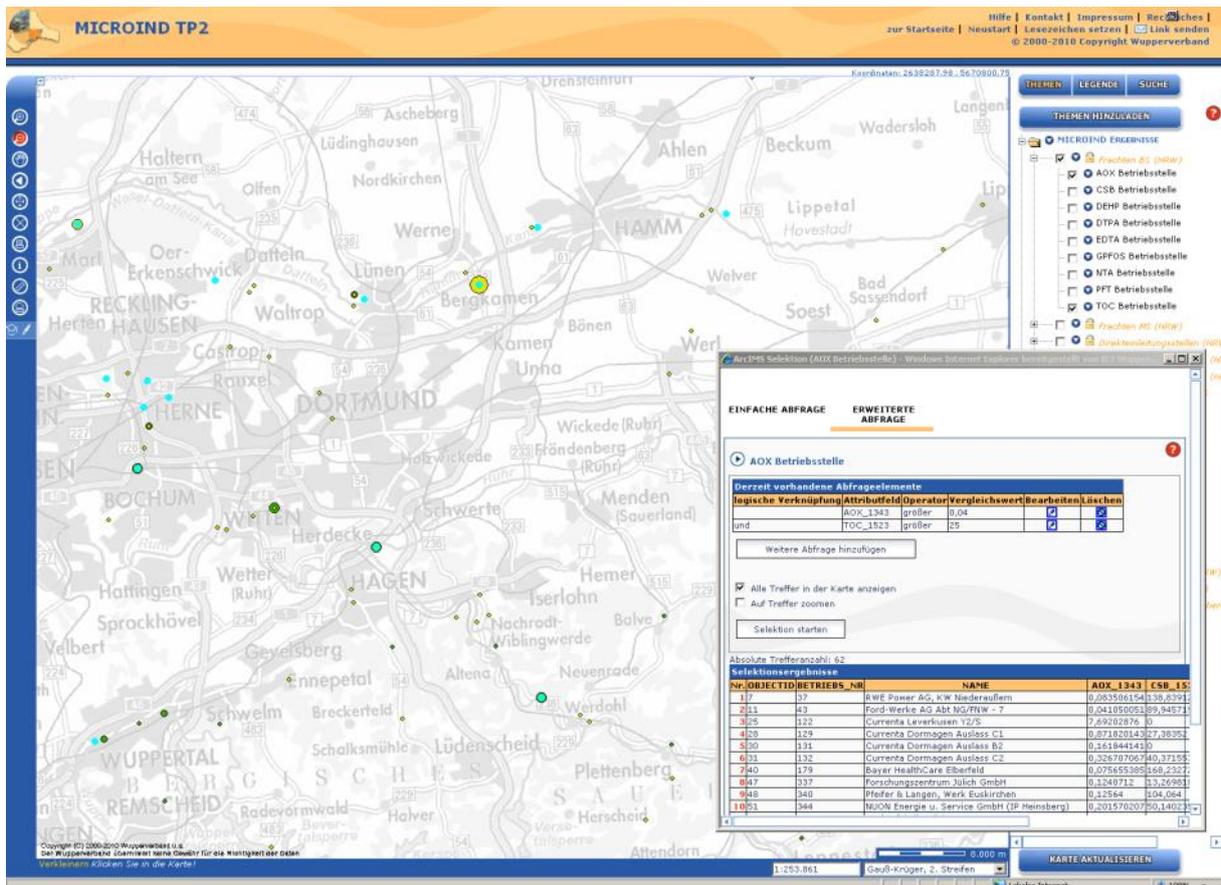


Bild 5-4: Ergebnis der Abfrage aus Bild 2-29

Verbindungen BS/MS/ELS

Die vorhandenen Daten können mit Hilfe der Betriebsnummer einander zugeordnet werden. Eine bessere Visualisierung der Einleitungskette wird erreicht indem die Abhängigkeiten des

Datenmodells dargestellt werden. Bild 5-5 zeigt einen Ausschnitt aus dem Datenmodell mit den Tabellen Betriebsstellen, Messstellen und Einleitungsstellen. Hierbei kann jede Betriebsstelle über mehrere Einleitungsstellen verfügen, die wiederum mit mehreren Messstellen verbunden sein können.

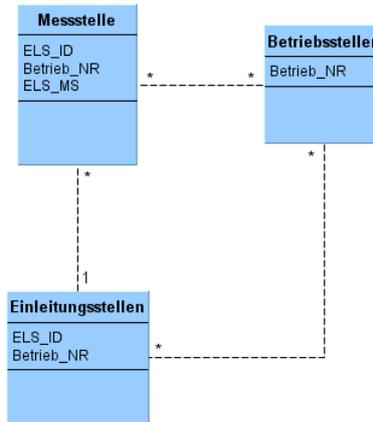


Bild 5-5 Abhängigkeiten im Datenmodell

Diese Informationen des Datenmodells wurden ausgewertet und in einem Kartendienst als Pfeile visualisiert. Der Kartendienst enthält den Layer „Betrieb->ELS“ die jedem Betrieb die Einleitungsstellen zuordnen, den Layer „Betrieb->MS“, die jedem Betrieb die Messstellen zuordnen und den Layer „MS->ELS“ die jeder Messstelle die Einleitungsstelle zuordnen. Die Layer können unterschiedlich sichtbar geschaltet werden. Bild 5-6 zeigt die Zuordnung der Betriebe zu den Einleitungsstellen (links) und die Zuordnung der Betriebe zu den Messstellen und die Zuordnung der Messstellen zu den Einleitungsstellen dar (rechts).

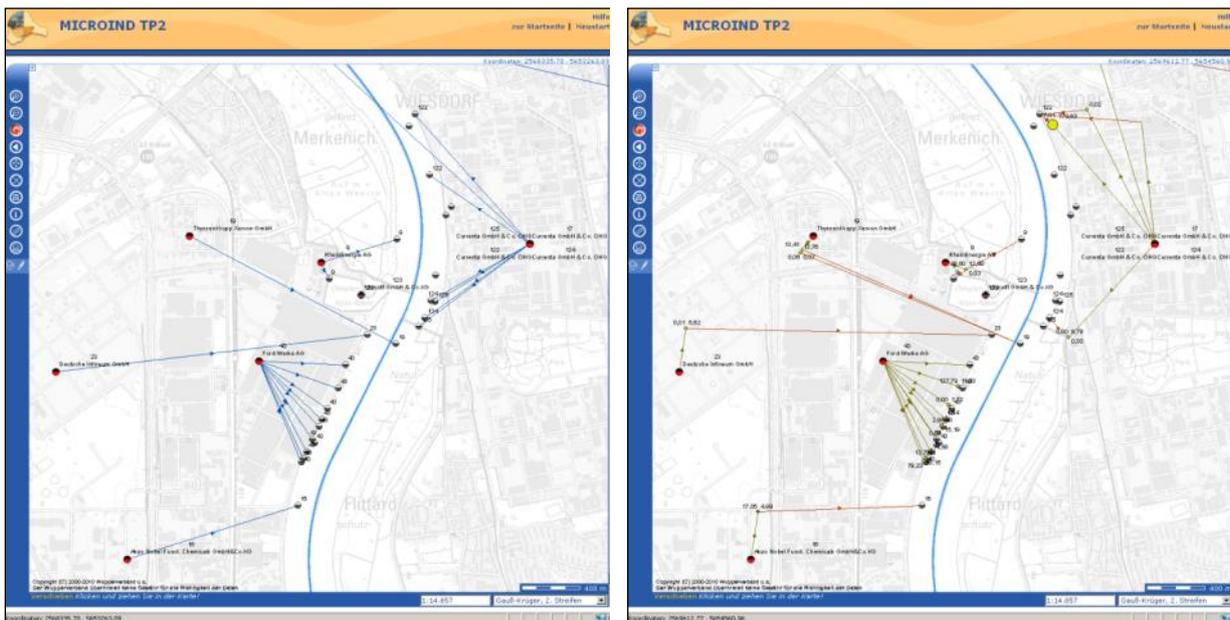


Bild 5-6 Visualisierung der Zuordnung Betrieb zu Einleitungsstellen (links) bzw. zu Messstellen und Messstellen zu Einleitungsstellen

Frachten (NRW)

Dieser Dienst enthält Themen, die Substanzmittelwerte an den Betriebstellen der Direktleitenden Betriebe anzeigen. Zusätzlich sind Themen enthalten, die einen Überblick der Messwerte der letzten Jahre bietet (soweit vorhanden). Diese Messwerte sind als Balkendiagramm relativ zum Mittelwert der letzten Jahre dargestellt. Das heißt, dass die Größe der Balken zwischen den Betriebsstellen nicht vergleichbar ist, da jeweils andere Mittelwerte vorherrschen, die Länge der Balken innerhalb eines Diagramms aber die exakte Größenverteilung darstellen. Bild 5-7 zeigt eine beispielhafte Darstellung für den Wert AOX.

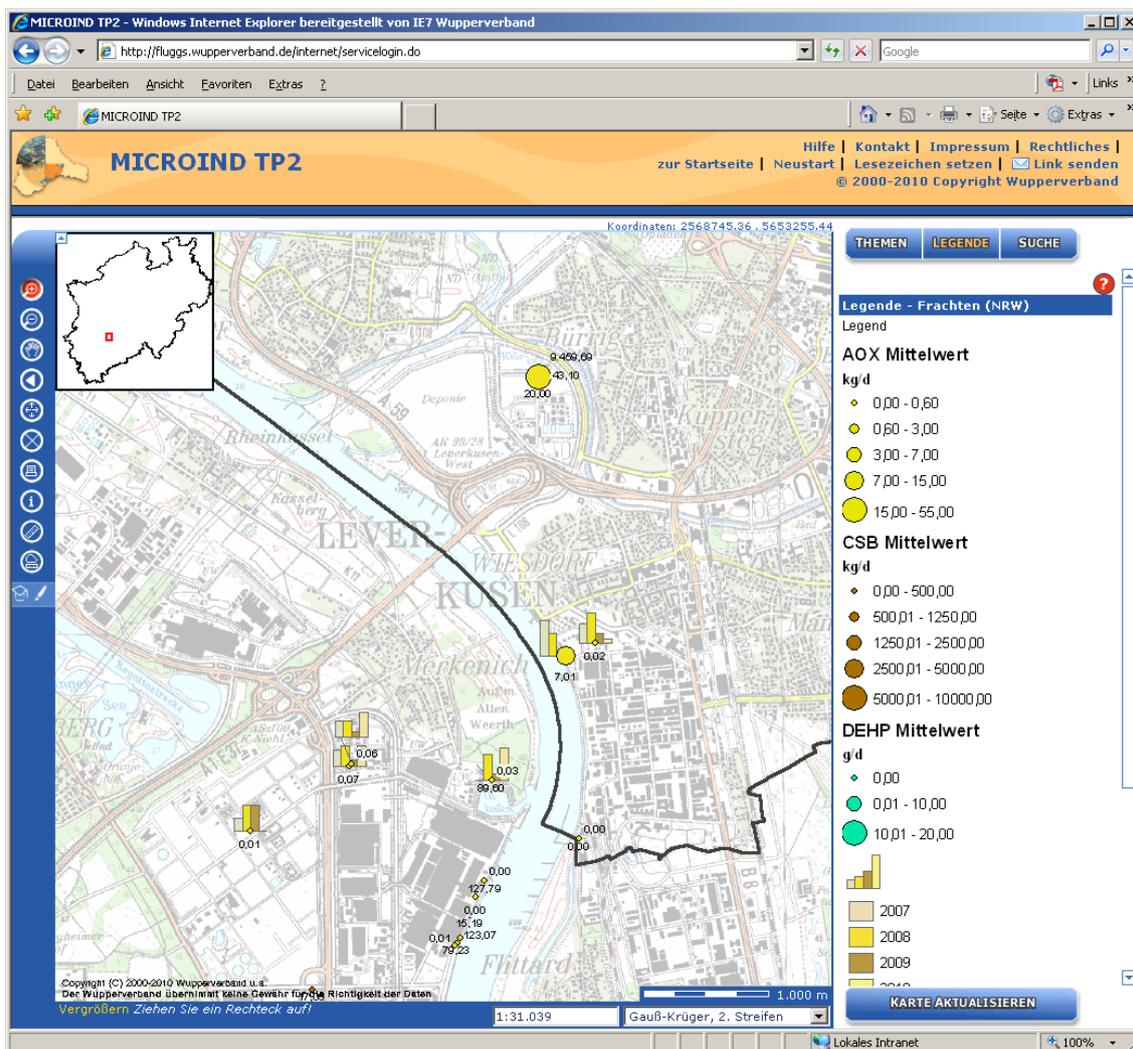


Bild 5-7 Kombinierte Suche der Indirekteinleiter nach Summenparametern oder Substanzen

Indirekteinleitungskataster (NRW)

Die Indirekteinleitungsstellen werden ebenfalls durch einen weiteren Kartendienst zur Verfügung gestellt. Innerhalb des Dienstes sind die Indirekteinleitungsbetriebe in Themen kategorisiert, die sich an die Anhänge der Abwasserverordnung (AbwV) orientieren. Hierdurch ist es möglich, gezielt einzelne Branchen anzuzeigen. Die einzelnen Betriebspunkte können vom

Benutzer durch Anklicken abgefragt werden. Nähere Informationen, wie Name und Anschrift des indirekt einleitenden Betriebes werden so sichtbar. Erweiterte Informationen wie eine kurze Beschreibung, die Angabe ob es sich um einen Chargen- oder Dauerbetrieb handelt und der Übergabestellen-ID sind ebenfalls ersichtlich.

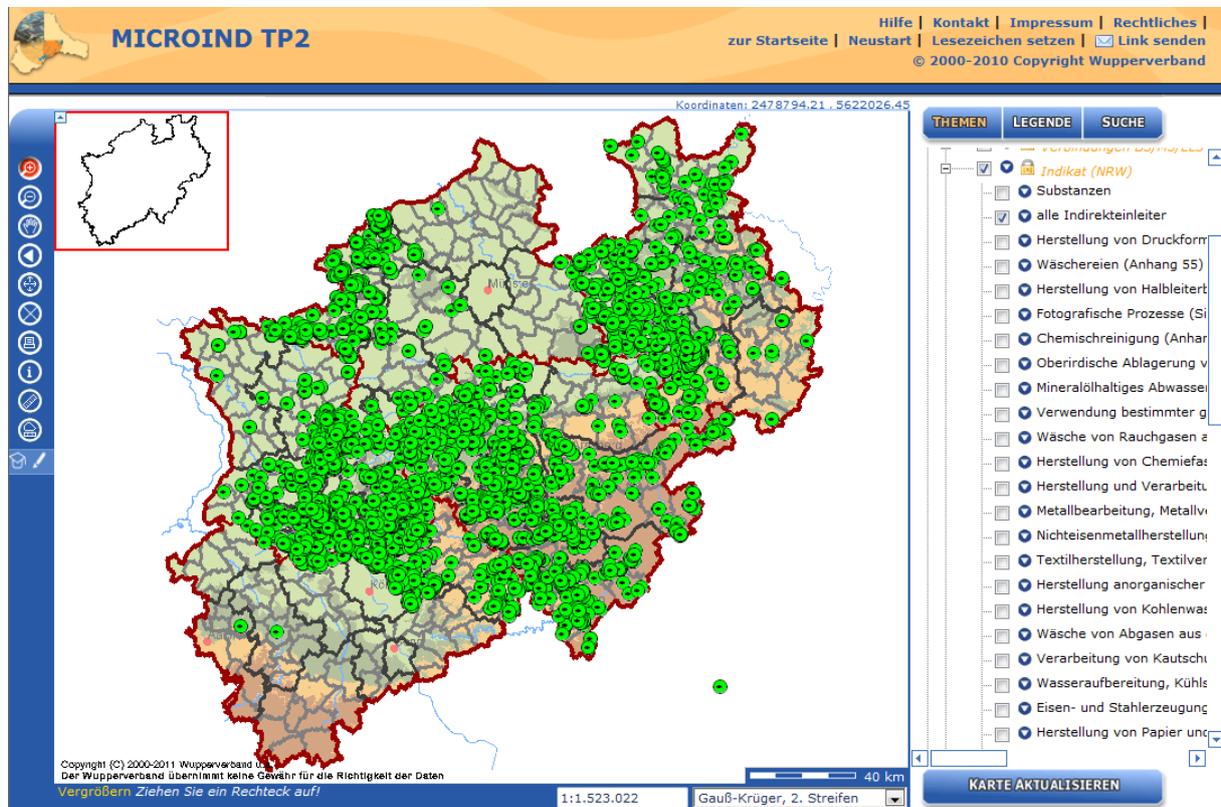


Bild 5-8 Visualisierung der indirekt einleitenden Betriebe nach Branchen der AbwV

Die Indirekteinleiter sind ähnlich attributiv abfragbar, wie die die Direkteinleiter. Zusätzlich wurde eine Auflistung der CAS-Nummern in die Attributtabelle mit aufgenommen um so eine Auswahl darüber zu ermöglichen. In Bild Bild 5-9 ist diese Möglichkeit dargestellt, um alle Indirekteinleiter hervorzuheben, die mit diesen CAS- Nummern verknüpft sind.

ArcIMS Selektion (alle Indirekteinleiter) - Windows Internet Explorer provided by Wuppervverband

EINFACHE ABFRAGE **ERWEITERTE ABFRAGE**

▶ alle Indirekteinleiter

Suche in Feld: CAS_INHALTE
 mit Operator: enthält
 nach: 52-51-7

Beispieldaten abrufen

Abfrage verknüpfen

Alle Treffer in der Karte anzeigen
 Auf Treffer zoomen

Selektion starten

Absolute Trefferanzahl: 13

Selektionsergebnisse

Nr.	OBJECTID	BET_ID	UES_ID	X	Y	RECHTSWERT	HOCHWERT	name1	nar
1	1014	153INKA_BR1	158INKA_BR1	2559429	5670365	3349625	5672221	Hakle-Kimberly Deutschland GmbH	Werk Reisho
2	1029	154INKA_BR1	159INKA_BR1	2559695	5670158	3349882	5672003	Stora Enso Reisholz GmbH & Co. KG	
3	1065	155INKA_BR1	160INKA_BR1	2551494	5675331	3341897	5677508	Papierfabrik Hermes GmbH & Cie. KG	
4	1075	156INKA_BR1	161INKA_BR1	2554643	5674835	3345024	5676883	Julius Schulte Söhne GmbH & Co.	
5	1904	160005528INKA_KR316	215INKA_KR316	2572132	5659224			Gierlichs GmbH & Co. KG	Wellpappenv
6	1964	226INKA_BR9	219INKA_BR9	2628051	5698474	3419341	5697505	Tönnemann + Vogel GmbH & Co. KG	Papierfabrik
7	2365	221INKA_BR1	248INKA_BR1	2525627	5684619	3316422	5687848	Newark Viersen GmbH	
8	2405	223INKA_BR1	250INKA_BR1	2528576	5680725	3319210	5683835	Stone Europa Carton AG	
9	2773	274INKA_BR9	278INKA_BR9	2645147	5661711	3434920	5660080	Gebrüder Grünwald GmbH & Co. KG	Zellulose- u.
10	2998	296INKA_BR9	295INKA_BR9	2628958	5650971	3418310	5650010	Flexipack Wunderlich GmbH & Co. KG	
11	3550	660026086INKA_KR966	336INKA_KR966	2628900	5650962	3418251	5650003	Flexipack International Wunderlich	

vorherige Treffer

Fenster schließen

Bild 5-9 **Kombinierte Suche der Indirekteinleiter nach CAS-Nummern**

6 Zusammenfassung und Fazit

6.1 Identifizierung relevanter Betriebe

Zur Identifikation relevanter Branchen und Betriebe in NRW wurde wie beschrieben unterschiedliche Ansätze und Datenquellen genutzt, die Ergebnisse daraus bewertet und miteinander verglichen. Ausgehend von der Erstellung einer Branchenstruktur wurden soweit möglich Spurenstoffemissionen ermittelt und auf Basis der vorhandenen Daten eine Gliederung und Priorisierung der Branchen entsprechend ihrer Relevanz vorgenommen.

Die Auswertung unterschiedlicher Statistiken, Datenbanken, überlassener Daten und Literatur führt zu der in Tabelle 6-1 aufgeführten Zusammenfassung relevanter Branchen in NRW. Die Bewertung erfolgte anhand der Kriterien Anzahl Betriebe, Abwasservolumen, emittierte Schmutzfracht und Spurenstoffemissionen.

Tabelle 6-1 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 ^{a)}	Abwassermenge ^{b)}	Fracht ^{c)*}		Spurenstoffe ^{c)**}	
				CSB	AOX	EDTA	PFT (PFOS, PFOA)
Chemie	26/6	+++	+++++	+++++	+++++	++++	++++
Papier	14/6	++	++	+++	+	+++++	+
Metall	14/5	+++++	+++	++	+	X	X bzw.(+++) ^d
Lebensmittel	10/5	+++	+++	++	+	+	+
Textil	8/5	++	+	+	+	+	+++ bzw. (+) ^d

Bei den gewählten Kriterien (Anzahl an Betrieben, Abwasservolumen, Schmutzfracht und Spurenstoffemissionen) liegt die Chemische Industrie jeweils weit vorne. Wegen der enormen Bandbreite der Prozesse und Syntheschritte sowie dem teilweisen Batchbetrieb (z.B. Pharmaindustrie) wurde auf eine detaillierte, stoffflussbezogene Analyse des Vermeidungs- und Verminderungspotentials dieses Industriezweigs verzichtet. Alternativ wurde für Abwasser dieser Branche ein Verfahrensscreening durchgeführt, um Behandlungsoptionen zu identifizieren.

Als zweite relevante Branche ist die Papier- bzw. Zellstoffindustrie zu nennen, die als größter Direkteinleiter für EDTA und DTPA und bezüglich der CSB-Fracht als drittgrößte Branche identifiziert werden konnte. Die Bedeutung der Papierbranche im Hinblick auf die Produktionsabwassermenge wurde durch die Auswertung der Angaben der Wasserverbände über ihre Indirekteinleiter bestätigt. Im Gebiet des Ruhrverbandes war die Papierbranche die drittgrößte Branche. Die Metallbranche stellt zahlenmäßig eine bedeutsame Branche dar. In den ausgewerteten Daten von Ruhrverband und Wupperverband) wurde sie im Hinblick auf Anzahl der Betriebe und Einleitungswassermenge als einer der größten Indirekteinleiter identifiziert.

Gerade bei den Indirekteinleitern war für die Charakterisierung des Abwassers hinsichtlich organischer Spurenstoffe (Einzelstoffe) die Datenlage unzureichend, da diese Abwasserparameter nicht veranlagungsrelevant sind.

Der Ansatz einer systematischen Klassifizierung (teilweise anhand von Ersatzannahmen oder mehr oder weniger groben Annahmen) sollte nicht als „Generalverdächtigung“ aller Betriebe einer Branche interpretiert werden. Kenntnisse über das Produktions- und Abwasservolumen sind aber eine wichtige Information, um Emissionspotenziale abzuschätzen und zu bewerten, wie es in diesem Projekt mit dem Konzept der Stoffflussanalyse (Kapitel 3.2) demonstriert wurde.

6.2 Identifizierung relevanter Industriechemikalien

Gewässermonitoring und Trinkwasserüberwachung haben sich in den vergangenen Jahrzehnten in NRW als gängiges und wirkungsvolles Werkzeuge zum Nachweis von Spurenstoffen etabliert. Neben den gesetzlich zu überwachenden Substanzen, werden in Screeninguntersuchungen auch immer wieder „unbekannte“ Stoffe detektiert 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).

Die derzeitige Regelüberwachung von Direkteinleitern beschränkt sich in Hinblick auf die Spurenstoffe auf das begrenzte Spektrum, welches in den branchenspezifischen Anhängen der Abwasserverordnung festgelegt ist. Dort wo substanzspezifische Messungen fehlen, sind der Rest-CSB bzw. TOC des eingeleiteten Abwassers zusammen mit dem AOX Parameter, welche organische Spurenstoffe summarisch mit abbilden. Im Hinblick auf organische Spurenstoffe spiegeln die D-E-A-Datenbanken (bestimmungsgemäß) daher eher den Stand der Überwachung wider, als die tatsächlichen Emissionsverhältnisse.

Ohne eine umfassende Überwachung auch der Spurenstoffe in Abwassereinleitungen werden sich die Datenlücken nicht schließen lassen. Für die Ermittlung von EDTA- und PFT-

Einleiten wurden in den vergangenen Jahren erfolgreich gezielte Messkampagnen durchgeführt und in der Folge Minderungsmaßnahmen in den Betrieben erarbeitet (MKULNV, 2010, EKRR 2012).

Ein derartiges Vorgehen ist sicherlich nicht für jede Industriechemikalie umsetzbar. Die Screeninguntersuchungen an den Gewässern NRW zeigen jedoch, dass einige Substanzen immer wieder in erhöhten Konzentrationen auftreten. Wenn diese 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 Emittentens und spezifische betriebsinterne Maßnahmen zu erwägen.

Ein alternativer Ansatz besteht in der Stoffflussanalyse (s. Kapitel 6.3 und 3.2), die die eingesetzten Substanzen in Industriebetrieben über ihre Verwendung bis zur Einleitung mit dem Abwasser bilanziert. Für diesen Untersuchungsansatz eignen sich besonders Prozesse, für die innerhalb einer Branche vergleichbare Verfahren angewendet werden. Weniger geeignet ist die Stoffflussanalyse bei Produktionen, mit wechselnden Chargen (z.B. Pharmaproduktion) oder mit wechselnden Eingangsstoffen (z.B. Abfallbehandlung).

Genauere Kenntnis über den Einsatz und den Verbleib von Industriechemikalien dürfte sich im Rahmen der REACH-Implementierung ergeben. Diese Erkenntnisse sollten in die abwasserrechtliche Genehmigungspraxis einfließen.

Wie die Analyse der Papierbranche ergab, sind neben den funktionellen Additiven und Prozesschemikalien auch Substanzen aus den verwendeten Ausgangsmaterialien (Holz, Altpapier) von Bedeutung. Dadurch tauchen vermutlich Stoffe wie BPA, TMDD, PFOA und PFOS sowie Photoinitiatoren im Abwasser auf.

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 die Verwendung von Chemikalien betreffend zur Erstellung eines solchen Systems
- ergänzende (Selbst)Überwachung für organische Spurenstoffe zur Stärkung der Betreiberpflicht zur Kenntnis über eingesetzte Stoffe und Stoffgruppen
- Einrichtung zusätzlicher Messstellen im Gewässer.

6.3 Handlungsoptionen im Betrieb

Die Zielrichtung des Projekts war es, ausgehend von einer breit angelegten Recherche nach Einsatzstoffen relevante Gruppen von Industriechemikalien zu identifizieren und Minderungsmaßnahmen vorzuschlagen und deren Auswirkungen zu bewerten.

Die Anzahl Untersuchungen technischer Maßnahmen in realer Industrieabwassermatrix im Hinblick auf die Entfernung von Spurenstoffen sind begrenzt. Sehr gute substanzbezogene Studien sind im Bereich der Entfernung perfluorierter Tenside durchgeführt worden (Albers, 2011; Fath 2011) und dem Einsatz der Ozonung in der Papierindustrie (Kaindl, 2009), dort allerdings primär mit dem Ziel, die weitere biologische Abbaubarkeit des Abwassers zu erhöhen und somit die Einleitewerte trotz Kapazitätserhöhung einhalten zu können.

Für die Papierbranche wurden Biozide und Komplexbildner als spurenstoffrelevant erkannt, da diese Gruppen besonders viele wassergefährdende Stoffe enthalten und im Papierherstellungsprozess zum Großteil ins Abwasser gelangen.

Zur tatsächlichen Abschätzung von Emissionspotenzialen anhand des Katalogs von in der Papierindustrie eingesetzten Industriechemikalien kann im Anschluss an die Aufstellung von (betriebs-)spezifischen Prozesskette eine genaue Stoffflussanalyse für jede einzelne Industriechemikalie dienen. Alternativ kann man sich auch auf die bereits bekannten und untersuchten spurenstoffrelevanten Industriechemikalien (Stoffansatz) beschränken.

Die Abschätzung von Emissionspotenzialen einzelner Stoffe anhand von Literatur und Stoffstromanalysen aus Fallstudien sowie das Emissionsminderungspotenzial von entsprechenden Vermeidungs- oder Ersatzmöglichkeiten wurden in Kapitel 3.2 vorgestellt.

Mit Fokus auf die in AP 2 ausgewählten Einzelstoffe (PFT, Bisphenol A) bzw. Stoffgruppen (Biozide, Komplexbildner) wurde auf Basis einer umfangreichen Literaturrecherche ein Katalog geeigneter Maßnahmen zur Spurenstoffvermeidung und –elimination für die Papierbranche erstellt. In Ermangelung vorhandener Untersuchungen zu PIUS-Maßnahmen, die explizit eine Vermeidung bzw. Elimination von Spurenstoffen zum Ziel haben, wurden aus der Literatur bereits in der Papierindustrie implementierte PIUS-Maßnahmen mit anderer Zielsetzung zusammengestellt, die aufgrund der eingesetzten Verfahrenstechniken ebenfalls Spurenstoffeliminations- oder Vermeidungspotenzial bieten.

Anhand von Literaturwerten zu möglichen Emissionen einzelner Industriechemikalien aus der Papierindustrie, Daten zum spezifischen Abwasseranfall sowie Produktionszahlen konnten außerdem Emissionspotenziale für NRW bzw. ganz Deutschland abgeschätzt werden.

Des Weiteren wurde am Beispiel der Papierfabrik Norske Skog Walsum basierend auf Stoffstromanalysen zunächst das Emissionspotenzial des Betriebs hinsichtlich des Komplexbildners DTPA abgeschätzt. Anschließend wurde das Emissionsminderungspotenzial von PIUS- und nachgeschalteten Eliminations- bzw. Vermeidungsmaßnahmen abgeschätzt, gegen-

übergestellt und bewertet. Beste Ergebnisse liefern die untersuchten Kombinationen aus Stoffrückgewinnung und Abwasserbehandlung mit Oxidationsverfahren.

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.

6.4 Verfahrensscreening

Im Labor- oder kleinem Pilotmaßstab wurden einige Behandlungsverfahren zur Elimination von Spurenstoffen in verschiedenen industriellen Abwässern untersucht.

6.4.1 Weitergehende Behandlung von Abwasser der chemisch-pharmazeutischen Industrie

Für die Behandlung von Abwasser der Chemischen Industrie finden sich in NRW unterschiedliche Konstellationen. Zum einen wird an grossen Produktionsstandorten das Abwasser aus verschiedenen Betrieben über eine gemeinsame Kläranlage entsorgt, wobei in diesen Chemparks zumeist eine teilweise spezifische Vorbehandlung von Produktionsabwässern in einzelnen Betrieben erfolgt. Zum anderen ist in einer solchen Konstellation auch die Mitbehandlung von kommunalem Abwasser möglich. Des Weiteren wird Abwasser indirekt einleitender Betriebe ohnehin gemeinsam mit häuslichem Abwasser in kommunalen Kläranlagen behandelt, und kann dort einen hohen Anteil der organischen Fracht ausmachen.

Zur Bewertung von Abwasserbehandlungsverfahren ist daher die Betrachtung von Einzelsubstanzen wegen ihrer großen Zahl und der begrenzten Übertragbarkeit auf andere Betriebe und Produktionen nicht notwendigerweise sinnvoll. Im Mittelpunkt der technischen Untersuchungen in diesem Projekt stand daher ein Verfahren zur Entfernung des Rest-TOC aus Abwasser der chemisch-pharmazeutischen Industrie.

Sorptions- und Nanofiltrationsversuche erzielten in Laborexperimenten ähnliche Behandlungserfolge im Hinblick auf die TOC Reduzierung. Der TOC konnte auf Werte unter 1 mg/l gesenkt werden, was einer 95%igen Verringerung entspricht. Die Charakterisierung der organischen Kohlenstofffraktion mittels LC-OCD deutet darauf hin, dass die für organische Spurenstoffe relevante niedermolekulare Fraktion wesentlich effektiver von der granulierten Aktivkohle zurückgehalten wird

6.4.2 Entfernung von Komplexbildnern aus Abwässern der Papierindustrie

Im Rahmen des Projekts wurde die Nanofiltration (NF) zur Behandlung von Abwasser aus der Papierindustrie im Labormaßstab untersucht. Über die getestete Versuchszeit konnten gute Rückhalte von EDTA und DTPA auch in komplexer Abwassermatrix erzielt werden (> 95%). Neben dem Rückhalt der Komplexbildner und mutmaßlich weiterer Spurenstoffe, wird auch eine Entfärbung erzielt. Die NF könnte also eine Alternative zum derzeitigen im untersuchten Betrieb eingesetzten Entfärbung mittels NaOCl etabliert werden. Damit würde auch die Bildung von Oxidationsprodukten und Bildung chlorierten Verbindungen aus dem Rest-CSB vermieden.

Während Technologien wie Ozonung und Membranen in der Papierindustrie zumeist im Hinblick auf die Wasserrückgewinnung und –ersparnis getestet und etabliert wurden, sollten bei künftigen Fördermaßnahmen zudem die Spurenstoffproblematik thematisiert werden, um so den potentiellen zusätzlichen Nutzen einer Technologie auf die Wasserqualität zu identifizieren und besser verstehen zu können.

6.4.3 Behandlung PFT-haltiger Abwässer aus der Galvanik oder chemisch-physikalische Abfallbehandlung:

Im Labormaßstab wurde der Einsatz von Sulfatradikalen zur Entfernung von perfluorierten Verbindungen aus dem Abwasser untersucht. 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 $\text{SO}_4^{\circ-}$ keine Alternative zu den konventionellen Aufbereitungsmethoden wie Aktivkohlefiltration, Ionenaustausch oder Membranfiltration dar.

6.5 Integrierte Darstellung von Einleiterstrukturen und Stoffeintritten mittels eines Web-GIS (AP 5)

Aufbauend auf dem bestehenden WebGIS des Wupperverbandes wurden Möglichkeiten zur Visualisierung von Einleitern und den von ihnen emittierten Frachten (zumeist Summenparameter für die organische Belastung) erarbeitet. Die Darstellung der Direkteinleiter im WebGIS ist weit fortgeschritten. Die weitere Einbindung von Informationen über die Behandlungsverfahren in diesen Betrieben erscheint sinnvoll um Emissionsminderungspotenziale aufzuzeigen. Auch ein Ansatz zur Darstellung der kommunalen Kläranlagen und ihrer Indirekteinleiterstruktur wurde vorgeschlagen. Damit wäre es möglich, Kläranlagen mit bedeutender Fracht zu identifizieren und ihnen die indirekt einleitenden Betriebe verschiedener Branchen zuzuordnen.

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.

Zusätzlich ist konzeptionelle Arbeit zu leisten. Die Datenverfügbarkeit und -strukturen müssten hinsichtlich Pflege, Analyse, Qualitätssicherung sowie Monitoring von spurenstoffrelevanten Industriebetrieben angepasst werden. Eine sinnvolle Nutzung aller eingerichteter Darstellungs- und Auswertungsfunktionalitäten wird entscheidend von der Datenverfügbarkeit abhängen.

7 Literaturverzeichnis

ABEGGLEN, C., ESCHER, B., HOLLENDER, J., SIEGRIST, H., GUNTEN, U. V., ZIMMERMANN, S., HÄNER, A., ORT, C., SCHÄRER, M. (2010) Ozonung von gereinigtem Abwasser zur Elimination organischer Spurenstoffe - Großtechnischer Pilotversuch Regensdorf (Schweiz). KA: Korrespondenz Abwasser, Abfall, 57(2): S. 155-160.

AGENSON, K.O., OH, J.I., URASE, T. (2003) Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membranes: controlling parameters of process. *Journal of Membrane Science* 225, 91-103

ALBERS, M. (2011) Analytik und Elimination von perfluorierten Tensiden aus Prozesswässern der Galvanik. Vom Fachbereich C (Mathematik und Naturwissenschaften) der Bergischen Universität Wuppertal genehmigte Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde (Dr. rer. nat.)

ALTHÖFER, F. U. S. (2010) Wiederverwendung von "Biowasser" - Polyacrylamide unterstützen Beste Verfügbare Technik-Kandidat: Aerobe zyklische Entkarbonisierung. *Wochenblatt für Papierfabrikation*: S.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R. (1999) Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53(1): S. 51-59.

ANIPSITAKIS, G. P. AND DIONYSIOU, D.D. (2003) Degradation of Organic Contaminants in Water with Sulfate Radicals Generated by the Conjunction of Peroxymonosulfate with Cobalt. *Environmental Science and Technology*, **37**:4790-4797.

ANIPSITAKIS, G. P., DIONYSIOU, D. D. AND GONZALEZ, M. A. (2006) Cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions. *Environmental Science and Technology*, **40**:1000-1007.

ANIPSITAKIS, G.P. AND D.D. DIONYSIOU, Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants. *Environ. Sci. Technol.*, 2004. 38(13): p. 3705-3712.

ANIPSITAKIS, G.P.; TUFANO, T.P.; DIONYSIOU, D.D., Chemical and microbial decontamination of pool water using activated potassium peroxymonosulfate. *Wat Res*, 2008. 42(12): 2899-2910.).

BANDALA, E. R., DOMÍNGUEZ, Z., RIVAS, F. AND GELOVER, S. (2007) Degradation of atrazine using solar driven fenton-like advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* ;**42**:21-26.

BASF (2011) BASF mit neuer Lösung für Thermopapier, Pressemitteilung P 324/11 vom 22.06.2011

BAYERISCHES LANDESAMT FÜR GESUNDHEIT UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (2006). Umweltmedizinische Bedeutung perfluorierter Kohlenwasserstoffe (PFC). In: Materialien zur Umweltmedizin, Band 16, Herausgeber: Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit.

BERG, P. (2002) Rückhaltung von in der Trinkwasseraufbereitung relevanten organischen Spurenstoffen durch Nanofiltrationsmembranen; Dissertationsschrift

- 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
- BIERBAUM, S., ÖLLER, H.-J. (2009) Cost savings in the ozone treatment of paper mill effluents by a closed-loop ozone control system. *Ozone: Science & Engineering* 31: S. 454-460.
- BLASS, E. (1997) Entwicklung verfahrenstechnischer Prozesse - Methoden, Zielsuche, Lösungssuche, Lösungsauswahl. ed., ed. Vol. 2. vollst. überarbeitete Auflage. Springer Verlag, Berlin.
- BLECHSCHMIDT, J. (2010) Taschenbuch der Papiertechnik. ed., ed. Vol. Carl Hanser Verlag, München.
- BRAUCH, H.J., Perfluorierte Verbindungen - Gefährdung für unserer Gewässer? Vom Wasser, 2007. 105(1): p. 3.
- BRUSSKE, A. (2006): Monitoring gefährlicher Stoffe und Konsequenzen, GWA 202, ISSN0342-6068, Aachen 2006, 39. EssenerTagung, 29.03-31.03.2006, Essen
- BUXTON, G.V., C.L. GREENSTOCK, W.P. HELMAN, AND A.B. ROSS, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}$ -) in aqueous solution. *Journal of physical and chemical reference data*, 1988. 17(2): p. 513-886.
- CARTER, K. E. AND FARRELL, J. (2010) Removal of perfluorooctane and perfluorobutane sulfonate from water via carbon adsorption and ion exchange. *Separation Science and Technology*; 45:762-767
- CHEMIKALIEN-VERBOTSVERORDNUNG, Fassung der Bekanntmachung vom 13. Juni 2003 (BGBl. I S. 867), (<http://www.gesetze-im-internet.de/chemverbotsv/BJNR172010993.html> Stand Januar 2012)
- CHEN, J., ZHANG, P. Y. AND LIU, J. Photodegradation of perfluorooctanoic acid by 185 nm vacuum ultraviolet light. *Journal of Environmental Sciences* 2007; 19:387-390.
- DIN (2011) DIN 38405-9:2011-09 Titel (deutsch): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Anionen (Gruppe D) - Teil 9: Photometrische Bestimmung von Nitrat (D 9)
- DRESDEN PAPIER (2004) Papiere mit hohem Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle und Verfahren zu deren Herstellung, Dresden Papier GmbH, 01809 Heidenau, DE, <http://www.patent-de.com/20051103/DE102004019734A1.htm>
- DVORAK L, SVOJITKA J, WANNER J, WINTGENS T (2013) Nitrification performance in a membrane bioreactor treating industrial wastewater, *Water Research* 2013 Sep 1;47(13):4412-21. doi: 10.1016/j.watres.2013.03.053XXX
- EC (2006) Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Organic Fine Chemicals, August 2006
- EC (2013) Best Available Techniques Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board, Final Draft July 2013, issued by JRC, Institute for Prospective Technological Studies, European IPPC Bureau, Seville.
- EC DG ENV (2011) Technical Support for the Impact Assessment of the Review of Priority Substances under Directive 2000/60/EC: Substance Assessment PFOS; issued by H. Musgrave von ENTEC UKLtd

- 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
- ENGELHART, M.; V. DÜFFEL, J.; KRESS, A.; KOTULSKI, P. (2010): Membrane treatment for water recycling in pulp & paper industry; Proceedings of VII Anque International Congress; Oviedo; 2010 (ISBN 978-84-693-2258-1) and presentation given
- FATH, A. (2011) Elektrochemischer PFT-Abbau in Galvanikindustrieabwässern und Entwicklung einer PFT-Recyclinganlage“; Abschlussbericht, Projekt gefördert durch das Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg, Projektnummer: 282/2009
- 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.
- FÜRHACKER M, SCHARF, S, WEBER H (2000) Bisphenol A: emissions from point sources. *Chemosphere* 41 (2000) 751-756
- GALLARD, H., VON GUNTEN, U. AND KAISER, H. P. (2003) Prediction of the disinfection and oxidation efficiency of full-scale ozone reactors. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*; **52**:277-290.
- GALLENKEMPER, M. (2005) Verhalten endokrin wirksamer Substanzen bei der Nanofiltration von wässrigen Medien. Dissertation, RWTH Aachen, Shaker Verlag, ISBN 3-8322-4056-X
- GÖNDER, B., ARAYICI, S., BARLAS, H. (2011) Advanced treatment of pulpand papermill wastewater by nanofiltration process: Effects of operating conditions on membrane fouling, Separation and Purification Technology 76 (2011) 292–302
- HEIDT, L.J., The photolysis of persulfate. *The Journal of Chemical Physics*, 1942. 10(5): p. 297-302.
- HILLENBRAND, T., BÖHM, E. (2008) Entwicklungstrends des industriellen Wassereinsatzes in Deutschland. KA: Abwasser, Abfall, 55: S. 872-882.
- HOHENBLUM P., SCHARF S., SITKA A. (2003). Perfluorierte anionische Tenside in österreichischen Industrieabwässern. In: Vom Wasser, Jg. 101, 155-164
- HORI, H., HAYAKAWA, E., EINAGA, H., KUTSUNA, S., KOIKE, K., IBUSUKI, T., KIATAGAWA, H. AND ARAKAWA, R. (2004) Decomposition of environmentally persistent perfluorooctanoic acid in water by photochemical approaches. *Environmental Science and Technology*; **38**:6118-6124.
- HORI, H., NAGAOKA, Y., MURAYAMA, M. AND KUTSUNA, S. (2008) Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water. *Environmental Science and Technology*; **42**:7438-7443.
- HORI, H., YAMAMOTO, A. AND KUTSUNA, S. (2005b) Efficient photochemical decomposition of long-chain perfluorocarboxylic acids by means of an aqueous/liquid CO₂ biphasic system. *Environmental Science and Technology*; **39**:7692-7697.
- HORI, H., YAMAMOTO, A., HAYAKAWA, E., TANIYASU, S., YAMASHITA, N., KUTSUNA, S., KIATAGAWA, H. AND ARAKAWA, R. (2005a) Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant. *Environmental Science and Technology*; **39**:2383-2388.

HUHTAMÄKI, M. SUTELA, T., SIIVONEN, M. (2000) Neue Wasserbehandlungskonzepte für Recycling und Behandlung von Abwässern in Papier- und Kartonfabriken, Vortrag auf der ZELLCHEMING-Hauptversammlung 2000, Abdruck in ipw 12/200, 200-205

HUHTAMÄKI, M. SUTELA, T., SIIVONEN, M. (2000) Neue Wasserbehandlungskonzepte für Recycling und Behandlung von Abwässern in Papier- und Kartonfabriken, Vortrag auf der ZELLCHEMING-Hauptversammlung 2000, Abdruck in ipw 12/200, 200-205

IKSR (2011) Vergleich des Istzustandes mit dem Sollzustand des Rheins 1990 bis 2008, Bericht 193

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

JOHNSON, R. L., TRATNYEK, P. G. AND JOHNSON, R. O. Persulfate persistence under thermal activation conditions. *Environmental Science and Technology* 2008; 42:9350-9356.

JONES, P. W., WILLIAMS, D. R. (2002) Chemical speciation simulation used to assess the efficiency of environment-friendly EDTA alternatives for use in the pulp and paper industry. *Inorganica Chimica Acta*, 339: S. 41-50.

JUNG, H., HENTSCHE, C., PONGRATZ, J., GÖTZ, B. (2009) Wasser- und Abwassersituation in der deutschen Papier- und Zellstoffindustrie – Ergebnisse der Wasserumfrage 2007. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 6-7: S. 280-283.

KAINDL, N. (2009) Weitergehende Reinigung von mechanisch und biologisch vorgereinigtem Abwasser der Papierindustrie mittels Ozonbehandlung und nachfolgender Biofiltration; Dissertationsschrift vorgelegt an der Technischen Universität Wien, Fakultät für Bauingenieurwesen

KAINDL, N. (2011) Weitere Reduktion des Rest-CSB in der Papierindustrie – Ozonbehandlung mit nachfolgender Biofiltration. *DWA-WasserWirtschaftskurs N5 – Behandlung von Industrie- und Gewerbeabwasser* (Hrsg.: DWA): S. 118-147.

KALUZA, U., P. KLINGELHÖFER AND K. TAEGER (1998) Microbial degradation of EDTA in an industrial wastewater treatment plant *Wat. Res.* Vol. 32, No. 9, pp. 2843±2845, 1998

KATSOYIANNIS, I. A., CANONICA, S., VON GUNTEN, U. (2011) Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂, *Water Research* Vol. 45, pp. 3811-3822, 2011

KAZNER, C. K. LEHNBERG, L. KOVALOVA, T. WINTGENS, T. MELIN, J. HOLLENDER und W. DOTT (2008) Removal of endocrine disruptors and cytostatics from effluent by nanofiltration in combination with adsorption on powdered activated carbon *Water Science & Technology—WST* | 58.8 | 2008, 1699 -1706

KERSTEN, A., HAMM, U., SCHABEL, S (2010). Spurenstoffe in Abwässern und Papierprodukten – Vorkommen, Quellen und Senken. Vortrag auf PTS Seminar „Betrieb biologischer Abwasserreinigungsanlagen – Einzelstoffe im Visier“, 19-20. Oktober 2010, München

KHAN S.J. (2010), Quantitative chemical exposure assessment for water recycling schemes, *Waterlines report*, National Water Commission, Canberra.

- KORHONEN, S. M., METSARINNE, S. E., TUHKANEN, T. A. (2000) Removal of ethylenedi-aminetetraacetic acid (EDTA) from pulp mill effluents by ozonation. *Ozone: Science & Engineering*, 22(3): S. 279-286.
- KROLL, T. (2008) Elimination von PFT bei der Trinkwasseraufbereitung durch den Einsatz von Aktivkohle. GWA 211, ISSN 0342-6068, Aachen 2008, 41.EssenerTagung, 2.4.-4.4.2008, Essen
- KUTSUNA, S. AND HORI, H. (2007) Rate constants for aqueous-phase reactions of SO₄⁻ with C₂F₅C(O)O⁻ and C₃F₇C(O)O⁻ at 298 K. *International Journal of Chemical Kinetics*; **39**:276-288.
- KUULA, T., SUTELA, T (2007) Ultrafiltration membrane technology – more efficiency through water and coating color recycling. Paper and Board Technology Technology Review September 2007
- LACORTE S, A. LATORRE, D. BARCELO, A. RIGOL, A. MALMQVIST, T. WELANDER (2003) Organic compounds in paper-mill process waters and effluents Trends in Analytical Chemistry, Vol. 22, No. 10, 2003
- 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
- LEE, S, N. QUYET, E LEE, S. KIMA, S. LEE, Y. D. JUNG, S.H. CHOI, J. CHO (2008) Efficient removals of tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP) and perchlorate using NF membrane filtrations, *Desalination* 221 (2008) 234–237
- LEGRINI, O., E. OLIVEROS, AND A.M. BRAUN, *Photochemical processes for water treatment*. *Chemical Reviews*, 1993. 93(2): p. 671-698.
- LEGRINI, O., OLIVEROS, E. AND BRAUN, A. M. (1993) Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*; **93**:671-698.
- LIANG, C., HUANG, C. F. AND CHEN, Y. J. (2008a) Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination. *Water Research*; **42**:4091-4100.
- LIANG, C. AND BRUELL, C. J. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene: Experimental investigation of reaction orders. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2008; 47:2912-2918.
- LIANG, C., LEE, I. L., HSU, I. Y., LIANG, C. P. AND LIN, Y. L. (2008b) Persulfate oxidation of trichloroethylene with and without iron activation in porous media. *Chemosphere*; **70**:426-435.
- LUA und MUNLV (2003) EDTA in NRW – ein synthetischer Stoff in der aquatischen Umwelt. Bericht herausgegeben vom Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MUNLV) und dem Landesumweltamt (LUA)
- MACHEREY-NAGEL GmbH Test 0-69 Nanocolor Nitrit 4 Methode: Photometrische Bestimmung mittels Sulfanilamid und N-(1-Naphthyl)-ethylendiamin

MARK, G., M.N. SCHUCHMANN, H.P. SCHUCHMANN, AND C. VON SONNTAG, *The photolysis of potassium peroxodisulphate in aqueous solution in the presence of tert-butanol: a simple actinometer for 254 nm radiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 1990. 55(2): p. 157-168.

MARUTHAMUTHU, P., S. PADMAJA, AND R.E. HUIE, Rate Constants for Some Reactions of Free Radicals with Haloacetates in Aqueous Solution. International Journal of Chemical Kinetics, 1995. 27: p. 605-612.

MATZINGER, I., ASCHACHER, G. (2008) Neue Komplexbildner für die Zellstoff- und Papierindustrie - Ein Projekt der Holzforschung Austria mit Firmen der österreichischen Zellstoff- und Papierindustrie. Wochenblatt für Papierfabrikation, 6: S.

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

MKULNV (2012) Programm zur Reduzierung der Gewässerbelastung aus Chemisch-physikalischen Behandlungsanlagen in Nordrhein-Westfalen - CPB-Programm; Kurzfassung des Abschlussberichts, erarbeitet durch IFUA-Projekt-GmbH, Bielefeld

MÖBIUS, C. H., Abwasser der Papier- und Zellstoffindustrie, in Biologische Reinigung von Abwässern aus der Erzeugung von Papier und Zellstoff, Editor/Editors. 2010, Quelle: <http://www.cm-consult.de>; Augsburg. S.

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;

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

MOISEEV, A., SCHROEDER, H., KOTSARIDOU-NAGEL, M., GEIßEN, S.-U., VOGELPOHL, A. (2004) Photocatalytic polishing of paper-mill effluents. Water Science and Technology, 49(4): S. 325 - 330.

N.N. (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

N.N. (2011) Pressemitteilung der Fa. Cornelsen Umwelttechnologie GmbH zum vom BMWI geförderten Projekt "Perfluor-Ad" ein kostenoptimiertes (Adsorptions-) Verfahren zur Reinigung von PFT-kontaminierten Wässern. Kooperationspartner in dem Projekt ist Fraunhofer - UMSICHT, Oberhausen. Vorhabensdauer: 01.01.2010 - 31.12.2011

N.N. (2011a) Wasser- und Abwassersituation in der deutschen Papier- und Zellstoffindustrie. Wochenblatt für Papier 9/11, 737-739

- N.N. (2012) Pressemitteilung des Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik vom 10.1.2012, <http://www.umsicht.fraunhofer.de/de/presse-medien/pressemitteilungen/2012/perfluorierte-tenside-pft.html>
- NEIDHARDT, T. (2004) Wasserkreisläufe bei der Erzeugung von Verpackungspapieren. Wochenblatt der Papierfabrikation, 8: S. 422-428.
- NEPPOLIAN, B., CELIK, E. AND CHOI, H. (2008) Photochemical oxidation of arsenic(III) to arsenic(V) using peroxydisulfate ions as an oxidizing agent. *Environmental Science and Technology*, **42**:6179-6184.
- NETA, P., HUIE, R. E. AND ROSS, A. B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *Journal of physical and chemical reference data* 1988; 17:1027 - 1040.
- NICK, K., H.F. SCHÖLER, T. SÖLEMEZ, M.S. AKHLAQ, H.P. SCHUCKMANN, AND C.V. SONNTAG, *Degradation of some triazine herbicides by UV radiation such as used in the UV disinfection of drinking water* J water SRT - Aqua, 1992. 41(2): p. 82-87.
- NIST National institut of standards and technology.
<http://kinetics.nist.gov/solution/SearchForm>
- NN (2010) Memorandum - Forderung zum Schutz von Fließgewässern und Talsperren zur Sicherung der Trinkwasserversorgung
(<http://www.dvgw.de/fileadmin/dvgw/wasser/ressourcen/memorandum2011.pdf>)
- NORDIC PAPER (2006) Life BIORED, A Life project demonstrated at Nordic Paper Seffle AB in Sweden
- Nordrhein-Westfalen, M. U. u. N. L. u. V. d. L. (2006) Anpassung der Abwasserrodung im Hinblick auf den medienübergreifenden Ansatz der IVU-Richtlinie. (Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, Deutsche Projektunion)
- Norske Skog Walsum (2009) Norske Skog Environmental Statement. S.
- OCHOA-HERRERA, V. AND SIERRA-ALVAREZ, R. Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge. *Chemosphere* 2008; 72:1588-1593.
- OFFERMANN U., ÖLLER, HJ., BIERBAUM, S. (2004) Demonstration und Erprobung eines Verfahrens zur Verringerung der Abwassermenge durch integrierte Teilstrombehandlung mit Ozontechnologie in einer Papierfabrik, die hochwertige Papier- und Kartonsorten herstellt. (Abschlussbericht zum DBU-Projekt Nr. 17088)
- PANGLISCH S., Gutachten für die Bezirksregierung Arnsberg, 2010
- PANGLISCH, S. und GIMBEL, (2007) Perspektiven der Nanofiltration zur Wasseraufbereitung, Vortrag auf dem Forum Wasseraufbereitung 23.10. 2007
- 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
- PIGNATELLO, J.J., E. OLIVEROS, AND A. MACKAY, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2006. 36(1): p. 1-84.
- PINNEKAMP, J., GRÖMPING, M. (2009): Machbarkeitsstudie zur Elimination von Komplexbildnern aus dem Abwasser der StoraEnso (Werk Hagen)

PINNEKAMP, J., MERKEL, W. (2008): Abschlussbericht zu den Forschungsvorhaben: "Senkung des Anteils organischer Spurenstoffe in der Ruhr durch zusätzliche Behandlungsstufen auf kommunalen Kläranlagen - Gütebetrachtungen" Vergabe-Nr. 07/111.1 (IV-7-042 1 D 7)

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.

PLAKAS, K.V., A.J. KARABELAS (2009) Triazine retention by nanofiltration in the presence of organic matter: The role of humic substance characteristics, *Journal of Membrane Science* 336 (2009) 86–100

PLAKAS, K.V., A.J. KARABELAS, T. WINTGENS, T. MELIN, (2006) A study of selected herbicides retention by nanofiltration membranes—the role of organic fouling, *J. Membr. Sci.* 284 (2006), 291–300.

RAU, S UND ROSNER, M. (2004) Wastewater Treatment with Ozone - An environmentally friendly way of conditioning heavily contaminated wastewater from paper mills, *Water Conditioning & Purification* November 2004, 25-28

REACH guideline for the adhesives and sealants industry, ADHESIVES & SEALANTS, Sonderheft Adhesion 2010, S. 14-18.

REICHERT, A. UND WUNDERLICH, D (2009) Perfluorierte Organische Verbindungen (PFC) in der Papierindustrie, - Weiterentwicklung des Anhang 28 AbwV, Beitrag zum BMU/UBA/MUNLV NRW – Fachgespräch: Perfluorierte organische Verbindungen (PFC), 19. Juni 2009, Berlin

RIGOL, A., LATORRE, A, LACORTE S, BARCELO D (2002) Determination of toxic compounds in paper-recycling process waters by gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 963 (2002) 265–275

RODRIGUEZ, J. B., MUTIS, A., YEBER, M. C., FREER, J., BAEZA, J., MANSILLA, H. D. (1999) Chemical degradation of EDTA and DTPA in a totally chlorine free (TCF) effluent. *Water Science and Technology*, 40(11-12): S. 267-272.

ROSENWINKEL, K.-H., Borchmann, A., Hinken, L. (2009): Einführung PIUS – Energie- und Stoffstrommanagement, DBU 15. Internationale Sommerakademie, Ostritz – St. Marienthal

RUMSBY, P.C., C.L. MCLAUGHLIN, AND T. HALL, Perfluorooctane sulphonate and perfluorooctanoic acid in drinking and environmental waters. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2009. 367(1904): p. 4119-4136.

SANKARI, M., AKSELA, R. (2011) Umweltfreundliche Komplexbildner in der Papier- und Zellstoffindustrie - Betriebsversuche. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 4: S.

SCHAEFER, A. Perfluorinated surfactants contaminate German waters. *Environmental Science & Technology* 2006; 40:7108-7109.

SCHMIDT, C. (2006) Möglichkeiten zur Entfernung polarer organischer Spurenstoffe *Forum Wasseraufbereitung*, 21. November 2006 Karlsruhe

SCHMIDT, C. K. AND BRAUCH, H. J. (2008) N,N-dimethylsulfamide as precursor for N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation upon ozonation and its fate during drinking water treatment. *Environmental Science and Technology*, **42**:6340-6346.

- SCHRADER, C. (2007) Verfahrenstechnische Möglichkeiten zur Entfernung von organischen Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Heft 190: S.
- SCHRÖDER, H. F. AND MEESTERS, R. J. W. (2005) Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes - A follow up of degradation products using flow injection-mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-multiple stage mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*; **1082**:110-119.
- SCHRÖDER, H. F., GEBHARDT, W., HAYASHI, D., CHITTKA, U., PINNEKAMP, J. (2010) Die Elimination perfluorierter Tenside (PFT) bei der Abwasserreinigung unter Einsatz weitergehender physikalisch-chemischer Verfahren. KA Korrespondenz Abwasser Abfall, 57(4): S.
- SCHWARZBAUER, JAN; ILLGUTH, SARAH; BOTALOVA, OXANA: Organische Kontaminanten in Prozess- und Abwasser eines Altpapier-verarbeitenden Betriebs, In: UMWELT-WISSENSCHAFTEN UND SCHADSTOFF-FORSCHUNG. - HEIDELBERG : SPRINGER. - ISSN: 0934-3504, 1865-5084. - 22 (2010) 4, S./ART.: 322-323, DOI: 10.1007/S12302-010-0152-3, August 2010, Volume 22, Issue 4, pp 267-494
- SEPT B (2003) Errichtung und Betrieb einer großtechnischen Anlage zur Streichfarbenrückgewinnung bei der Stora Enso Kabel. Abschlussbericht zum Förderkennzeichen UBA-FB-AP-20010, 204415, 20441531; erschienen in Schriftenreihe: UBA-FB/AP: 20010. Investitionen zur Verminderung von Umweltbelastungen / Wasserwirtschaft.
- SILLANPÄÄ, M. (1997): Analysis and fate of EDTA and DTPA. Helsinki University of Technology, Laboratory of inorganic and analytical chemistry, Espoo, Finland.
- SIMSTICH B., ÖLLER H.-J. (2010): Membrane technology for the future treatment of paper mill effluents: changes and challenges of further system closure; *Water Science & Technology* 62(9), 2190-2197
- SONTHEIMER, H. F., BERND RICHARD; FETTIG, JOACHIM; HÖRNER GERHARD; HUBELE, CONRAD; ZIMMER, GERHARD Activated carbon for water treatment. DVGW-Research centre University of Karlsruhe 1988; ISBN: 3-922671-20-9
- SVARDAL, K. (2001): ATV-Handbuch Industrieabwasser, Dienstleistungs- und Veredelungsindustrie, Kapitel 9 Papier- und Zellstoffindustrie
- TANG C. Y., SHIANG FU Q., ROBERTSON A. P., CRIDDLE C. S., LECKIE J. O. (2006): Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater. In: *Environ. Sci. Technol.*, 40(23), 7343-7349
- TANG, C. Y., FU, Q. S., CRIDDLE, C. S. AND LECKIE, J. O. Effect of flux (transmembrane pressure) and membrane properties on fouling and rejection of reverse osmosis and nanofiltration membranes treating perfluorooctane sulfonate containing wastewater. *Environmental Science and Technology* 2007; 41:2008-2014.
- TERNES TA (2007a) The occurrence of micropollutants in the aquatic environment: a new challenge for water management. *Water Sci Tech* 55(12):327-332
- TERNES, T., JOSS, A. (Hrsg) 2007: Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances — the Challenge of Micropollutants in Urban Water Management. IWA Publishing, London.
- THEOBALD; N., GERWINSKI, W., CALIEBE, C., HAARICH, M. Entwicklung und Validierung einer Methode zur Bestimmung von polyfluorierten organischen Substanzen in Meerwasser, Sedimenten und Biota; Untersuchungen zum Vorkommen dieser Schadstoffe in der Nord- und Ostsee, Forschungsbericht 202 22 213, UBA-FB 00 001049, ISSN 1862-4804, 2007

- TSAI, W.-T., LEE, M.-K., SU, T.-Y., CHANG, Y.-M. (2009) Photodegradation of bisphenol-A in a batch TiO₂ suspension reactor. *Journal of Hazardous Materials* 168: S. 269-175.
- TSANG, W., BURGESS JR, D. R. AND BABUSHOK, V. On the incinerability of highly fluorinated organic compounds. *Combustion science and technology* 1998; 139:385-402.
- UBA (2002) Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragungsmengen in die Gewässer in Deutschland. UBA Texte 68/02
- UBA (2007) Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie – Stoffdatenblätter. UBA Texte 29/07
- UMWELTBUNDESAMT (2006), Vorläufige Bewertung von Perfluorierten Tensiden (PFT) im Trinkwasser am Beispiel ihrer Leitsubstanzen Perfluorooctansäure und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS). Stellungnahme der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit 13.07.06, 2006.
- 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*
- VDP (2011) Papier 2011 - Ein Leistungsbericht. Jahresbericht des Verbands deutscher Papierfabriken.
- VON SONNTAG, C. (2008) Advanced oxidation processes: Mechanistic aspects. *Water Science and Technology*, 2008: pp. 1015-1021.
- VON SONNTAG, C. Free-Radical-Induced DNA damage and its repair- A chemical perspective. Springer Verlag Berlin Heidelberg, ISBN: 3-540-26120-6 2005
- WALDEMER, R. H., TRATNYEK, P.G., JOHNSON, R.L. AND NURMI, J.T. (2007) Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products. *Environmental Science and Technology*; 41:1010-1015.
- WANG, Z., CHEN, K., LI, J., MO, L., WANG, Q. (2010) The removal of COD from bleaching effluents by Fenton's reagent: Effect of system parameters and kinetic study. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30(2): S.
- WARDMAN, P. Reduction potentials of one-electron couples involving free-radicals in aqueous-solution, 1989.
- WEBER, N. (2011) Der Einfluss des Kalk-Kohlensäure-Systems - Biologische Abwasserreinigung: Welchen Einfluss hat das Kalk-Kohlensäure-System auf den Rückhalt organischer Reststoffe und den Stickstoffabbau. *Wasserwirtschaft Wassertechnik*, 6: S. 32-35.
- WEIGERT, A. (2008) Entfernung von organischen Schadstoffen, Präsentation auf dem 1. Dresdner Industrierewasserwirtschaftstag, 24.04.2008 Dresden
- 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*
- WINKHAUSEN, E., *PFT: Bedeutung, Monitoring und Verbleib im Grund- und Oberflächenwasser*. Tagungsband der 40. Essener Tagung für Wasser und Abfallwirtschaft, 2007: p. 33/1, 33/10, Aachen, ISBN: 978-3-938996-13-3.
- Wirtschaftsverband der rheinisch-westfälischen papiererzeugenden Industrie e. V., *Persönliche Auskunft*, 2011.

WIRSING, F und SÖRENSEN (2004) Elimination von EDTA aus Industrieabwasser durch UV-Oxidation. Wwt 11-12/2004, S. 54-55 YONG, Q. Study on treatment technologies for perfluorochemicals in wastewater, Thesis, 2007, <http://hdl.handle.net/2433/44143>

YOO, H., GURUGE, K. S., YAMANAKA, N., SATO, C., MIKAMI, O., MIYAZAKI, S., YAMASHITA, N. AND GIESY, J. P. Depuration kinetics and tissue disposition of PFOA and PFOS in white leghorn chickens (*Gallus gallus*) administered by subcutaneous implantation. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2009; 72:26-36

YOON, Y., P. WESTERHOFF, S.A. SNYDER, E.C. WERT, J. YOON (2006) Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes, *Desalination* 202 (2006) 16–23

YU, Q., ZHANG, R., DENG, S., HUANG, J. AND YU, G. Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study. *Water Research* 2009; 43:1150-1158.

YU, X.Y., Z.C. BAO, AND J.R. BARKER, Free radical reactions involving Cl, Cl₂·, and SO₄· in the 248 nm photolysis of aqueous solutions containing S₂O₈²⁻ and Cl. *Journal of Physical Chemistry A*, 2004. 108(2): p. 295-308.

ZELLCHEMING (2008) *Chemical Additives for the Production of Pulp & Paper*. Eds ZELLCHEMING Technical Committee "Chemical Additives (CHAD)" Deutscher Fachverlag.

8 Anhang

8.1 Anhang Arbeitspaket 2

Tabelle 8-1 Überwachte Stoffe in Einleitungen nach Anhang 28 (Papier) Zahlenwerte entsprechen der Anzahl der Probenahmen im Zeitraum 2007-2010 (Abfrage D-E-A Datendrehscheibe)

Stoff Nr	Stoffbezeichnung	Betriebsnummer, Anzahl der Probenahmen 2007-2010						
		5	253	347	467	574	713	817
1061	pH-Wert	132	31	7	88	124	42	37
1082	Elektrische Leitfähigkeit	136	32	8	80	124	42	37
1131	Aluminium					73	1	
1138	Blei				37	87	42	37
1151	Chrom				37	57	42	37
1161	Kupfer				37	57	42	37
1164	Zink				1	87	42	
1165	Cadmium				37	87	42	37
1166	Quecksilber				34	41	42	37
1188	Nickel				37	57	42	37
1241	Stickstoff, gesamt	46	31	4	34	123	42	37
1242	Stickstoff, mineralisch (NH ₄ , NO ₃ , NO ₂)	46	31	4	36	76	42	12
1245	Nitrat-Stickstoff	46	31	4	37	118	42	17
1247	Nitrit-Stickstoff	46	31	4	41	83	42	20
1249	Ammonium-Stickstoff	46	31	4	36	119	42	25
1262	Gesamtposphat-Phosphor	46	31	3	1	50	1	
1269	Phosphor, gesamt				37	123	42	37
1281	Sauerstoff		31			55	42	37
1283	Sauerstoffsättigungsindex					3		
1313	Sulfat	46	31		4	97	42	37
1314	Sulfit					53		
1321	Fluorid					50		
1331	Chlorid	46	31	4	35	105	42	61
1337	Chlor, gesamt				17			
1338	Chlor, frei				17			
1343	Adsorbierbares organisches Halogen (AOX)	44	27		58	60	42	36
1441	Abfiltrierbare Stoffe (susp. Feststoffe)	2		4			42	
1516	Hemmung des Wachstums von Lemna Minor						2	
1521	Organischer Kohlenstoff, gelöst							37
1523	Organischer Kohlenstoff, gesamt (TOC)	46	31	4	53	123	42	37
1533	Chemischer Sauerstoffbedarf	10	4	3	7	31	7	16
1561	Anionische Tenside							15
1567	Nichtionische Tenside							15
1635	Biochem. Sauerstoffbedarf m. Ath, in 5Ta				3			
1665	Giftwirkung von Abwasser auf Fischeier		23		4	52	13	15
1674	Hemmung der Lichtemission von Photobact.		1					

Stoff Nr	Stoffbezeichnung	Betriebsnummer, Anzahl der Probennahmen 2007-2010						
		5	253	347	467	574	713	817
1675	Daphnientoxizität						5	34
1676	Algengiftigkeit, Fluoreszenzmessung		4			30	3	1
2600	Nitrioltriessigsäure (NTA)	10	3	3	1	35	3	19
2604	1,3-Propylendinitrilotetraessigsäure		3		1	12		19
2605	Ethylendinitrilotetraessigsäure (EDTA)	10	3	3	1	31	3	19
2608	Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA)	10	3	3	4	31	3	19
2792	Perfluoroctansäure	9	1					1
2793	Perfluoroktansulfonsäure	9	1					1
2853	Perfluorbutansäure	15						
2854	Perfluorpentansäure	15						
2855	Perfluorhexansäure	15						
2856	Perfluorheptansäure	15						
2857	Perfluornonansäure	15						
2858	Perfluordekansäure	15						
2992	Summe aus PFOA und PFOS		1					1
4007	Perfluoroktansulfonsäure Isomeren	15						
4008	Perfluoroktansäure Isomeren	15						
4009	Perfluorbutansulfonsäure Isomeren	15						
4010	Perfluorhexansulfonsäure Isomeren	15						
4013	Summe aus 10 ausgewählten PFT	14						

Tabelle 8-2: Übersicht ausgewählter, in den Anhängen zur AbwVO genannten chemischer Parameter

(wobei: A Anwendungsbereich, B Allgemeine Anforderungen, C Anforderungen an das Abwasser für die Einleitungsstelle, D Anforderungen an das Abwasser vor Vermischung, E Anforderungen an das Abwasser für den Ort des Anfalls, F Anforderungen für vorhandene Einleitungen)

Anhang nr.	Anwendungsbereiche	sonstiges	Fluorid	Schwermetalle	Leichtflüchtige halogenierte KW	Kohlenwasserstoffe ges	Phenol-index	Benzole und Derivate	Sulfid, MercaptanS	CN leicht freisetzbar	keine organischen Komplexbildner	mikrobizide Wirkstoffe	Alkylphenolethoxilate (APEO)	schlecht abbaubare Tenside
1	Häusliches und kommunales Abwasser													
2	Braunkohle-Brikettfabrikation													
3	Milchverarbeitung													
4	Ölsaataufbereitung, Speisefett- und Speiseölraffination													X
5	Herstellung von Obst- und Gemüseprodukten													
6	Herstellung von Erfrischungsgetränken und Getränkeabfüllung													
7	Fischverarbeitung													
8	Kartoffelverarbeitung													
9	Herstellung von Beschichtungsstoffen und Lackharzen				X									
10	Fleischwirtschaft													
11	Brauereien													

Anhang nr.	Anwendungsbereiche	sonstiges	Fluorid	Schwermetalle	Leichtflüchtige halogenierte KW	Kohlenwasserstoffe ges	Phenol-index	Benzole und Derivate	Sulfid, MercaptanS	CN leicht freisetzbar	keine organischen Komplexbildner	mikrobizide Wirkstoffe	Alkylphenoethoxilate (APEO)	schlecht abbaubare Tenside
12	Herstellung von Alkohol und alkoholischen Getränken													
13	Holzfasерplatten													
14	Trocknung pflanzlicher Produkte für die Futtermittelherstellung													
15	Herstellung von Hautleim, Gelatine und Knochenleim													
16	Steinkohlenaufbereitung													
17	Herstellung keramischer Erzeugnisse													
18	Zuckerherstellung	Betriebstagebuch (über Betriebs- und Hilfsstoffe)												
19	Zellstofferzeugung										X			
20	Verarbeitung tierischer Nebenprodukte / Fleischmehlindustrie	Betriebstagebuch (über Betriebs- und Hilfsstoffe)												
21	Mälzereien													
22	Chemische Industrie	ab 10m ³ /d Abwasserkataster		X										
23	Anlagen zur biologischen Behandlung von Abfällen					X (C)								
24	Eisen-, Stahl- und Tempergießerei	Betriebstagebuch		x (vV)		X (C)	X			X				

Anhang nr.	Anwendungsbereiche	sonstiges	Fluorid	Schwermetalle	Leichtflüchtige halogenierte KW	Kohlenwasserstoffe ges	Phenol-index	Benzole und Derivate	Sulfid, MercaptanS	CN leicht freisetzbar	keine organischen Komplexbildner	mikrobizide Wirkstoffe	Alkylphenolethoxilate (APEO)	schlecht abbaubare Tenside
)										
25	Lederherstellung, Pelzveredlung, Lederfaserstoffherstellung				x(E)									
26	Steine und Erden													
27	Behandlung von Abfällen durch chemische und physikalische Verfahren (CP-Anlagen) sowie Altölaufarbeitung					X (D)	X (C)	X (D)			X			
28	Herstellung von Papier und Pappe	Betriebstagebuch									X		X (Verzicht)	
29	Eisen- und Stahlerzeugung	Betriebstagebuch (über Betriebs- und Hilfsstoffe)	X (C)	Fe		v					X			
31	Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung	Betriebstagebuch		X							X	x (ausg. O3, H2O2)		
32	Verarbeitung von Kautschuk und Latizes, Herstellung und Verarbeitung von Gummi													
33	Wäsche von Abgasen aus der Verbrennung von Abfällen													
36	Herstellung von Kohlenwasserstoffen					X (C)	X (D)	X (D)	X (D)					
37	Herstellung anorganischer Pigmente												X (Verzicht)	

Anhang nr.	Anwendungsbereiche	sonstiges	Fluorid	Schwermetalle	Leichtflüchtige halogenierte KW	Kohlenwasserstoffe ges	Phenol-index	Benzole und Derivate	Sulfid, MercaptanS	CN leicht freisetzbar	keine organischen Komplexbildner	mikrobizide Wirkstoffe	Alkylphenolethoxilate (APEO)	schlecht abbaubare Tenside
38	Textilherstellung, Textilveredlung	Abwasserkataster				X (D)					X		X (Verzicht)	X (Verzicht)
39	Nichteisenmetallherstellung					X (C)								
40	Metallbearbeitung, Metallverarbeitung		X	Fe	X (E)	X (C)					EDTA Rückgewinnung			
41	Herstellung und Verarbeitung von Glas und künstlichen Mineralfasern													
42	Alkalichloridelektrolyse													
43	Herstellung von Chemiefasern, Folien und Schwammtuch nach dem Viskoseverfahren sowie von Celluloseacetatfasern										X			
45	Erdölverarbeitung					X (C)								
46	Steinkohleverkokung													
47	Wäsche von Rauchgasen aus Feuerungsanlagen													
48	Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe													
49	Mineralöhlhaltiges Abwasser	Betriebstagebuch (über Betriebs- und Hilfsstoffe)				X (E)					X			

Anhang nr.	Anwendungsbereiche	sonstiges	Fluorid	Schwermetalle	Leichtflüchtige halogenierte KW	Kohlenwasserstoffe ges	Phenol-index	Benzole und Derivate	Sulfid, MercaptanS	CN leicht freisetzbar	keine organischen Komplexbildner	mikrobizide Wirkstoffe	Alkylphenoethoxilate (APEO)	schlecht abbaubare Tenside
51	Oberirdische Ablagerung von Abfällen					X (C)								
53	Fotografische Prozesse (Silberhalogenid-Fotografie)	Betriebstagebuch (über Betriebs- und Hilfsstoffe)									X			
54	Herstellung von Halbleiterbauelementen				x(E)			X			X			
55	Wäschereien					X (D)								
56	Herstellung von Druckformen, Druckerzeugnissen und grafischen Erzeugnissen					X (C)					X			
57	Wollwäschereien	Betriebstagebuch (über Betriebs- und Hilfsstoffe)											X	X

Tabelle 8-3 Übersicht zu den IKSR-Zielvorgaben (ZV)

Substanz	ZV	Einheit	Substanz	ZV	Einheit
PCB	0,0001	µg/l	2,4'-DDD	0,001	µg/l
G – HCH	0,002	µg/l	4,4'-DDD	0,001	µg/l
Quecksilber	0,5	mg/kg	2,4'-DDE	0,001	µg/l
Cadmium	1	mg/kg	4,4'-DDE	0,001	µg/l
Kupfer	50	mg/kg	2,4'-DDT	0,001	µg/l
Zink	200	mg/kg	4,4'-DDT	0,001	µg/l
Blei	100	mg/kg	1,2,3-Trichlorbenzen	0,1	µg/l
Hexachlorbenzen	0,001	µg/l	1,2,4-Trichlorbenzen	0,1	µg/l
Ammonium, (NH ₄ -N)	200	µg/l	1,3,5-Trichlorbenzen	0,1	µg/l
Nickel	50	mg/kg	Drine / Aldrin	0,001	µg/l
AOX	50	µg/l	Drine / Dieldrin	0,001	µg/l
Trichlormethan	0,6	µg/l	Drine / Endrin	0,001	µg/l
Gesamtphosphor (P)	150	µg/l	Drine / Isodrin	0,001	µg/l
Atrazin	0,1	µg/l	A - HCH	0,1	µg/l
Endosulfan	0,001	µg/l	B - HCH	0,1	µg/l
Fenitrothion	0,001	µg/l	D - HCH	0,1	µg/l
Fenthion	0,007	µg/l	Dibutylzinnkation	0,8	µg/l
Chrom	100	mg/kg	Triphenylzinnkation	0,005	µg/l
Arsen	40	mg/kg	Tetrabutylzinn	0,001	µg/l
Dichlorvos	0,0007	µg/l	1,1,1-Trichlorethan	1	µg/l
Parathion-ethyl	0,0002	µg/l	Tetrachlorethen	1	µg/l
Parathion-methyl	0,01	µg/l	Tetrachlormethan	1	µg/l
Trifluralin	0,002	µg/l	3-Chloranilin	0,1	µg/l
4-Chloranilin	0,05	µg/l	1-Chlor-2-Nitrobenzen	1	µg/l
Tributylzinnkation	0,001	µg/l	1-Chlor-4-Nitrobenzen	1	µg/l
Azinphos-methyl	0,001	µg/l	2-Chlortoluen	1	µg/l
Bentazon	0,1	µg/l	4-Chlortoluen	1	µg/l
Malathion	0,02	µg/l	Hexachlorbutadien	0,5	µg/l
Simazin	0,06	µg/l	2,4-Dichlorphenoxy-Essigsäure	0,1	µg/l
Pentachlorphenol	0,1	µg/l	Diuron	0,006	µg/l
Benzen	2	µg/l	Isoproturon	0,1	µg/l
2-Chloranilin	0,1	µg/l	Mecoprop-P	0,1	µg/l
3,4-Dichloranilin	0,1	µg/l	1,4 Dichlorbenzen	0,02	µg/l
Azinphos-ethyl	0,1	µg/l	Benzo(a)pyren	0,01	µg/l
1-Chlor-3-Nitrobenzen	1	µg/l	Sume-PAK	0,1	µg/l
1,2-Dichlorethan	1	µg/l			
Trichlorethen	1	µg/l			

8.2 Anhang Arbeitspakete 3

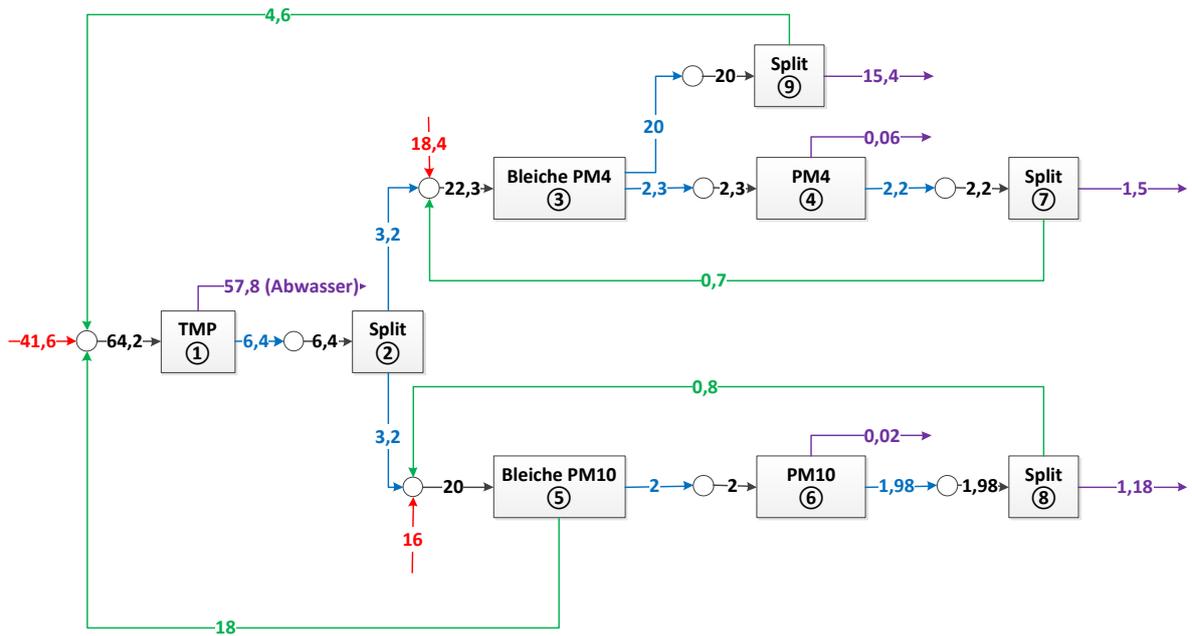


Bild 8-1 Fließbild Norske Skog (Walsum) mit DTPA-Massenströmen [kg/h]

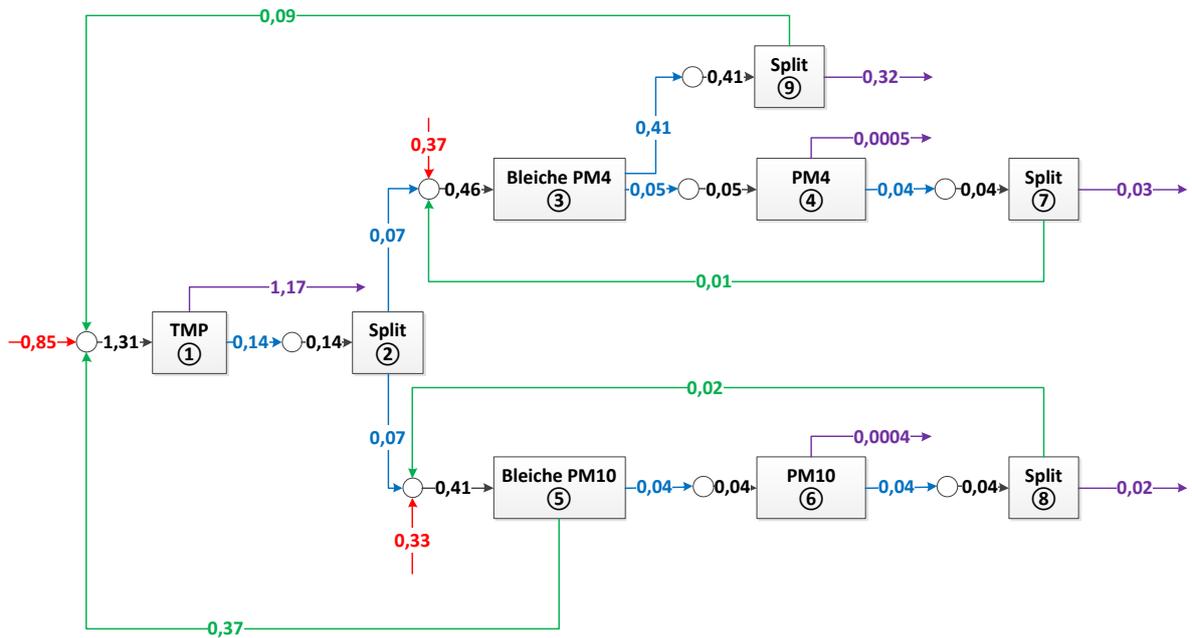


Bild 8-2 Fließbild Norske Skog (Walsum) mit DTPA-Massenströmen [kg/t Papier]

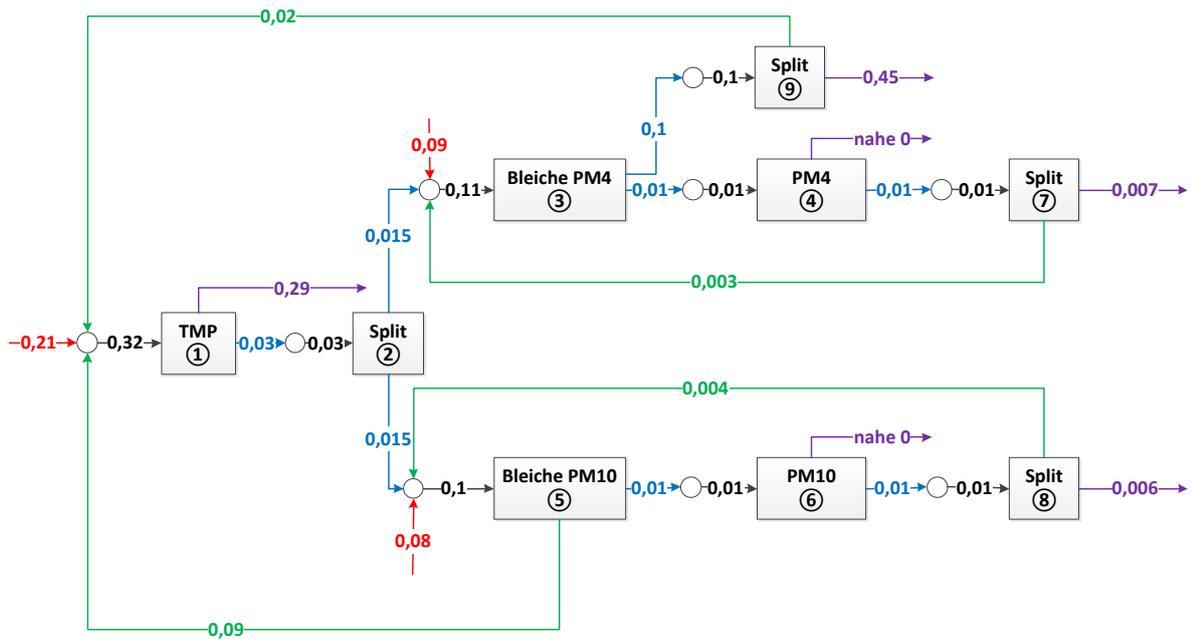


Bild 8-4 Fließbild Norske Skog (Walsum) mit DTPA-Massenströmen [kg/t Papier] bei DTPA-Reduktion um 75% durch Einsatz eines Ersatzstoffs

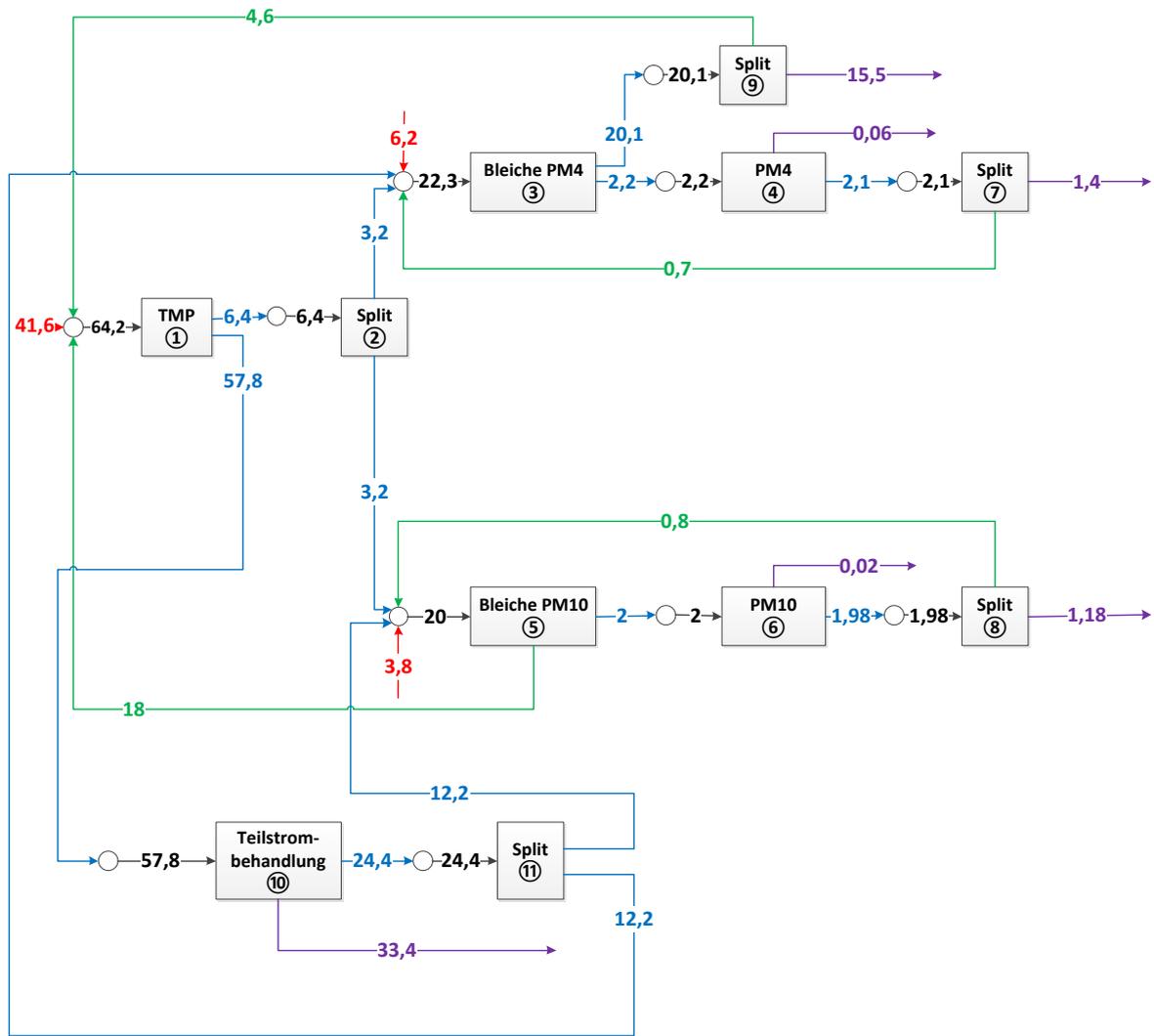


Bild 8-5 Fließbild Norske Skog (Walsum) mit DTPA-Massenströmen [kg/h] bei Teilstrombehandlung und Rückführung TMP-Abwasser – Variante a) nur mit Faserstoffabtrennung

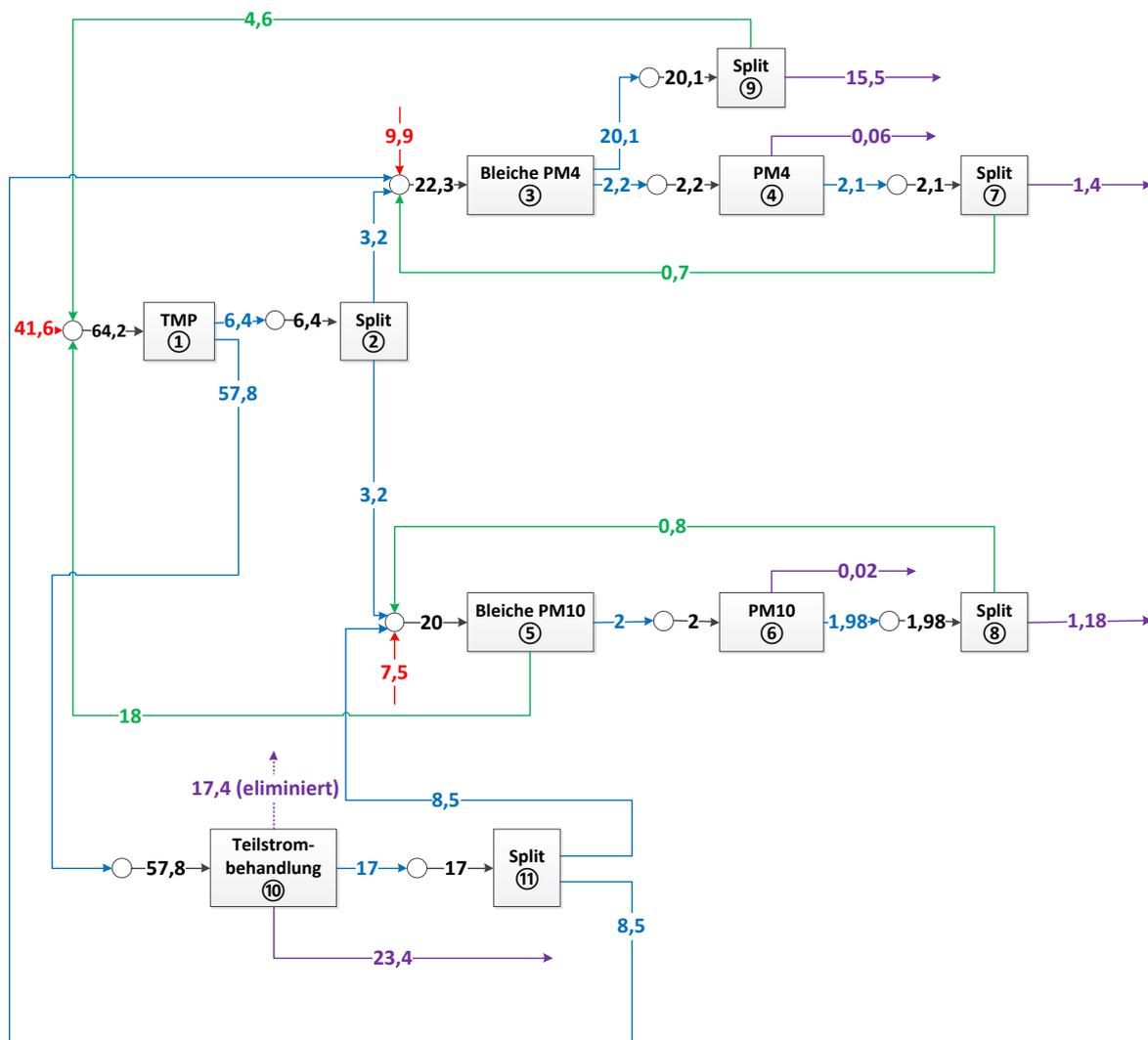


Bild 8-6 Fließbild Norske Skog (Walsum) mit DTPA-Massenströmen [kg/h] bei Teilstrombehandlung und Rückführung TMP-Abwasser – Variante b) mit biologischer Elimination von DTPA um 30% durch Aufbereitungsverfahren

8.3 Anhang Arbeitspaket 4

8.3.1 Material und Methoden

8.3.1.1 Datasheet Norit GAC 830 W



NORIT Datasheet

Electronic Version

NORIT GAC 830 W

NORIT GAC 830W is a granular activated carbon, which is suitable in a wide range of applications such as purification of (potable) water and industrial process liquids. NORIT GAC 830W is very suitable for removal of f.i. natural organics, colour bodies, pesticides, detergents, chlorinated solvents and compounds causing taste and odour problems. NORIT GAC 830W is produced by steam activation of coal; its superior hardness makes it particularly suited for thermal reactivation.

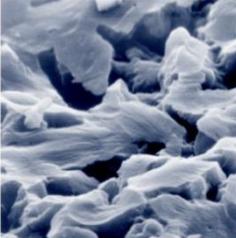
NORIT GAC 830W meets the requirements of the US Food Chemicals Codex (5th edition, 2004).

SPECIFICATIONS

Iodine number	min. 1000	-
Particle size > 8 mesh (2.36 mm)	max. 15	mass-%
Particle size < 30 mesh (0.60 mm)	max. 5	mass-%
Moisture (as packed)	max. 5	mass-%

GENERAL CHARACTERISTICS

Total surface area (B.E.T.)	1150	m ² /g
Apparent density	485	kg/m ³
Density backwashed and drained	425	kg/m ³
Ball-pan hardness	95	-
Effective Size D ₁₀	0.9	mm
Uniformity coefficient	1.7	-
Ash content	8	mass-%
pH	alkaline	-



Datasheet
Chemicals

Document No.
830WD

Product / Application
Granular activated carbon

Version
3 May 2005

NORIT Nederland B.V.
Nijverheidsweg-Noord 72
P.O. Box 105
3800 AC Amersfoort
The Netherlands
T: +31 (0)33 4648911
F: +31 (0)33 4617429
I: www.norit.com
E: sales@norit.com



FM 26618

The Purification Company



8.3.1.2 Filmtec NF270 Membranspezifikation

Product Information



FILMTEC™ Membranes

FILMTEC NF270 Nanofiltration Elements for Commercial Systems

Features

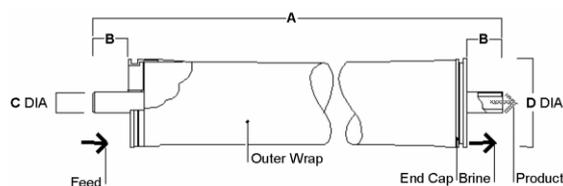
The FILMTEC™ NF270 membrane elements are ideal for removing a high percentage of TOC and THM precursors with medium to high salt passage and medium hardness passage. The FILMTEC NF270 membrane is an ideal choice for surface water and ground water where good organic removal is desired with partial softening.

Product Specifications

Product	Part Number	Active Area ft ² (m ²)	Applied Pressure psig (bar)	Permeate Flow Rate gpd (m ³ /d)	Stabilized Salt Rejection (%)
NF270-2540	149986	28 (2.6)	70 (4.8)	850 (3.2)	>97.0
NF270-4040	149987	82 (7.6)	70 (4.8)	2,500 (9.5)	>97.0

1. Permeate flow and salt rejection based on the following test conditions: 2,000 ppm MgSO₄, 77°F (25°C) and 15% recovery at the pressure specified above.
2. Permeate flows for individual NF270-2540 elements may vary by -20% / +30%. NF270-4040 individual elements may vary -15% / +50%.
3. Developmental products available for sale.

Figure 1



FilmTec sells coupler part number 89055 for use in multiple element housings. Each coupler includes two 2-210 EPR o-rings. FilmTec part number 89255.

Dimensions - Inches (mm)

Product	A	B	C	D
NF270-2540	40.0 (1,016)	1.19 (30)	0.75 (19)	2.4 (61)
NF270-4040	40.0 (1,016)	1.05 (27)	0.75 (19)	3.9 (99)

1. Refer to Film Tec Design Guidelines for multiple-element systems.
 2. NF270-2540 has a tape outer wrap. NF270-4040 has a fiberglass outer wrap.
- 1 inch = 25.4 mm

Operating Limits

• Membrane Type	Polyamide Thin-Film Composite
• Maximum Operating Temperature	113°F (45°C)
• Maximum Operating Pressure	600 psi (41 bar)
• Maximum Feed Flow Rate - 4040 elements	16 gpm (3.6 m ³ /hr)
- 2540 elements	6 gpm (1.4 m ³ /hr)
• Maximum Pressure Drop - tape wrapped	13 psig (0.9 bar)
- fibreglassed	15 psig (1.0 bar)
• pH Range, Continuous Operation ^a	2 - 11
• pH Range, Short-Term Cleaning (30 min.) ^b	1 - 12
• Maximum Feed Silt Density Index	SDI 5
• Free Chlorine Tolerance ^c	< 0.1 ppm

^a Maximum temperature for continuous operation above pH 10 is 95°F (35°C).

^b Refer to Cleaning Guidelines in specification sheet 609-23010 for NF90.

^c Under certain conditions, the presence of free chlorine and other oxidizing agents will cause premature membrane failure. Since oxidation damage is not covered under warranty, FilmTec recommends removing residual free chlorine by pretreatment prior to membrane exposure. Please refer to technical bulletin 609-22010 for more information.

Important Information

Proper start-up of reverse osmosis water treatment systems is essential to prepare the membranes for operating service and to prevent membrane damage due to overfeeding or hydraulic shock. Following the proper start-up sequence also helps ensure that system operating parameters conform to design specifications so that system water quality and productivity goals can be achieved.

Before initiating system start-up procedures, membrane pretreatment, loading of the membrane elements, instrument calibration and other system checks should be completed.

Please refer to the application information literature entitled "Start-Up Sequence" (Form No. 609-02077) for more information.

Operation Guidelines

Avoid any abrupt pressure or cross-flow variations on the spiral elements during start-up, shutdown, cleaning or other sequences to prevent possible membrane damage. During start-up, a gradual change from a standstill to operating state is recommended as follows:

- Feed pressure should be increased gradually over a 30-60 second time frame.
- Cross-flow velocity at set operating point should be achieved gradually over 15-20 seconds.
- Permeate obtained from first hour of operation should be discarded.

General Information

- Keep elements moist at all times after initial wetting.
- If operating limits and guidelines given in this bulletin are not strictly followed, the limited warranty will be null and void.
- To prevent biological growth during prolonged system shutdowns, it is recommended that membrane elements be immersed in a preservative solution.
- The customer is fully responsible for the effects of incompatible chemicals and lubricants on elements.
- Maximum pressure drop across an entire pressure vessel (housing) is 30 psi (2.1 bar).
- Avoid static permeate-side backpressure at all times.

FILMTEC™ Membranes
For more information about FILMTEC membranes, call the Dow Liquid Separations business:

North America: 1-800-447-4369
Latin America: (+55) 11-5188-9222
Europe: (+32) 3-450-2240
Pacific: +60 3 7968 3392
Japan: +813 5460 2100
China: +86 21 2301 9000
<http://www.filmtec.com>

Notice: The use of this product in and of itself does not necessarily guarantee the removal of cysts and pathogens from water. Effective cyst and pathogen reduction is dependent on the complete system design and on the operation and maintenance of the system.

Notice: No freedom from any patent owned by Seller or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. Seller assumes no obligation or liability for the information in this document. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.



8.3.1.3 Analyseverfahren des LC-OCD (DOC Labor Huber)

The "heart" of the LC-OCD system is the OC-Detector (OCD). The main components of the OCD are the so-called Graentzel Thin-Film Reactor and non-dispersive IR-Detector. Carrier gas (nitrogen) enters the reactor in the upper third of the reactor. The gas is split, about two third is flowing upwards and picks up inorganic carbon dioxide, i.e. carbon dioxide released from carbonic salts upon acidification. The other one third of the carrier gas flows downwards and picks up the organic carbon dioxide, i.e. the carbon dioxide released upon oxidation. This gas leaves the reactor at an outlet found at the lower end of the reactor (Organic Carbon Flow, OC). The mobile phase solution and the acidification solution enter the reactor at the upper end where they become mixed by means of Teflon pins placed inside a rotating quartz cylinder. The upper third of the reactor is UV-shielded and the counter-current inorganic carbon flow strips all carbon dioxide which was either already present, or was formed by acidification from carbonate salts, hence all inorganic carbon. The residence time of the solution in this area is about 20 seconds. The solution continues its way down the inner side of the reactor mantle (gravity-driven) and enters the UV-exposed area where the carrier gas in co-flow direction downwards picks up carbon dioxide released by oxidation (hence organic carbon, OC). This carbon dioxide is quantified in the NDIR cuvette. The thinness of the liquid film and the active stirring by the Teflon pins guarantees a rapid oxidation and stripping process. This is the unique feature of the Graentzel reactor, that both reactions are performed quantitatively and in relatively short time. This is necessary to be able to use the system as a chromatographic detector. Another very important feature is that the reactor operates with constant pressure, temperature and volume. No valves are used. This means that the residence time of the measuring gas in the IR cuvette is extremely stable. This allows high-sensitivity analysis even in the sub-ppb-range. Owing to the large inner gas volume of the Graentzel reactor it takes relatively long time to fully expel all "OC" carbon dioxide from the oxidation process. Thus, narrow peaks are not possible, but for the chromatograms this disadvantage is of less importance because the diffusion process in the chromatographic separation process leads to peak-broadening which exceeds the peak-broadening caused by the OCD (DOC-LABOR, 2012).

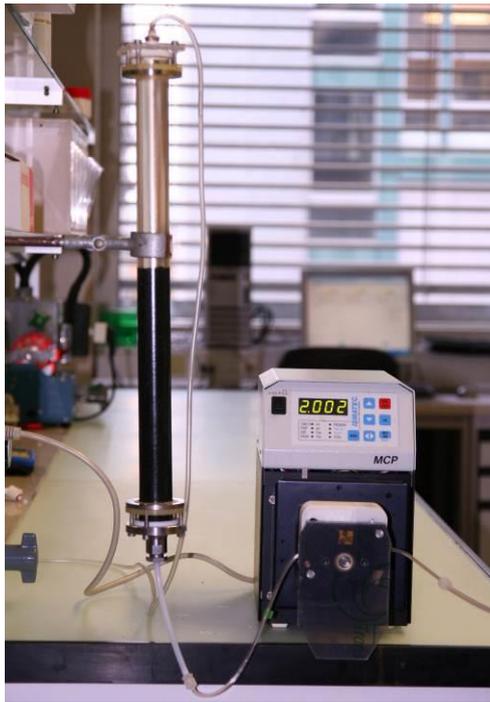


Bild 8-7 Aufbau Säulenexperiment zur Adsorption an Aktivkohle (Laborexperimente)

Tabelle 8-5 DOC Konzentration im Zulauf und Ablauf des MBR und im Ablauf der GAK Adsorptionsäule im Pilotmaßstab

Datum	Versuchs-tag	BV	Zulauf	Ablauf MBR		Ablauf GAK		Gesamt-rückhalt [%]
			[mg/L]	[mg/L]	Rückhalt MBR [%]	mg/L	Rückhalt GAK Säule [%]	
08.06.11	1	12	128,39	35,94	72,0	6,72	81,3	94,8
10.06.11	3	36	132,46	48,32	63,5	6,75	86,0	94,9
11.06.11	4	48	303,11	78,42	74,1	8,75	88,8	97,1
15.06.11	8	96	232,11	70,63	69,6	10,68	84,9	95,4
17.06.11	10	120	266,11	74,59	72,0	9,68	87,0	96,4
20.06.11	13	156	154,43	82,04	46,9	13,53	83,5	91,2
24.06.11	17	204	374,58	100,67	73,1	10,01	90,1	97,3
27.06.11	20	240	446,33	107,52	75,9	9,65	91,0	97,8
29.06.11	22	264	546,38	164,24	69,9	52,36	68,1	90,4
01.07.11	24	288	411,87	161,13	60,9	91,21	43,4	77,9
04.07.11	27	324	345,84	133,22	61,5	96,37	27,7	72,1
06.07.11	29	348	141,64	72,20	49,0	63,48	12,1	55,2
08.07.11	31	372	120,21	79,63	33,8	71,81	9,8	40,3
15.07.11	38	456	88,03	86,04	2,3	52,91	38,5	39,9
22.07.11	45	540	95,11	73,54	22,7	38,87	47,2	59,1
29.07.11	52	624	95,97	47,64	50,4	30,14	36,7	68,6
05.08.11	59	708	50,14	36,87	26,5	42,19	-14,4	15,9
12.08.11	66	792	57,21	19,12	66,6	25,35	-32,6	55,7

19.08.11	73	876	154,75	33,64	78,3	29,14	13,4	81,2
26.08.11	80	960	218,17	54,01	75,2	22,90	57,6	89,5
02.09.11	87	1044	218,96	55,61	74,6	28,04	49,6	87,2

8.3.2 Anhang zum Ergebnisteil

8.3.2.1 Behandlung von Abwasser der chemisch-pharmazeutischen Industrie

Verwendeter Teststand



Bild 8-8 Simatec Teststand für die Nanofiltrationsexperimente

Ermittlung der Gleichgewichts-Adsorptionsisothermen

Die Beladung der Aktivkohle im Gleichgewichtszustand q_e [mg TOC/g GAK] wurde für jede Probe mittels folgender Formel bestimmt:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{V \cdot m}$$

C_0 :	TOC Gehalt der Probe (in Abwesenheit des Adsorbens)
C_e :	TOC Gehalt der Probe im Gleichgewichtszustand
V	Eingesetztes Probenvolumen(100 ml)
m	Menge eingesetzter GAK

Die Isotherme als Zusammenhang zwischen der Sorbensbeladung und der Gleichgewichtskonzentration ist in Bild 8-9 mit Anpassungen nach Freundlich und Langmuir dargestellt.

Die Freundlich Isotherme wird durch folgende Formel beschrieben:

$$q_e = K_F \cdot C_e^n$$

mit

q_e Beladung der Aktivkohle im Gleichgewichtszustand (mg TOC/g GAK),

C_e TOC Gehalt der Probe im Gleichgewichtszustand (mg TOC/l), und K_F und n Konstanten für Adsorbat und Adsorbens.

Die Langmuir Isotherme wird durch folgende Formel beschrieben:

$$q_e = \frac{K_L \cdot q_{max} \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

mit q_{max} und K_L als Konstanten des Adsorbat und Adsorbens

Die Konstanten wurden in MS Excel mit der Solver add-in Funktion ermittelt. Beide Modelle zeigen bilden das Sorptionsverhalten ähnlich gut ab, wobei die Freundliche Isotherme eine etwas bessere Anpassung zeigt, wenn man R^2 zur Bewertung heranzieht.

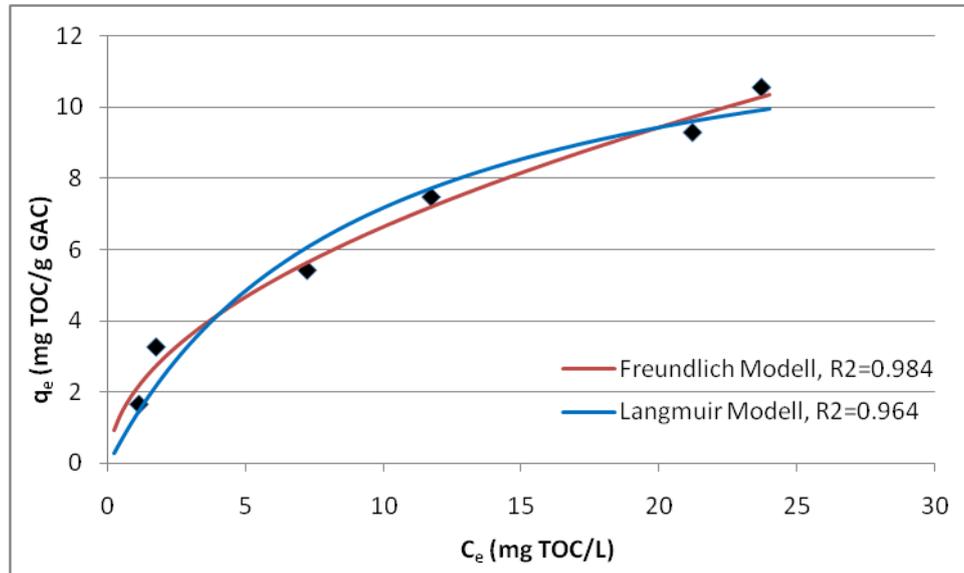


Bild 8-9 Ermittelte Beladung der Aktivkohle im Gleichgewichtszustand und Anpassung nach Freundlich bzw. Langmuir Isothermen Modell

Daten der LC-OCD Charakterisierung**Tabelle 8-6 Gehalt und Zusammensetzung des organischen Kohlenstoff im Permeate des MBR und nach Adsorption an GAK in Batchversuchen.**

In der hydrophilen Kohlenstofffraktion wird unterschieden zwischen: Biopolymere, Huminstoffe, Building blocks; Analyse des 100 l Batch für die Laborexperimente

		MBR Ablauf	0.10 % GAK		0.14 % GAK		0.3 % GAK		0.5 % GAK		1 % GAK		2 % GAK		
		DOC													
		$\mu\text{g/L C}$	%												
		40'293	100%	30'293	100%	28'120	100%	16'978	100%	8'848	100%	5'707	100%	2'446	100%
Hydrophobic	in DOC	40'294		30'294	25%	28'119	30%	16'978	58%	8'848	78%	5'707	86%	2'446	94%
		17'903	44%	12'485	41%	11'510	41%	6'824	40%	1'358	15%	3'085	54%	622	25%
Hydrophilic	in DOC	22'391	56%	17'809	59%	16'609	59%	10'154	60%	7'490	85%	2'622	46%	1'824	75%
		22'390		17'809	20%	16'610	26%	10'153	55%	7'488	67%	2'622	88%	1'824	92%
Biopolymere	in hydrophilic C	570	1%	312	1%	134	1%	257	2%	377	4%	196	3%	107	4%
Huminstoffe		6'881	17%	5'948	20%	5'335	19%	4'026	24%	2'727	31%	380	7%	139	6%
Building blocks		5'176	13%	4'185	14%	3'933	14%	2'397	14%	1'222	14%	209	4%	53	2%
LMW Neutrals		9'763	24%	7'364	24%	7'208	26%	3'473	21%	3'162	36%	1'821	32%	1'519	62%
LMW acids		--	--	--	--	--	--	--	--	--	16	0.3%	6	0.3%	
				$\mu\text{g/L C}$	% re- moval										
DOC Gesamt		40'294		30'294	25%	28'119	30%	16'978	58%	8'848	78%	5'707	86%	2'446	94%
Biopolymere		570		312	45%	134	76%	257	55%	377	34%	196	66%	107	81%
Huminstoffe		6'881		5'948	14%	5'335	22%	4'026	41%	2'727	60%	380	94%	139	98%
Building blocks		5'176		4'185	19%	3'933	24%	2'397	54%	1'222	76%	209	96%	53	99%
LMW Neutrals		9'763		7'364	25%	7'208	26%	3'473	64%	3'162	68%	1'821	81%	1'519	84%

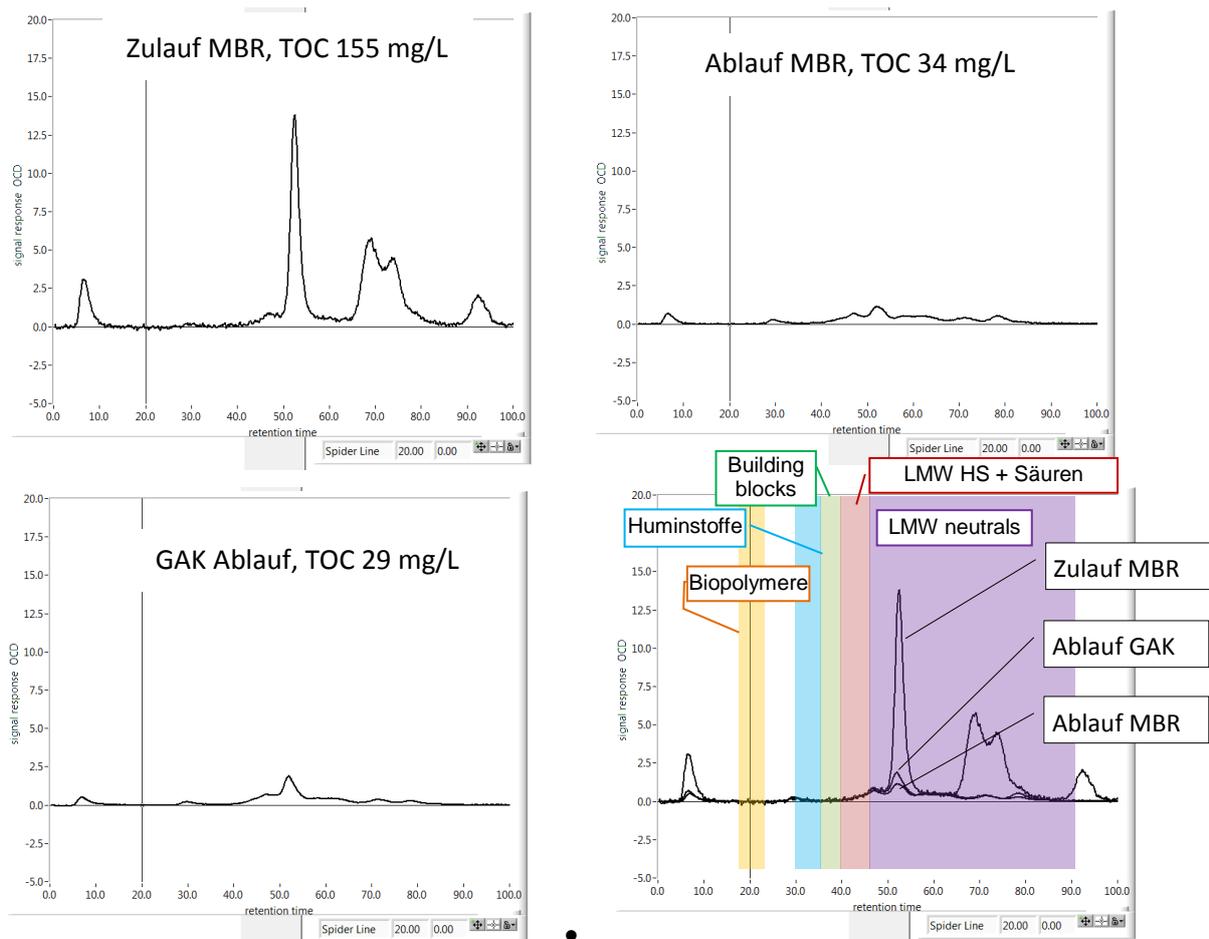


Bild 8-10

Abbildung 1 LC-OCD Chromatogramme Tage 66-73 (790-880 BV): Zulauf MBR, Ablauf MBR, GAK Ablauf, Überlagerung



Bild 8-11 MBR Ablauf (links), aufkonzentrierter MBR Ablauf (Mitte) und Permeat (rechts)