

Spurenstoffelimination auf der Kläranlage Detmold mittels der Kombination von Ozon mit nachgeschalteter Aktivkohlefiltration

Projektergebnisse im Rahmen des Zuwendungsbescheids
0-01/12-Dt der Bezirksregierung Detmold

Mai 2017

Projektpartner

Antragsteller

Stadt Detmold
 Der Bürgermeister
 Tiefbau- und Immobilienmanagement
 5.1 Abwasserreinigung und Betrieb Kanal
 Rosental 21
 32756 Detmold

Projektbeteiligte

 <p>Hydro Ingenieure</p>	<p>Hydro-Ingenieure Planungsgesellschaft für Siedlungswasserwirtschaft mbH Beratende Ingenieure Dipl.-Ing. Klaus Alt Dipl.-Ing. Silke Kuhlmann Dipl.-Ing. Dominik Sikorski Stockkampstraße 10 40477 Düsseldorf</p>
<p>Hochschule Ostwestfalen-Lippe <i>University of Applied Sciences</i></p>	<p>Hochschule Ostwestfalen-Lippe Labor für Siedlungswasserwirtschaft Prof. Dr.-Ing. Ute Austermann-Haun Dipl.-Ing. Jan Felix Meier Emilienstr. 45 32756 Detmold</p>
 <p>IWW</p>	<p>IWW – Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH Dr.-Ing. Andreas Nahrstedt Moritzstraße 26 45476 Mülheim an der Ruhr</p>

Zitierweise:

Austermann-Haun, U.; Meier, J. F.; Nahrstedt, A.; Sikorski, D.; Kuhlmann, S.; Alt, K.;
 (2017):

Spurenstoffelimination auf der Kläranlage Detmold mittels der Kombination von Ozon mit
 nachgeschalteter Aktivkohlefiltration. Abschlussbericht, gerichtet an das Ministerium für
 Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes
 Nordrhein-Westfalen

Danksagung

Alle Projektbeteiligten bedanken sich für die Projektförderung in Form einer Zuwendung durch das Land NRW (MKULNV-NRW) sowie für die fachliche und administrative Unterstützung durch die Bezirksregierung Detmold (Zuwendungsbescheid 0-01/12-Dt vom 12.12.2012) sowie die Unterstützung durch das Personal der Kläranlage Detmold bei der Versuchsdurchführung.



Prof. Dr.-Ing. Ute Austermann-Haun

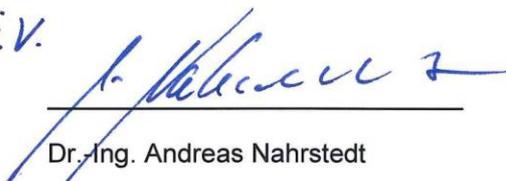
Hochschule Ostwestfalen-Lippe



Dipl.-Ing. Jan Felix Meier

Hochschule Ostwestfalen-Lippe

i.V.



Dr.-Ing. Andreas Nahrstedt

IWW Zentrum Wasser



Hydro-Ingenieure
 Planungsgesellschaft für
 Siedlungswasserwirtschaft mbH
 Beratende Ingenieure
 Dipl.-Ing. Klaus Alt
 Hydro-Ingenieure GmbH



Hydro-Ingenieure
 Planungsgesellschaft für
 Siedlungswasserwirtschaft mbH
 Beratende Ingenieure
 Dipl.-Ing. Silke Kuhlmann
 Hydro-Ingenieure GmbH

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Beschreibung der Kläranlage Detmold	4
2.2	Anforderungen an die Abwasserqualität im Zulauf der vierten Reinigungsstufe	5
2.3	Eliminationsverfahren für Mikroverunreinigungen	8
2.4	Leitparameter	9
2.5	Ozonungsverfahren	15
2.5.1	Allgemeine Übersicht	15
2.5.2	Berechnung des Abbaus von Spurenstoffen und Mikroorganismen	20
2.6	Adsorptive Verfahren	24
2.7	Vergleich der Eliminationsleistung von oxidativen und adsorptiven Verfahren	28
2.8	Kombinationsverfahren Ozonung mit nachgeschalteter Adsorption	30
3	Material und Methoden	34
3.1	Analytik	34
3.2	Halbtechnische Versuchsanlage	35
3.2.1	Verfahrensschema	35
3.2.2	Ozonversuchsanlage	36
3.2.3	Aktivkohlefilter	39
4	V Versuchsergebnisse und deren Diskussion	43
4.1	Grundsätzliches zur Auswertung	43
4.2	Laborversuche zur Ozonung	44
4.3	Auswertung der Standard-Abwasserparameter	48
4.4	Auswertung der Messdaten für die Mikroverunreinigungen	54
4.5	Untersuchung der Spülwässer von BAK 1, BAK 2 und GAK 3	83

5	Großtechnische Auslegung und Kostenvergleich	85
5.1	Berechnung durchsetzbarer Bettvolumina der GAK in der Verfahrenskombination mit Ozon	85
5.2	Klärtechnische Bemessung	87
5.3	Kostenvergleich	88
6	Zusammenfassung	93
7	Literaturverzeichnis	98
8	Anhang	109
8.1	Machbarkeitsstudien in Nordrhein-Westfalen	109
8.2	Zu- und Ablaufkonzentrationen an den einzelnen Probetagen	111
8.3	Klärtechnische Berechnung	8-121

Tabellenverzeichnis

TABELLE 1:	BEISPIELHAFT KONTENTRATIONEN ORGANISCHER MIKROVERUNREINIGUNG OBERHALB UND UNTERHALB DER KLÄRANLAGE MÜNSTER-GEIST (MAUS UND ANTE, 2016)	6
TABELLE 2:	BIOLOGISCHE ELIMINATION AUSGEWÄHLTER MIKROVERUNREINIGUNGEN (LUBW, 2014; GÖTZ ET AL., 2015)	7
TABELLE 3:	INDIKATORSUBSTANZEN FÜR DEN ABBAU ORGANISCHER MIKROVERUNREINIGUNGEN INFOLGE BIOLOGISCHER PROZESSE BEI DER ABWASSERREINIGUNG (JEKEL UND DOTT, 2013)	7
TABELLE 4:	INDIKATORSUBSTANZEN ZUR BEWERTUNG DER ADSORBIERBARKEIT AN AKTIVKOHLE (JEKEL UND DOTT, 2013)	10
TABELLE 5:	INDIKATORSUBSTANZEN ZUR BEWERTUNG DER TRANSFORMATIONSLEISTUNG EINER OZONUNG (JEKEL UND DOTT, 2013)	11
TABELLE 6:	LEITPARAMETER DES KOMS.BW, DES TP 6, DER EAWAG (SCHWEIZ) SOWIE RISKWA (KOM-M.NRW, 2016B)	12
TABELLE 7:	LEITPARAMETERAUSWAHL FÜR DIE HIER VORGESTELLTEN PILOTVERSUCHE AUF GRUNDLAGE DER AUSWERTUNG DER LISTE DES KOM-M.NRW (2016B)	13
TABELLE 8:	UMFANG DER INDIKATORSUBSTANZEN ZUR BEWERTUNG DER REINIGUNGSLEISTUNG (JEKEL UND DOTT, 2013; KOM-M.NRW, 2016B)	14
TABELLE 9:	OZONDOSIS SOWIE Z_{SPEZ} FÜR AUSGEWÄHLTE KLÄRANLAGEN	16
TABELLE 10:	KLÄRANLAGEN MIT EINER OZONUNG (STAND: 19.01.2017)	19
TABELLE 11:	VOR- UND NACHTEILE EINER OZONUNG AUF DER KLÄRANLAGE (SISTIG, 2016)	19
TABELLE 12:	KINETISCHE KONSTANTEN FÜR DEN ABBAU VON WASSERINHALTSSTOFFEN MIT OZON UND OH [•] -RADIKALEN	22
TABELLE 13:	VOR- UND NACHTEILE EINER ELIMINATION VON MIKROVERUNREINIGUNGEN MITTELS GAK (SISTIG, 2016)	27
TABELLE 14:	VERGLEICH VON OZON UND AKTIVKOHLE	28
TABELLE 15:	AUSGEWÄHLTE MIKROVERUNREINIGUNGEN FÜR DAS VERFAHRENSMONITORING, IHRE BESTIMMUNGSGRENZE (BG) UND ANALYSEMETHODE (EUROFINS UMWELT WEST GMBH, 2015B)	34
TABELLE 16:	BESTIMMUNGSGRENZEN (BG) UND ANALYSEMETHODEN DER ABWASSERTECHNISCHEN ANALYSE (EUROFINS UMWELT WEST GMBH, 2015) FÜR DIE UNTERSUCHTEN STANDARD-ABWASSERPARAMETER	35
TABELLE 17:	BESTANDTEILE UND VERFAHRENSPARAMETER DER OZONVERSUCHSANLAGE	38
TABELLE 18:	VERFAHRENSPARAMETER DER FILTER BAK 1, BAK 2 SOWIE GAK 3	39
TABELLE 19:	SCHWELLENWERTE FÜR DIE STANDARD-ABWASSERPARAMETER NACH ABWAG (2016)	43
TABELLE 20:	STATISTISCHE AUSWERTUNG DER MESSWERTE ALLER STANDARDPARAMETER IM ZULAUF OZONUNG UND GAK 3 (N=9)	49

TABELLE 21:	STATISTISCHE AUSWERTUNG DER MESSWERTE ALLER STANDARDPARAMETER IM ABLAUF OZONUNG (N=9)	49
TABELLE 22:	STATISTISCHE AUSWERTUNG DER MESSWERTE ALLER STANDARDPARAMETER IM ABLAUF BAK 1 (N=9)	49
TABELLE 23:	STATISTISCHE AUSWERTUNG DER MESSWERTE ALLER STANDARDPARAMETER IM ABLAUF BAK 2 (N=9)	50
TABELLE 24:	STATISTISCHE AUSWERTUNG DER MESSWERTE ALLER STANDARDPARAMETER IM ABLAUF GAK 3 (N=9)	50
TABELLE 25:	MITTLERER CSB DES ZU- UND ABLAUFES DER OZONUNG SOWIE DES ABLAUFES VON BAK 1, BAK 2 SOWIE GAK 3 MIT DER ELIMINATIONSLEISTUNG	50
TABELLE 26:	ZU- UND ABLAUFKONZENTRATION DER VERFAHRENSSTUFEN FÜR DIE PARAMETER NH ₄ -N, NO ₂ -N, NO ₃ -N SOWIE KN AN EINZELNEN PROBENAHMETAGEN	51
TABELLE 27:	AFS-KONZENTRATION AN DEN ZU- UND ABLÄUFEN DER VERFAHRENSSTUFEN AN EINZELNEN PROBENAHMETAGEN	52
TABELLE 28:	BIS ZU DEN PROBENAHMEN DURCHGESETZTE BETTVOLUMINA IN DEN AKTIVKOHLEFILTERN	54
TABELLE 29:	STATISTISCHE DATEN DER ZULAUFKONZENTRATIONEN ZUR VERSUCHSANLAGE (MINIMUM, MAXIMUM, MITTELWERT, 85-%-PERZENTILWERT, N=9) MIT ANGABE DER BESTIMMUNGSGRENZE (BG)	55
TABELLE 30:	ZU- UND ABLAUFKONZENTRATIONEN DER GEMESSENEN MIKROVERUNREINIGUNGEN DER EINZELNEN VERSUCHSANLAGENSTUFEN	60
TABELLE 31:	BIOLOGISCHE ELIMINATION IM BELEBUNGSBECKEN SOWIE BENÖTIGTE RESTEELIMINATION DURCH VIERTE REINIGUNGSSTUFE (LUBW, 2014; GÖTZ ET AL., 2015)	62
TABELLE 32:	VERGLEICH DER ELIMINATIONSLEISTUNG VERSCHIEDENER VERFAHREN [%] - MITTELWERTE	79
TABELLE 33:	ÜBERSICHT INVESTITIONSKOSTEN	88
TABELLE 34:	ÜBERSICHT BETRIEBSKOSTEN	89
TABELLE 35:	ÜBERSICHT JAHRESKOSTEN	92
TABELLE 36:	AUFLISTUNG VON MACHBARKEITSSUDIEN DES LANUV NRW VON 2011 - 2016	109
TABELLE 37:	MESSERGEBNISSE PROBENAHMETAG 1 (27.4.2016)	111
TABELLE 38:	MESSERGEBNISSE PROBENAHMETAG 2 (15.06.2016)	112
TABELLE 39:	MESSERGEBNISSE PROBENAHMETAG 3 (11.07.2016)	113
TABELLE 40:	MESSERGEBNISSE PROBENAHMETAG 4 (03.08.2016)	114
TABELLE 41:	MESSERGEBNISSE PROBENAHMETAG 5 (25.08.2016)	115
TABELLE 42:	MESSERGEBNISSE PROBENAHMETAG 6 (21.09.2016)	116
TABELLE 43:	MESSERGEBNISSE PROBENAHMETAG 7 (25.10.2016)	117
TABELLE 44:	MESSERGEBNISSE PROBENAHMETAG 8 (29.11.2016)	118
TABELLE 45:	MESSERGEBNISSE PROBENAHMETAG 9 (11.01.2017)	119
TABELLE 46:	MESSERGEBNISSE PROBENAHMETAG 10 (22.02.2017)	120

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1:	LUFTBILD DER KA DETMOLD (GOOGLE MAPS, 2017)	4
ABBILDUNG 2:	GLIEDERUNG DER VERFAHREN ZUR ELIMINATION VON SPURENSTOFFEN (HILLENBRAND ET AL., 2015)	8
ABBILDUNG 3:	EINBINDUNG DER OZONUNG IN DEN KLÄRPROZESS (KOMS.BW, 2017)	18
ABBILDUNG 4:	SCHEMATISCHE INNERE STRUKTUR VON AKTIVKOHLE (BRENDDEL, 1997, VERÄNDERT NACH MARCUS, 2005)	25
ABBILDUNG 5:	FLIEßSCHEMA IWW-PILOTANLAGE OZONUNG UND GAK	36
ABBILDUNG 6:	OZONVERSUCHSANLAGE	37
ABBILDUNG 7:	FLIEßSCHEMA VERSUCHSANLAGE OZON (STETTER UND ROHN, 2015)	37
ABBILDUNG 8:	AKTIVKOHLE-FILTERSÄULEN	39
ABBILDUNG 9:	FLIEßSCHEMA VON DER GAK-ADSORPTIONSVERSUCHSANLAGE (STETTER UND ROHN, 2015)	40
ABBILDUNG 10:	MESS- UND STEUEREINRICHTUNG FÜR DIE FILTERSPÜLUNG	41
ABBILDUNG 11:	EINFLUSS DER FILTERANZAHL AUF DIE VERBESSERUNG DER STANDZEIT (BORNEMANN ET AL., 2015)	44
ABBILDUNG 12:	OZONZEHRUNG DER PROBE VOM ZULAUF DER PILOTANLAGE VOM 11.07.2016 NACH DOSIERUNG VON 3 UND 4 MG/L OZON (MIT DER DOSIS VON 2 MG/L OZON WAR BEREITS UNMITTELBAR NACH ZUGABE KEIN OZON MEHR MESSBAR)	45
ABBILDUNG 13:	IM LABORVERSUCH ERZIELTE TRANSFORMATION DER STOFFE 4- CHLORBENZoesÄURE (PCBA, $C_0 = 1,0 \mu\text{MOL/L}$), BISPHENOL A ($C_0 = 0,8$ $\mu\text{MOL/L}$), SULFAMETHOXAZOL ($C_0 = 1,0 \mu\text{MOL/L}$) UND CARBAMAZEPIN ($C_0 = 1,0 \mu\text{MOL/L}$) NACH DOSIERUNG VON 2, 3 UND 4 MG/L OZON	46
ABBILDUNG 14:	AUS DER TRANSFORMATION FÜR PCBA BERECHNETE OH° - RADIKALEXPOSITION UND AUS DIESER SOWIE DER TRANSFORMATION VON CARBAMAZEPIN BERECHNETE OZONEXPOSITION FÜR DIE DOSIERUNG VON 2, 3 UND 4 MG/L OZON	46
ABBILDUNG 15:	AUS DEN EXPOSITIONEN FÜR PCBA UND CARBAMAZEPIN MODELLTHEORETISCH (KINETISCHE KONSTANTEN SIEHE TABELLE 12) BERECHNETE TRANSFORMATION EINIGER MIKROVERUNREINIGUNGEN IM VERGLEICH ZU DEN MESSWERTEN DER LABORVERSUCHE	47
ABBILDUNG 16:	IN DEN VERSUCHEN MIT DER PROBE VOM ZULAUF DER PILOTANLAGE VOM 11.07.2016 NACH DOSIERUNG VON 2, 3 UND 4 MG/L OZON GEBILDETE BROMATKONZENTRATION NEBST BLINDWERT	48
ABBILDUNG 17:	DOC-ELIMINATIONSLEISTUNG DER VERFAHRENSSTUFEN AN DEN EINZELNEN PROBENAHMETAGEN (N=9) BIS 22.02.2017	53
ABBILDUNG 18:	BETT VOLUMINA IN ABHÄNGIGKEIT DER VERSUCHSDAUER UND DER PROBENAHMETAGE	54
ABBILDUNG 19:	MIT LOGARITHMISCH SKALIERTER Y-ACHSE: IN ROT DIE SPURENSTOFF-ZULAUFKONZENTRATIONEN IN $\mu\text{G/L}$ ZUR PILOTANLAGE (IN ALLEN DIAGRAMMEN IDENTISCH) UND IN BLAU DIE ABLAUFKONZENTRATIONEN DER JEWEILIGEN VERFAHRENSSTUFE	

	OBEN: OZONUNG; 2. V. OBEN: BAK 1 MIT EBCT = 50 MIN; 3. V. OBEN: BAK 2 MIT EBCT = 25 MIN; UNTEN: GAK 3 MIT EBCT = 25 MIN	58
ABBILDUNG 20:	ELIMINATIONSLEISTUNG DES BAK 1 BEZOGEN AUF ACHT DER VIERZEHN MIKROVERUNREINIGUNGEN UND IHREN SPEZIFISCHEN DURCHSATZ (BV)	63
ABBILDUNG 21:	ELIMINATIONSLEISTUNG DES BAK 2 BEZOGEN AUF ACHT DER VIERZEHN MIKROVERUNREINIGUNGEN UND IHREN SPEZIFISCHEN DURCHSATZ (BV)	63
ABBILDUNG 22:	ELIMINATIONSLEISTUNG DES GAK 3 BEZOGEN AUF ACHT DER VIERZEHN MIKROVERUNREINIGUNGEN UND IHREN SPEZIFISCHEN DURCHSATZ (BV)	64
ABBILDUNG 23:	ELIMINATIONSLEISTUNG DES BAK 1 BEZOGEN AUF DIE SECHS LEITPARAMETER DER VIERZEHN MIKROVERUNREINIGUNGEN UND IHREN SPEZIFISCHEN DURCHSATZ (BV)	64
ABBILDUNG 24:	ELIMINATIONSLEISTUNG DES BAK 2 BEZOGEN AUF DIE SECHS LEITPARAMETER DER VIERZEHN MIKROVERUNREINIGUNGEN UND IHREN SPEZIFISCHEN DURCHSATZ (BV)	65
ABBILDUNG 25:	ELIMINATIONSLEISTUNG DES GAK 3 BEZOGEN AUF DIE SECHS LEITPARAMETER DER VIERZEHN MIKROVERUNREINIGUNGEN UND IHREN SPEZIFISCHEN DURCHSATZ (BV)	65
ABBILDUNG 26:	SPEZIFISCHE OZONDOSIS IM VERLAUF DES BETRACHTUNGSZEITRAUMES UND MITTLERE SPEZIFISCHE OZONDOSIS (0,24 MG O ₃ /MG DOC)	66
ABBILDUNG 27:	ELIMINATION VON AMIDOTRIZOESÄURE DURCH DIE OZONUNG BEI 2 MG O ₃ /L, Z _{SPEZ.} = 0,24 MG O ₃ /MG DOC UND DEN NACHGESCHALTETEN BAK-FILTERN 1 UND 2 SOWIE DEM REFERENZFILTER GAK IN ABHÄNGIGKEIT DER DURCHGESETZTEN BETTVOLUMINA	68
ABBILDUNG 28:	VERGLEICH DER ABHÄNGIGKEIT NORMIERTER ABLAUFKONZENTRATIONEN C/C ₀ FÜR AMIDOTRIZOESÄURE VON DEN DURCHGESETZTEN BETTVOLUMINA DER GROßTECHNISCHEN GAK-ADSORBER AUF DEN KOMMUNALEN KLÄRANLAGEN OBERE LUTTER, GÜTERSLOH-PUTZHAGEN, BAD OEYNHAUSEN UND HARSEWINKEL MIT DEN HIER PILOTIERTEN GAK UND BAK AUF DER KLÄRANLAGE DETMOLD	69
ABBILDUNG 29:	ELIMINATION VON BENZOTRIAZOL DURCH DIE OZONUNG BEI 2 MG O ₃ /L, Z _{SPEZ.} = 0,24 MG O ₃ /MG DOC UND DEN NACHGESCHALTETEN BAK-FILTERN 1 UND 2 SOWIE DEM REFERENZFILTER GAK 3 IN ABHÄNGIGKEIT DER DURCHGESETZTEN BETTVOLUMINA	70
ABBILDUNG 30:	VERGLEICH DER ABHÄNGIGKEIT NORMIERTER ABLAUFKONZENTRATIONEN C/C ₀ FÜR BENZOTRIAZOL VON DEN DURCHGESETZTEN BETTVOLUMINA DER GROßTECHNISCHEN GAK-ADSORBER AUF DEN KOMMUNALEN KLÄRANLAGEN OBERE LUTTER, GÜTERSLOH-PUTZHAGEN, BAD OEYNHAUSEN UND HARSEWINKEL MIT DEN HIER PILOTIERTEN GAK UND BAK AUF DER KLÄRANLAGE DETMOLD	71

- ABBILDUNG 31: ELIMINATION VON CARBAMAZEPIN DURCH DIE OZONUNG BEI 2 MG O₃/L, Z_{SPEZ.} = 0,24 MG O₃/MG DOC UND DEN NACHGESCHALTETEN BAK-FILTERN 1 UND 2 SOWIE DEM REFERENZFILTER GAK 3 IN ABHÄNGIGKEIT DER DURCHGESETZTEN BETTVOLUMINA 72
- ABBILDUNG 32: ELIMINATION VON CLARITHROMYCIN DURCH DIE OZONUNG BEI 2 MG O₃/L, Z_{SPEZ.} = 0,24 MG O₃/MG DOC UND DEN NACHGESCHALTETEN BAK-FILTERN 1 UND 2 SOWIE DEM REFERENZFILTER GAK 3 IN ABHÄNGIGKEIT DER DURCHGESETZTEN BETTVOLUMINA 73
- ABBILDUNG 33: ELIMINATION VON DICLOFENAC DURCH DIE OZONUNG BEI 2 MG O₃/L, Z_{SPEZ.} = 0,24 MG O₃/MG DOC UND DEN NACHGESCHALTETEN BAK-FILTERN 1 UND 2 SOWIE DEM REFERENZFILTER GAK 3 IN ABHÄNGIGKEIT DER DURCHGESETZTEN BETTVOLUMINA 74
- ABBILDUNG 34: ELIMINATION VON METOPROLOL DURCH DIE OZONUNG BEI 2 MG O₃/L, Z_{SPEZ.} = 0,24 MG O₃/MG DOC UND DEN NACHGESCHALTETEN BAK-FILTERN 1 UND 2 SOWIE DEM REFERENZFILTER GAK 3 IN ABHÄNGIGKEIT DER DURCHGESETZTEN BETTVOLUMINA 75
- ABBILDUNG 35: VERGLEICH DER ABHÄNGIGKEIT NORMIERTER ABLAUFKONZENTRATIONEN C/C₀ FÜR METOPROLOL VON DEN DURCHGESETZTEN BETTVOLUMINA DER GROßTECHNISCHEN GAK-ADSORBER AUF DEN KOMMUNALEN KLÄRANLAGEN OBERE LUTTER, GÜTERSLOH-PUTZHAGEN, BAD OEYNHAUSEN UND HARSEWINKEL MIT DEN HIER PILOTIERTEN GAK UND BAK AUF DER KLÄRANLAGE DETMOLD 76
- ABBILDUNG 36: ELIMINATION VON SULFAMETHOXAZOL DURCH DIE OZONUNG BEI 2 MG O₃/L, Z_{SPEZ.} = 0,24 MG O₃/MG DOC UND DEN NACHGESCHALTETEN BAK-FILTERN 1 UND 2 SOWIE DEM REFERENZFILTER GAK 3 IN ABHÄNGIGKEIT DER DURCHGESETZTEN BETTVOLUMINA 77
- ABBILDUNG 37: GESAMTELIMINATION DETMOLD 2016/17 IM VERGLEICH MIT DETMOLD 2014 MIT 7,5 MG/L OZON UND 15 MIN AUFENTHALTSZEIT (AUSTERMANN-HAUN ET AL.) UND EINER 80 %-ELIMINATIONSGRENZE - MITTELWERTE 82
- ABBILDUNG 38: MESSDATEN DER PARAMETER TROCKENRÜCKSTAND (TR), DESSEN GLÜHRÜCKSTAND (ANORGANISCHER TROCKENRÜCKSTAND, ANORG.TR), DIE DIFFERENZ DARAUS FÜR ORGANISCHE BESTANDTEILE (OTR) SOWIE DER PARAMETER TROCKENSUBSTANZ (TZ), DEREN GLÜHRÜCKSTAND (ANORGANISCHE TROCKENSUBSTANZ, ANORG.TS), DIE DIFFERENZ DARAUS FÜR ORGANISCHE BESTANDTEILE (OTR) FÜR DIE DREI SPÜLWASSER DER FILTER VOM 14.11.2016 84
- ABBILDUNG 39: ELIMINATION ALS MITTELWERT DER EINZELELIMINATIONEN FÜR DIE DEFINIERTEN 6 LEITPARAMETER DURCH DIE OZONUNG BEI 2 MG O₃/L, Z_{SPEZ.} = 0,24 MG O₃/MG DOC UND DEN NACHGESCHALTETEN BAK-FILTERN 1 UND 2 SOWIE DEM REFERENZFILTER GAK IN ABHÄNGIGKEIT DER DURCHGESETZTEN BETTVOLUMINA MIT DARAN ANGEPAßTER TRENDLINIE (SIEHE POLYNOM) 85

- ABBILDUNG 40: ELIMINATION ALS MITTELWERT DER EINZELELIMINATIONEN FÜR DIE DEFINIERTEN 6 LEITPARAMETER FÜR DIE VERFAHRENSKOMBINATION OZONUNG ($Z_{\text{SPEZ.}} = 0,24 \text{ MG O}_3/\text{MG DOC}$) UND BAK 2 86
- ABBILDUNG 41: VERGLEICH DER ABHÄNGIGKEIT NORMIERTER ABLAUFKONZENTRATIONEN C/C_0 FÜR METOPROLOL VON DEN DURCHGESETZTEN BETTVOLUMINA DER GROßTECHNISCHEN GAK-ADSORBER AUF DEN KOMMUNALEN KLÄRANLAGEN OBERE LUTTER, GÜTERSLOH-PUTZHAGEN, BAD OEYNHAUSEN UND HARSEWINKEL MIT DEN HIER PILOTIERTEN GAK UND BAK AUF DER KLÄRANLAGE DETMOLD 95
- ABBILDUNG 42: SPURENSTOFFELIMINATION AUF KOMMUNALEN KLÄRANLAGEN IN NRW (STAND 02/2017) (KOM-M.NRW 2017) 110

Abkürzungen und Definitionen

Abkürzung	Erläuterung	Dimension
AFS	Abfiltrierbare Stoffe (Membranfilter, 0,45 µm)	mg/l
AOP	Advanced Oxidation Process	
AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen	mg/l
ARGE	Arbeitsgemeinschaft	
BAFU	Schweizer Bundesamt für Umwelt	
BAK	Biologisch aktivierte Aktivkohlefiltration, (biological activated carbon filtration)	
BG	Bestimmungsgrenze	mg/l
BV	Bettvolumen	m ³ /m ³
CFD	Computational Fluid Dynamics	
c ₀	Konzentration des Spurenschadstoffes zum Zeitpunkt t = 0	M
c _{Ox}	Konzentration des Oxidationsmittels (sowohl des Ozons als auch der OH°-Radikale)	M
c _{O₃}	Konzentration des Ozons	M
c _{OH°}	Konzentration der OH°-Radikale	M
c _{pCBA}	Konzentration von para-Chlorbenzoesäure (pCBA)	M
c _S	Konzentration eines organischen Spurenstoffs	M
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	mg/l
ct-Wert	Wert der durch Multiplikation von c = Ozonrestgehalt im Wasser in mg/l und t die berechnete Verweildauer des Wassers im Ozon-Reaktionsbehälter in min, ermittelt wird	mg/l·min
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon)	mg/l
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.	
Eawag	Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz	
EBCT	empty bed contact time (Leerbettkontaktzeit)	min
EW	Einwohnerwert	
GAK	Granulierte Aktivkohle	
HRT	Hydraulische-Aufenthaltszeit (hydraulic retention time)	min
IWW	Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH	
KA	Kläranlage	
KN	Kjeldahl-Stickstoff	mg/l
k _{O₃}	kinetische Konstante für das Oxidationsmittel Ozon	M ⁻¹ s ⁻¹
k _{OH°}	kinetische Konstante für OH-Radikale	M ⁻¹ s ⁻¹
KOM-M.NRW	Kompetenzzentrum- Mikroschadstoffe Nordrhein-Westfalen	
KomS.BW	Kompetenzzentrum-Spurenstoffe Baden-Württemberg	
k _S	Kinetische Konstante für die Paarung Spurenstoff und Oxidationsmittel	M ⁻¹ s ⁻¹
LUBW	Landes Umweltamt Baden-Württemberg	

MBR	Membrane Batch Reactor	
MKULNV NRW	Ministerium für Kultur, Umwelt, Landwirtschaft, Natur und Verkehr Nordrhein-Westfalen	
N _{ges}	Gesamtstickstoff (NH ₄ -N + NO ₃ -N + NO ₂ -N + org. N)	mg/l
NH ₄ -N	Ammonium-Stickstoff	mg/l
NO ₂ -N	Nitrit-Stickstoff	mg/l
NO ₃ -N	Nitrat-Stickstoff	mg/l
O ₃	Ozon	
OH°	OH-Radikal	
P ₂ O ₂	Phosphat	
PAK	Pulveraktivkohle	
pCBA	para-Chlorbenzoesäure oder 4-Chlorbenzoesäure	
P _{ges}	Gesamtphosphat	mg/l
PN	Probenahme	
PNEC	Vorausgesagte Konzentration eines in der Regel umweltgefährlichen Stoffes, bis zu der sich keine Auswirkungen auf die Umwelt zeigen (predicted no effect concentration)	mg/l
PSA	Druckwechsel-Adsorption (pressure swing adsorption)	
q _A	Oberflächenbeschickung	
R _{ct}	Verhältnis von OH-Radikalexposition zu Ozonexposition	(M/l·s)/ (M/l·s)
RiSKWa	Risikomanagement von neuen Verunreinigungen und Krankheitserregern im Wasserkreislauf	
SAK254	Spektraler Adsorptionskoeffizient bei Wellenlänge 254 nm	1/m
t	Zeit	s, min
t ₀	Startzeit	s, min
TOC	Totaler organischer Kohlenstoff (total organic carbon)	mg/l
t _R	Reaktions- bzw. Einwirkzeit	s, min
UQN	Umweltqualitätsnorm	
UVEK	Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation der Schweiz	
v _f	Filtergeschwindigkeit	m/h
Z _{spez}	Ozoneintragskonzentration bezogen auf die DOC-Konzentration im Zulauf (der Pilotanlage)	mg/mg

1 Einleitung

In der industrialisierten Welt werden täglich zahlreiche Stoffe produziert bzw. angewendet, die einen negativen Einfluss auf die aquatische Umwelt ausüben, die sogenannten Mikroverunreinigungen. Diese kommen in Form von Arzneimitteln, Haus- und Industriechemikalien, Pflanzenschutzmitteln, Kosmetikprodukten und vielem mehr im Zulauf der Kläranlage vor (Maus und Ante, 2016). Durch die stetige Verbesserung der Analysemethoden ist ein Nachweis dieser Stoffe nach aktuellem Stand der Technik bis auf ein ng/l möglich. Viele Arzneimittel können durch geringe Konzentrationen bereits erheblichen Einfluss auf die Organismen in den Gewässern aufweisen. Durch z.B. Hormone in Gewässern wird eine Verweiblichung der Fischpopulationen festgestellt (Triebkorn, 2012). Bartnik und Metzner (2014) vermuten eine Hemmung der Photosynthese der Algen im Gewässer durch zu hohe Konzentrationen von Mikroverunreinigungen. Golloch et al. (2004) fanden heraus, dass Diclofenac in geringen Konzentrationen von lediglich 1 µg/l eine fischtoxische Wirkweise offenbart. Des Weiteren kann die Zusammenführung von vielen verschiedenen Mikroverunreinigungen zu unbeabsichtigten Effekten führen, welche nicht vorhersehbar sind. Durch Forschungsvorhaben wurden bereits negative Effekte in den Gewässern beobachtet, die aus dem Eintrag der Mikroverunreinigungen resultieren (Maus und Ante, 2016; Rößler und Kapp, 2012; Triebkorn, 2012), jedoch ist ein genaues Ausmaß der Entwicklung dieser negativen Effekte erst nach mehreren Jahren ersichtlich. Ferner wurde festgestellt, dass die mechanisch-biologische Behandlung des kommunalen Abwassers nur gegenüber ausgewählten Mikroverunreinigungen eine signifikante Elimination aufweist. Daraus resultiert die Forschung zu Verfahren, die nicht biologisch abbaubare Stoffe aus dem Abwasser entfernen. Neben den Kläranlagen als Punktquelle gelangen die Mikroverunreinigungen diffus durch die Landwirtschaft, der Regenwasserentlastung oder der Direkteinleitung der Industrie in die Oberflächengewässer.

Das Land NRW ist neben Baden-Württemberg das „Pionier“-Bundesland im Bereich der Forschung und Entwicklung einer vierten Reinigungsstufe in kommunalen Kläranlagen. Diese ist notwendig, da in Zukunft die Genehmigungsbehörden zum Schutz der Oberflächenwässer vielen Kläranlagen beim Einleiten spezifische Anforderungen stellen werden. Ausschlaggebend für die Verschärfung der Grenzwerte sind unter anderem die Vorgaben der Europäischen Union zur Schaffung eines guten ökologischen Zustandes der Fließgewässer (Richtlinie 2000/60/EG, 2000). Ein weiterer Grund entspringt aus der Kreislaufnutzung des Wassers, wie am Rhein, der Ruhr oder der Ems: Wird aus dem Gewässer unterhalb eines Kläranlagenablaufs Trinkwasser gewonnen, ist dieses mit den ausgetragenen Mikroverunreinigungen der Kläranlage belastet und muss entsprechend aufbereitet werden.

Die Stadt Detmold betreibt die Kläranlage Detmold mit einer Ausbaugröße von 135.000 EW. Die Abwasserreinigung erfolgt in einer mechanisch-biologischen Reinigungsstufe mit anschließender Flockungsfiltration, der Ablauf fließt in die Werre. Für dieses Gewässer strebt die Bezirksregierung Detmold als guten ökologischen Zustand die Gewässergüteklasse I an. Untersuchungen des LANUV NRW im Auftrag der Bezirksregierung Detmold zeigen eine Belastung mit Arzneimitteln wie z.B. Diclofenac und

Carbamazepin. Im Auftrag der Stadt Detmold wurde als erster Schritt durch die Hydro-Ingenieure GmbH, Düsseldorf, eine Machbarkeitsuntersuchung für eine weitergehende Abwasserreinigung zur Spurenstoffelimination durchgeführt (Hydro-Ingenieure, 2012). Als Vorzugsvariante ergab sich der Bau einer Ozonanlage im Ablauf der Nachklärung. Als Basis zur Auslegung und Kostenoptimierung einer großtechnischen Ozonungsanlage wurde dann als zweiter Schritt ein mehrmonatiger Versuchsbetrieb mit einer Ozon-Pilotanlage auf der KA Detmold vollzogen (Austermann-Haun et al., 2014). Im Verlauf dieser Versuche ergaben sich mehrere Fragen:

- Könnte sich eine Kombination von Ozonung mit einer nachgeschalteten Filtration über granulierte Aktivkohle (biologisch arbeitende Aktivkohle = BAK) positiv auf die Elimination von Mikroverunreinigungen auswirken? Wenn man die Abhängigkeit des Transformationsgrades verschiedener Spurenstoffe von der spezifischen Ozondosiermenge betrachtet, dann fällt auf, dass bei vielen bereits mit geringen Ozonmengen eine gute Transformation erzielt wird, eine Zielgröße von 80 % aber nur mit deutlich gesteigerten Mengen zu erreichen ist. Hierbei können sich beide Verfahrensstufen ergänzen.
- Lassen sich mit der Kombination der 2 Technologien die jährlichen Gesamtkosten vermindern und damit die Gesamtwirtschaftlichkeit des Verfahrensansatzes maßgeblich positiv beeinflussen?
- Lassen sich durch eine biologische Aktivität der Aktivkohleschüttungen die Eliminationsleistungen steigern bzw. die Standzeit der Aktivkohle nennenswert verlängern?
- Lässt sich durch die vorgeschaltete Ozonung die Konkurrenz zwischen Teilen des DOC und einigen Spurenstoffen um vorhandene Adsorptionsplätze mindern?
- Die fünfte Frage, ob sich die Nachschaltung der BAK positiv auf eine nach Ozonung verbleibende Ökotoxizität von Wasserinhaltsstoffen auswirkt, wurde zwischenzeitlich durch Arbeiten von Ternes (2016) beantwortet: Die Filtrate der BAK-Filtration zeigen diesbezüglich deutlich bessere Wasserqualitäten als eine nachgeschaltete Sand- oder Flockungsfiltration oder ein Schönungsteich.

All diese Fragen waren Anlass, einen über die Bez.-Reg. Detmold geförderten Versuchsbetrieb mit der Kombination von Ozonung und Aktivkohle im Pilotmaßstab durchzuführen. Da eine später zu realisierende Großanlage sowohl technische Anlagen für die Ozonung (Sauerstoffgewinnung oder -bereitstellung, Ozonerzeuger, Ozonreaktor) als auch für die BAK (Filter nebst Peripherie für die Spülung) beinhalten würde, wurde die Pilotierung, der Anlagentechnik auf der Basis folgender Grundsätze konzipiert:

Für akzeptable Investitionskosten muss die Dimensionierung einzelner Anlagenteile so klein wie möglich vorgenommen werden. Für möglichst geringe Betriebskosten muss der spezifische Mengeneinsatz von Ozon und Aktivkohle klein gehalten werden. Für Ozon wurde daher ein Massenverhältnis von 0,25 mg O₃/mg DOC des Filtrats der großtechnischen Flockungsfiltration (Kläranlagenablauf) gewählt, was 2 mg O₃/l entspricht. Mit dieser Wahl wird auch die Bildung des Nebenprodukts Bromat weitestgehend

vermieden. Der Bedarf an Aktivkohle kann nur nachträglich aus den erzielten hohen Standzeiten berechnet werden.

Mit den Pilotversuchen wurde im Februar 2016 begonnen und sie dauern aktuell noch an. Über 12 Monate konnte ein stabiler Betrieb mit exzellenten Ergebnissen für die Spurenstoffelimination und Leistungsmerkmale der Verfahrenskombination erzielt werden. Die Stadt Detmold musste aber bereits im Herbst 2016 die Entscheidung zu der Frage fällen, mit welchem Aufbereitungsverfahren zur Spurenstoffentfernung ihre Kläranlage erweitert werden soll, um sich noch vor Jahresfrist mit einem entsprechenden Antrag bei der NRW-Bank die Kreditkonditionen für 2016 zu sichern. Da die Aktivkohlefilter zu diesem Zeitpunkt aber noch Filtrate aufwiesen, die hinsichtlich der Palette an untersuchten organischen Mikroverunreinigungen nahezu unbelastet waren und sich aus diesen Nullbefunden keine verlässlichen Prognosen für die maximal zu erwartenden Standzeiten der Aktivkohlen ableiten ließen, fiel die Wahl der Stadt Detmold auf eine reine Ozonung vor der Flockungsfiltration (Bestandsanlage).

Die Ergebnisse der einjährigen Versuche zur Elimination von Mikroverunreinigungen in der Kombination von Ozon und Aktivkohlefiltration wird hiermit vorgelegt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Beschreibung der Kläranlage Detmold

Die Stadt Detmold betreibt die Kläranlage Detmold mit einer Ausbaugröße von 135.000 Einwohnerwerten (EW). Sie liegt in dem westlich des Stadtzentrums gelegenen Industriegebiet an der Wittekindstraße. Der Ablauf der Kläranlage Detmold fließt in die Werre. In Abbildung 1 ist die Kläranlage Detmold dargestellt.

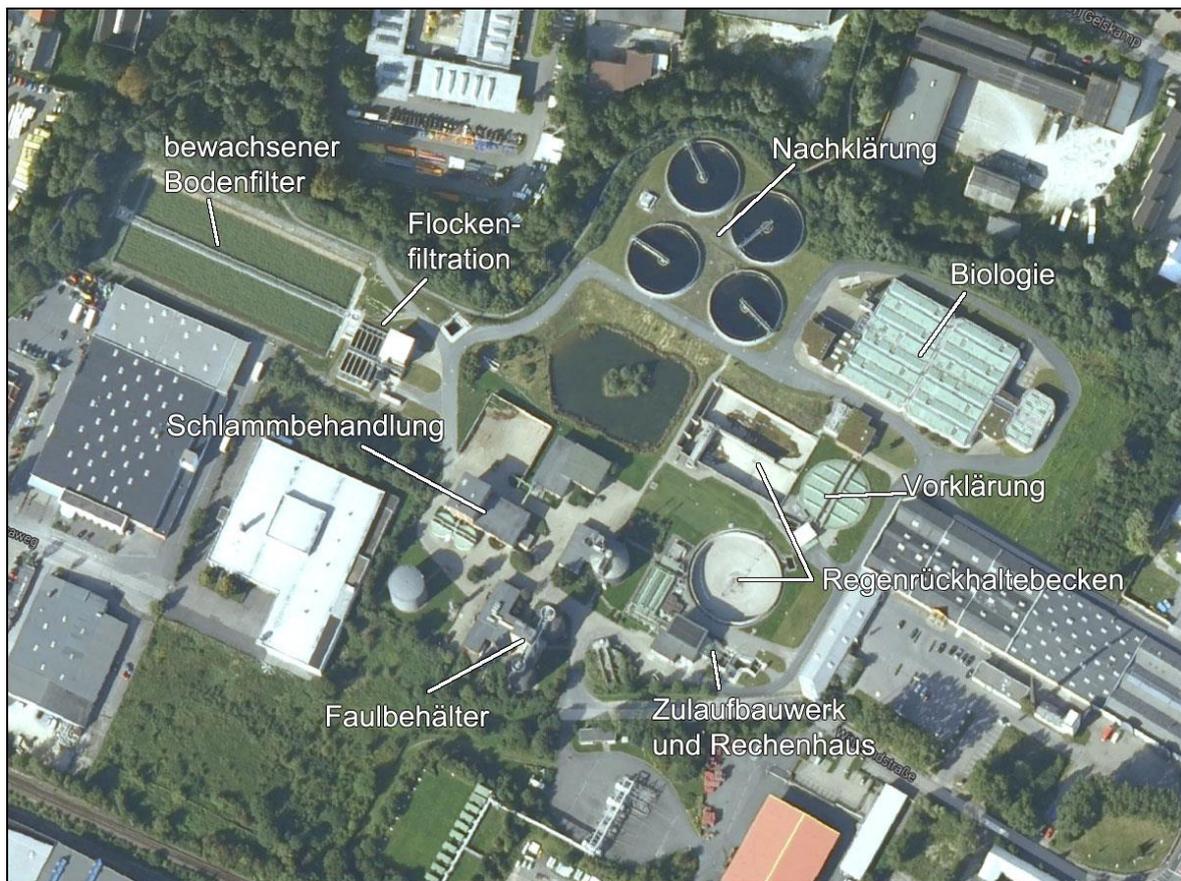


Abbildung 1: Luftbild der KA Detmold (Google Maps, 2017)

Die Abwasserbehandlung erfolgt in einer mechanischen und biologischen Reinigungsstufe mit einer nachgeschalteten Flockungsfiltration zur Feststoff- und Phosphorelimination. Die mechanische Reinigungsstufe beinhaltet eine Rechenanlage, einen zweistraßigen Sandfang sowie ein Vorklärbecken in Rundbauweise. Die Regenwasserbehandlung erfolgt mittels Fangbecken und Durchlaufbecken und ist unmittelbar neben der Vorklärung angeordnet. Weiterhin wurde die Kläranlage Detmold mit einem bewachsenen Bodenfilter zur Regenwasserbehandlung ausgerüstet.

Die Belebung ist als zweistraßige Anlage mit vier Kaskaden und intermittierender Belüftung sowie mit einer vorgeschalteten, biologischen Phosphoreliminationsstufe (Bio-P) ausgebildet. Das Volumen der Belebungsbecken beträgt ca. 18.000 m³. Die Bio-P Stufe wird 4.500 m³ wird seit Anfang 2016 wieder betrieben. Die Belebungsbecken

werden über ein Zwischenpumpwerk beschickt, da diese auf deutlich höherem Geländeniveau liegen.

Den zweistraßigen Belebungsbecken sind vier Nachklärbecken in Rundbauweise nachgeschaltet. Diesen fließt das Abwasserschlammgemisch sowie der Schlamm aus der Fällung zu. Über ein Rücklaufschlammumpwerk, welches baulich im Zwischenpumpwerk angeordnet ist, wird der Rücklaufschlamm der biologischen Stufe zurückgeführt. Der Ablauf der vier Nachklärbecken fließt im Freispiegel zur Flockungsfiltration.

Die Filterstufe besteht aus 12 Filterzellen mit einer Filterfläche von jeweils 18,8 m². Direkt in die Zulaufkammer wird Aluminiumchlorid als Flockungsmittel zudosiert. Die Filterzellen werden von oben nach unten durchflossen. Die Filterzellen selbst sind 2,25 m x 8,37 m groß und sind in jeweils zwei Filtrationsstraßen mit je sechs Filtern aufgeteilt. Das Filtermaterial der unteren Schicht besteht aus Quarzsand (Filterschicht 600 mm hoch, Kornfraktion 0,71-1,25 mm), das der oberen aus Bims (Filterschicht 1.100 mm hoch, Kornfraktion 2,3-3,5 mm). Die Filter werden über vier Spülwasserpumpen und 2 Gebläse rückgespült. Das Spülwasser gelangt in das Spülabwasserbecken, von wo es mit zwei Rückföhrpumpen zum Zwischenpumpwerk bzw. zu den Nachklärbecken gepumpt wird. Das gefilterte Wasser der Filterzellen fließt über ein Gerinne ab, um anschließend über ein MID zum Auslaufbauwerk zu gelangen.

Die Schlammbehandlung auf der Kläranlage Detmold besteht aus einem Voreindicker, zwei Faulbehältern zur anaeroben Schlammstabilisierung und einem Nacheindicker. Die Schlammentwässerung erfolgt maschinell über zwei Kammerfilterpressen. Die Entsorgung des entwässerten Schlamms erfolgt überwiegend in die Landwirtschaft.

2.2 Anforderungen an die Abwasserqualität im Zulauf der vierten Reinigungsstufe

Maus und Ante (2016) untersuchten für die Kläranlage Münster-Geist das Gewässer auf ausgewählte Mikroverunreinigungen oberhalb sowie unterhalb des Kläranlagenablaufes. Für den menschlichen Körper wurden die nachgewiesenen Konzentrationen in den Gewässern bislang als ungefährlich eingestuft (Bartnik und Metzner, 2014), jedoch haben die eingeleiteten Stoffe auf die Organismen dort eine ökotoxische Wirkung (Abegglen und Siegrist, 2012; Lippeverband, 2016). Die folgende Tabelle 1 zeigt einen Ausschnitt aus dem Forschungsvorhaben von Maus und Ante (2016).

Tabelle 1: Beispielhafte Konzentrationen organischer Mikroverunreinigung oberhalb und unterhalb der Kläranlage Münster-Geist (Maus und Ante, 2016)

				WEG 3		WEG 2	
				Gewässer vor Kläranlage		Gewässer nach Kläranlage	
	Probenahmedatum			23.3.15	24.3.15	23.3.15	24.3.15
	Parameter	Einheit	UQN				
RKM	Amidotrizoesäure	ng/L	100 ³	< 20	< 20	10.000	10.000
	lomeprol	ng/L	100 ²	< 50	< 50	230	180
	lopamidol	ng/L	100 ³	< 100	< 100	10.000	9.400
	lopromide	ng/L	100 ³	< 100	< 100	18.000	14.000
	loversol	ng/L	100 ³	< 10	< 10	< 10	< 10
Benzo-triazole	1H-Benzotriazol*	ng/L	10.000	58	180	6.100	6.100
	Dimethylbenzotriazol*	ng/L	10.000	< 20	< 20	< 20	< 20
	Summe 4 + 5-Methyl Benzotriazol	ng/L	10.000	< 10	< 10	970	1.100
P	Diuron*	ng/L	1.800	< 20	< 20	2	< 20
	Terbutryn*	ng/L	65	15	11	140	130
Arzneimittelwirkstoffe	Bisoprolol	ng/L	100	< 20	< 20	270	270
	Carbamazepin*	ng/L	500	< 20	< 20	430	430
	Clarithromycin*	ng/L	20	12	< 10	820	900
	Diclofenac*	ng/L	100	29	32	2.400	2.400
	Ibuprofen*	ng/L	10	< 20	< 20	< 20	< 20
	Metoprolol*	ng/L	7.300	< 20	< 20	2.000	1.900
	Ofloxacin	ng/L	1.800	< 50	< 50	< 50	< 50
	Sulfadiazin	ng/L	100	< 20	< 20	< 20	< 20
	Sulfadimethoxin	ng/L	100	< 20	< 20	< 20	< 20
	Sulfamethoxazol*	ng/L	150	< 20	< 20	670	710
Trimethoprim	ng/L	100	< 50	< 50	170	180	

Maus und Ante (2016) stellten bei ihrem Versuch einen Konzentrationsanstieg unterhalb des Kläranlagenablaufes im Gewässer fest. Dieser Konzentrationsanstieg resultierte aus einer geringen Eliminationsleistung gegenüber organischen Mikroverunreinigungen während des konventionellen Klärprozesses. Zahlreiche Forschungsvorhaben analysierten diese Eliminationsleistung (Bartnik und Metzner, 2014; Maus und Ante, 2016; Götz et al., 2015; Jekel und Dott, 2013; LUBW, 2014). Das Umweltamt des Landes Baden-Württemberg (LUBW, 2014) sowie das eidgenössische Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation der Schweiz (UVEK, 2016) haben die biologische Abbaubarkeit einzelner Mikroverunreinigungen getestet. Ein Auszug der Ergebnisse wird in der nachfolgenden Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Biologische Elimination ausgewählter Mikroverunreinigungen (LUBW, 2014; Götz et al., 2015)

Parameter	Eliminationsleistung gemäß LUBW [%]	Eliminationsleistung gemäß Schweizer Ansatz [%]
Ibuprofen	> 90	-
Metformin	> 90	91
Cyclamat	> 90	100
NTA	> 90	-
Acetyl-Sulfamethoxazol	> 75	65
17-beta-Estradiol	> 75	-
Estron	> 75	-
Bisphenol A	> 75	-
4-iso-Nonylphenenol	> 75	-
Triclosan	> 75	-
Fluoranthen	> 75	-
Diclofenac	25 - 75	29
Sulfamethoxazol	25 - 75	65
Metoprolol	25 - 75	24
Bezafibrat	25 - 75	81
Iomeprol	25 - 75	-
Iopamidol	25 - 75	-
Iopromid	25 - 75	59
Benzotriazol	25 - 75	31
Carbamazepin	< 25	-22
Clarithromycin	< 25	35
Sotalol	< 25	-6
Guanylharnstoff	< 25	-
Amidotrizoesäure	< 25	-
Diuron	< 25	13
Isoproturon	< 25	-
Terbutryn	< 25	-

Jekel und Dott (2013) definierten Indikatorsubstanzen für den konventionellen biologischen Abbau in Kläranlagen, die in der Tabelle 3 aufgelistet sind.

Tabelle 3: Indikatorsubstanzen für den Abbau organischer Mikroverunreinigungen infolge biologischer Prozesse bei der Abwasserreinigung (Jekel und Dott, 2013)

Biologische Abbauleistung	Indikator Stoffgruppe	Weitere Gruppenvertreter
unter 10 %	Acesulfam	Carbamazepin, EDTA
30-80 %	Benzotriazol	Sulfamethoxazol, Bezafibrat
über 95 %	Ibuprofen	Koffein, Bisphenol A

Anhand dieser Fakten wird deutlich, dass bei weitem nicht alle Mikroverunreinigungen mit der notwendigen Effektivität biologisch eliminiert werden können. Um dieses Ziel zu

erreichen, sollten durch Machbarkeitsstudien und F&E-Projekte jeweils geeignete Verfahren erarbeitet, geprüft und sowohl hinsichtlich des Leistungsverhaltens, der Kosten und ggf. weiterer Kriterien bewertet werden.

2.3 Eliminationsverfahren für Mikroverunreinigungen

In der folgenden Abbildung 2 sind die verschiedenen Möglichkeiten zur Elimination von organischen Mikroverunreinigungen nach heutigem Stand in einer Gliederung veranschaulicht. Es sind jedoch lediglich die puren Varianten der oxidativen, adsorptiven und physikalischen Verfahren dargestellt. Die Vielzahl an möglichen Kombinationen untereinander bleibt unberücksichtigt.

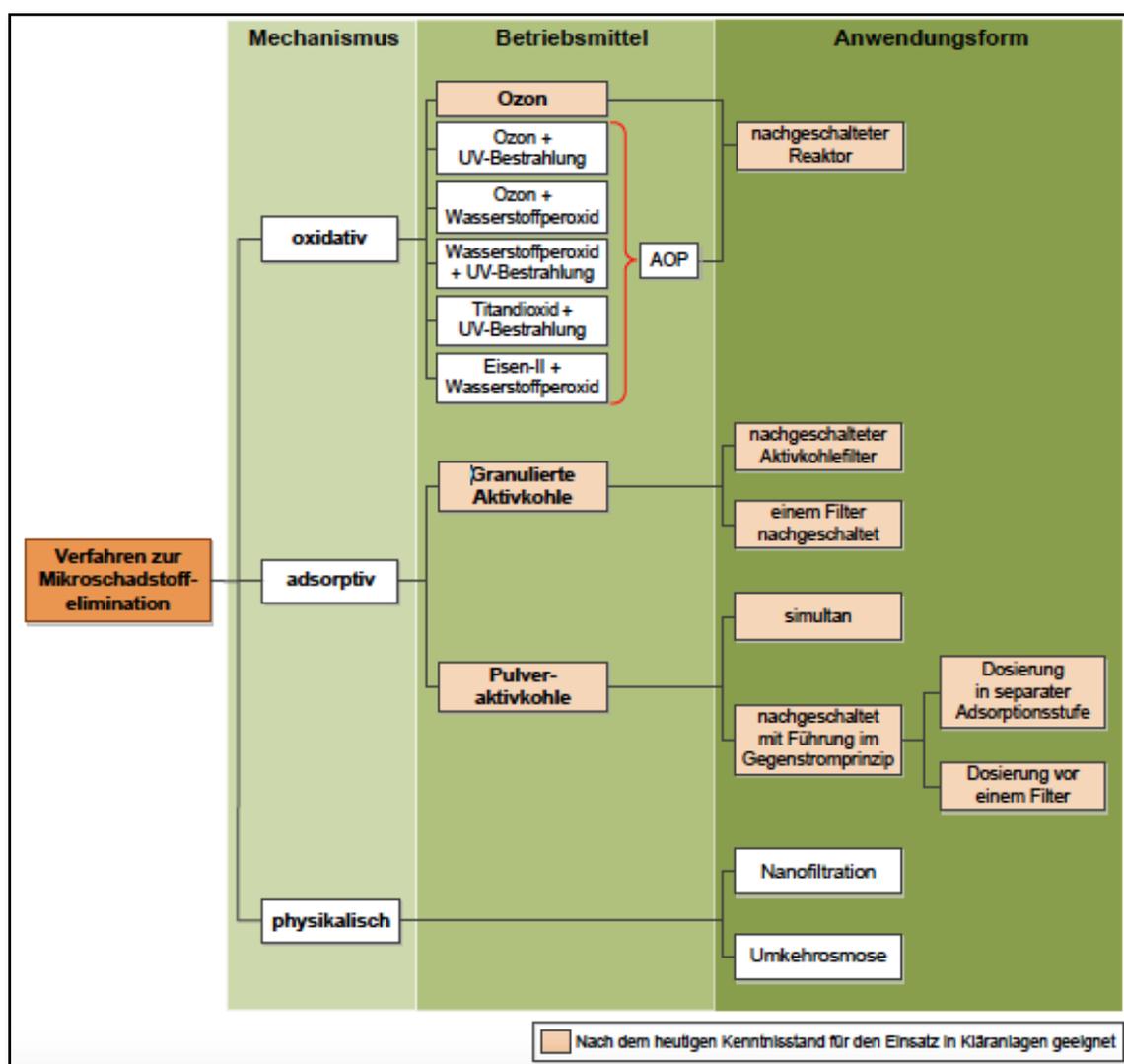


Abbildung 2: Gliederung der Verfahren zur Elimination von Spurenstoffen (Hillenbrand et al., 2015)

Die oxidativen Verfahren werden in Ozonung und AOP (Advanced Oxidation Process) unterteilt. Ersteres ist zur Aufbereitung von Trinkwasser oder von Schwimmbeckenwasser Stand der Technik und liefert für die Abwasserbehandlung vielversprechende Ergebnisse bei der Eliminierung von Mikroverunreinigungen, wie großtechnische und pilottechnische Untersuchungen zeigen konnten. Sowohl bei der Ozonung als auch bei den AOP-

Verfahren werden die organischen Mikroverunreinigungen infolge eines oxidativen Angriffs z. B. durch das Ozon selbst oder durch gebildete Radikale chemisch verändert (transformiert). AOP-Prozesse wurden schon zahlreich labortechnischen und pilottechnisch untersucht, aufgrund höherer Kosten jedoch nur in Sonderfällen großtechnisch realisiert, weshalb auf sie an dieser Stelle nicht näher eingegangen wird.

Neben den oxidativ wirkenden sind die adsorptiv wirkenden Verfahren eine weitere wichtige Möglichkeit zur Elimination von organischen Mikroverunreinigungen; sie untergliedern sich in Festbett oder Wanderbettverfahren mit granulierten Aktivkohle und sowie in Verfahren unter Dosierung von Pulveraktivkohle (s. Kap. 2.6).

Die dritte Gruppe der Wirkprinzipien nutzt Membranen als chemo-physikalische Barriere gegenüber Verfahren, gelangt in der Abwasserbehandlung nicht zur Anwendung und hat somit keine Relevanz.

Damit möglichst viele Mikroverunreinigungen durch das oxidative oder adsorptive Verfahren eliminiert werden, sollten diese Eliminationsverfahren eine Breitbandwirkung aufweisen (Böhler, 2015). Um diese zu erreichen, müssen vor allem die äußeren Randbedingungen wie z.B. Abwassertemperatur, pH-Wert oder Abwasserbeschaffenheit beachtet werden (LUBW, 2014). Ferner ist wichtig, dass sich ein in Betracht gezogenes Verfahren in den Kläranlagenprozess leicht und wirtschaftlich einbinden lässt. Zunächst sollte es möglichst ausgereift, einfach zu bedienen und robust sein. Die Nutzung vorhandener Bauteile wäre gegenüber einem Anlagenneubau beispielsweise kostengünstiger. Weiter muss der bestehende Klärprozess die Voraussetzungen für ein Eliminationsverfahren für Mikroverunreinigungen erfüllen. Insbesondere muss, wie oben bereits dargestellt, eine effiziente Nachklärung gewährleistet sein.

2.4 Leitparameter

Die Auswahl einer kleinen Anzahl an Mikroverunreinigungen zur repräsentativen Bewertung der Leistungsfähigkeit von Aufbereitungsverfahren stellt bei der Vielzahl an vorhandenen Stoffen mit ihrer enormen Vielfalt an Eigenschaften eine schwierige Aufgabe dar (Gälli et al., 2009). Unterschiedliche Arbeitsgruppen haben hierzu verschiedene Mikroverunreinigungen als mögliche Leitparameter deklariert.

Die deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (DWA) definiert gemäß ihres anwendungstechnischen Ursprungs sechs Gruppen organischer Mikroverunreinigungen (DWA, 2008):

- Arzneimittel,
- Industrie- und Haushaltschemikalien,
- Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel,
- Körperpflegemittel, Duftstoffe, Desinfektionsmittel,
- Additive in der Abwasser- und Klärschlammbehandlung,

- Nahrungsmittel- und Futterzusatzstoffe.

Stoffe welche die drei folgenden Eigenschaften besitzen, erscheinen grundsätzlich als Leitparameter geeignet (Abegglen et al., 2009), und zwar mit

- keinerlei Veränderung in der biologischen Stufe,
- eine hohe Wasserlöslichkeit und
- keiner Überführung in die Gasphase (geringe Flüchtigkeit).

Das Schweizer Department für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK) definierte darüber hinaus sechs Kriterien bei der Bestimmung von Leitparametern (UVEK, 2016):

1. *Leitparameter müssen Ausgangssubstanzen sein und keine chemischen oder biologischen Abbauprodukte.*
2. *Leitparameter müssen im Labor analysierbar sein.*
3. *Leitparameter müssen im Zu- und Ablauf der Kläranlage in ausreichend hohen Konzentrationen vorliegen.*
4. *Leitparameter dürfen nicht mehr als zu 50 % in der biologischen Stufe eliminiert werden.*
5. *Leitsubstanzen sollen bei allen möglichen Eliminationsverfahren gleich gut eliminiert werden können, damit kein Verfahren bevorzugt wird.*
6. *Leitparameter sollen kontinuierlich im Zulauf der Kläranlage vorhanden sein.*

Von den gewählten Mikroverunreinigungen sollten ein Teil je nach Verfahrensanwendung (Ozon, PAK, GAK) gut bzw. ein Teil auch nur befriedigend oder schlecht eliminiert werden, damit sich die Effektivität des jeweiligen Verfahrens besser abzeichnet. Resultierend aus dem Forschungsvorhaben „Risikomanagement von neuen Verunreinigungen und Krankheitserregern im Wasserkreislauf (RiSKWa)“ (Jekel und Dott, 2013) wurde der „Leitfaden - Polarer organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf“ erstellt (Jekel und Dott, 2013). Die Autoren führen in ihrem Leitfaden geeignete Indikatoren für die Aktivkohleadsorption (Tabelle 4), Ozonung (Tabelle 5) und biologische Behandlung auf.

Tabelle 4: Indikatorsubstanzen zur Bewertung der Adsorbierbarkeit an Aktivkohle (Jekel und Dott, 2013)

Adsorptionsleistung	Indikator
Gut	Carbamazepin, Benzotriazol, Diclofenac
mittel	Acesulfam, Röntgenkontrastmittel
schlecht	EDTA

Tabelle 5: Indikatorsubstanzen zur Bewertung der Transformationsleistung einer Ozonung (Jekel und Dott, 2013)

Reaktivität	Indikator
hoch	Carbamazepin, Diclofenac
mittel	Benzotriazol, Acesulfam
schlecht	Röntgenkontrastmittel, Diuron

Das Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg (KomS.BW) unterscheidet drei Stofflisten:

- Spurenstoffliste A - Liste zur Vergleichskontrolle (s. Tabelle 6)
- Spurenstoffliste B1 - Liste für Aktivkohle (s. Tabelle 6)
- Spurenstoffliste B2 - Liste für Ozon (unveröffentlicht; Stand: 27.01.2017)

Neben dem KomS.BW hat das Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe Nordrhein-Westfalen (KOM-M.NRW) Forschungsprojekte durchgeführt zur Bestimmung möglicher Leitparameter. Die zwei folgenden Listen des KOM-M.NRW sind dabei für eine erste Beurteilung der Abwassermatrix relevant:

- „Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination“; Tabelle 2-1: „Überblick unterschiedlicher Arbeitsgruppen zur Substanzauswahl für das erweiterte Monitoring“ (entspricht Tabelle 6)
- „Mikroschadstoffentfernung machbar? - Wesentliche Inhalte einer Machbarkeitsstudie für Anlagen zur Mikroschadstoffelimination“; Tabelle 1: „Vorschlag von Substanzen für das erste Screening im Kläranlagenablauf“.

Darüber hinaus wurden während des Projektes der ARGE Spurenstoffe NRW im Teilprojekt 6 Leitparameter (Spalte TP6 in Tabelle 6) definiert (ARGE Spurenstoffe NRW TP 6, 2014).

Die in Tabelle 6 aufgelisteten Stoffe können nach je Konzentration im Kläranlagenablauf für jede Kläranlage angepasst bzw. die Stoffliste erweitert werden. Um eine wirtschaftliche Betrachtung zu erhalten, wird empfohlen, jede Kläranlage individuell zu analysieren (Benstöm et al., 2013; KOM-M.NRW, 2016a).

Tabelle 6: Leitparameter des KomS.BW, des TP 6, der Eawag (Schweiz) sowie RiSKWa (KOM-M.NRW, 2016b)

Gruppe	Leitparameter	Quellen				Anzahl Nennungen	
		KomS	TP 6	CH	RiSKWa		
		A	B1				
Arzneimittel	Ibuprofen	x	x			x	3
	Metoprolol	x	x	x	x		4
	Carbamazepin	x	x	x	x	x	5
	Diclofenac	x	x	x	x	x	5
	Sulfamethoxazol	x	x	x			3
	Metabolit DHH	x					1
	Ciprofloxacin			x			1
	Amisulprid				x		1
	Citalopram				x		1
	Clarithromycin				x		1
	Hydrochlorothiazid				x		1
	Venlafloxin				x		1
	Candesartan				x		1
	Irbesartan				x		1
Melperon			x			1	
Röntgen- kontrastmittel	Amidotrizoesäure	x	x	x			3
	Iohexol	x	x				2
	Iomeprol	x	x				2
	Iopromid	x	x				2
	Iopamidol	x	x				2
Weichmacher	Bisphenol A	x		x			2
Östrogene	17- α -Ethinylestradiol	x					1
	17- β -Estradiol	x					1
	Estron	x					1
Biozide	Carbendazim	x					1
	Mecoprop	x				x	2
	DEET	x					1
	Terbutryn	x					1
Korrosions- schutzmittel	1H-Benzotriazol	x	x	x	x	x	5
	4-und5- Methylbenzotriazol	x			x		2
Komplexbildner	EDTA	x		x		x	3
	NTA	x					1
	DTPA	x					1
Industrie- chemikalien	Melamin	x					1
PFC	PFBA	x					1
	PFOA	x		x			2
	PFBS	x					1
	PFOS	x		x			2
synth. Duftstoffe	AHTN (Tonalide)	x		x			2
	HHCB (Galaxolide)	x		x			2
Flammschutzmittel	TCEP	x					1
	TCP	x		x			2
synth. Süßstoffe	Acesulfam	x				x	2
		= relevante Leitparameter					

Die in Tabelle 6 gelb markierten Mikroverunreinigungen stellen eine Vorauswahl möglicher Leitparameter für dieses Projekt dar. Ibuprofen wird allerdings nach aktuellem

Forschungsstand zu fast 100 % in der biologischen Reinigungsstufe abgebaut (Barjenbruch, 2013; Jekel und Dott, 2013; Kuch, 2015; LUBW, 2014). EDTA hingegen wird weder biologisch noch oxidativ eliminiert (Jekel und Dott, 2013). Die adsorptive Elimination findet ähnlich wie bei Amidotrizoesäure nur an nahezu unbeladener Aktivkohle und daher nur kurzzeitig statt (Nahrstedt et al., 2016). Auf Grundlage dieser Tatsachen wurden Ibuprofen, Amidotrizoesäure und EDTA von der Liste der möglichen Leitparameter gestrichen. Zusätzlich wurde Clarithromycin aufgenommen, so dass sich abschließend eine Stoffliste gemäß Tabelle 2-4 der KOM-M-Leitfadens (KOM-M.NRW, 2016a) ergibt. Daraus resultiert eine Verringerung der möglichen Leitparameter auf sechs Stoffe (s. Tabelle 7).

Tabelle 7: Leitparameterauswahl für die hier vorgestellten Pilotversuche auf Grundlage der Auswertung der Liste des KOM-M.NRW (2016b)

Gruppe	Hier gewählte Leitparameter
Arzneimittel	Metoprolol
	Carbamazepin
	Clarithromycin
	Diclofenac
	Sulfamethoxazol
Korrosionsschutzmittel	1H-Benzotriazol

Bei den Eliminationszielen für die Mikroverunreinigungen werden drei verschiedene Ansätze betrachtet. Diese sind der Schweizer (UVEK, 2016), der emissionsbasierte sowie der immissionsbasierte Ansatz des KOM-M.NRW (2016b).

Laut Gewässerschutzverordnung der Schweiz (GSchV) vom 2. Februar 2016 wird die Eliminationsleistung gegenüber Mikroverunreinigungen für die gesamte Kläranlage betrachtet. Dies bedeutet, dass alle Behandlungsstufen einer Kläranlage beim Einleiten in das Gewässer eine 80%-Elimination von festgelegten Leitparametern vorweisen müssen. Die Liste der möglichen Leitparameter hat in der Schweiz einen Umfang von 12 Stoffen, welche in Tabelle 6 genannt sind. Diese Stoffe sind in zwei Kategorien unterteilt. Die Stoffe in Kategorie 1 weisen eine sehr gute Elimination von > 80 % in der vierten Reinigungsstufe auf, wohingegen die Stoffe in Kategorie 2 aufgeführt sind, deren Elimination von 50 - 80 % für gut befunden wurde. Alle 12 Stoffe werden zunächst für jede Kläranlage mit einer Elimination von Mikroverunreinigungen zweimal im Monat (24 Proben im Jahr) analysiert. Diese Vielzahl an Proben wird im ersten Jahr für jede Kläranlagengröße gefordert. Sollte jede Probe eine Elimination von > 80 % aufweisen, kann die Probenmenge auf mindestens 12 im zweiten Betriebsjahr heruntergestuft werden. Eine Toleranz von zwei Proben unter 80 % Eliminationsleistung wird als vertretbar angesehen. Die Berechnung der Eliminationsleistung erfolgt aus mindestens sechs der zwölf vorgegebenen Stoffe. Diese müssen im Verhältnis von zwei Stoffen aus Kategorie 1 zu einem Stoff aus Kategorie 2 vorliegen. Sind die Voraussetzungen erfüllt, so wird der Mittelwert der prozentualen Eliminationsleistung aus allen ausgesuchten

Leitparametern ermittelt. Dieser Mittelwert muss > 80 % sein, so dass das Ergebnis als positiv eingestuft wird. Der Schweizer Ansatz wird seit dem 01.12.2016 in der Schweiz angewendet.

Der emissionsbasierte Ansatz des KOM-M.NRW ist dem Schweizer Ansatz gleichzusetzen, jedoch wird er durch die Betrachtung einer Wassermenge erweitert. Bei ihm sollen mengenproportionale 24-Stunden-Mischproben im Zulauf der Biologie sowie im Kläranlagenablauf genommen werden. Mit Hilfe dieser Proben werden die ausgewählten Leitparameter nachgewiesen. Die Bestimmung von Leitparametern erfolgt anhand der Elimination der Mikroverunreinigungen mit dem gewählten Verfahren. Die nachfolgende Tabelle 8 des KOM-M.NRW (2016b) listet Stoffe auf, die gut mit Ozon als auch mit Aktivkohle eliminiert werden.

Tabelle 8: Umfang der Indikatorsubstanzen zur Bewertung der Reinigungsleistung (Jekel und Dott, 2013; KOM-M.NRW, 2016b)

Stoff	Eliminierbarkeit mittels	Eliminierbarkeit mittels
	Ozon	PAK/GAK
Benzotriazol	mittel	gut
Carbamazepin	gut	gut
Diclofenac	gut	gut
Metoprolol	mittel	gut
Sulfamethoxazol	gut	mittel
Amidotrizoesäure	mäßig	mäßig/mittel

Stoffe, die eine gute bis mittelmäßige Eliminierung mit dem gewählten Verfahren aufweisen, werden als Leitparameter beschrieben. Für die Indikatorsubstanzen wird das Eliminationsziel von 80 % auf das Jahresmittel bezogen. Dieses wird aus der Gesamteliminationsleistung der Kläranlage einschließlich der vierten Reinigungsstufe berechnet. Der emissionsbasierte Ansatz des KOM-M.NRW (2016b) wird in Nordrhein-Westfalen diskutiert und besitzt noch keine rechtliche Relevanz.

Bei dem immissionsbasierten Ansatz soll eine Höchstkonzentration von 100 ng/l pro Einzelstoff im Gewässer nicht überschritten werden (MKULNV NRW, 2014). Daraus kann resultieren, dass eine Verringerung der Einleitkonzentration einzelner Stoffe von Seiten der Genehmigungsbehörden erfolgt. Die maximale Konzentration von Mikroverunreinigungen im Gewässer ist in der D4-Liste des LANUV NRW für Nordrhein-Westfalen geregelt. In dieser Liste werden prioritäre Stoffe, Umweltqualitätsnormen (UQN) sowie Orientierungswerte vom europäischen Parlament, dem LANUV NRW und von Wasserverbänden aufgelistet (MKULNV NRW, 2014). Der immissionsbasierte Ansatz ist für eine Kläranlage i.d.R. schwer einzuhalten. Sollte ein bestimmter Stoff bereits in hohen Konzentrationen im Gewässer vorkommen, ist die zur Einhaltung des immissionsbasierten Ansatzes sehr weitgehende Elimination durch die Klärtechnik oftmals nicht zu erreichen. Die Voraussetzung zum Anwenden dieser drei beschriebenen Ansätze ist ein zahlreiches Vorkommen der ausgewählten Leitparameter im Zulauf der Kläranlage als auch im Ablauf. Ferner kann davon ausgegangen werden, dass durch eine

ausreichende Elimination der ausgewählten Leitparameter eine Vielzahl anderer vorkommender Mikroverunreinigungen verringert wird (UVEK, 2016).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei der Bestimmung von Leitparametern die Betrachtung folgender Aspekte empfehlenswert ist:

- Nennung im Gesetz oder durch die Behörde,
- Literaturlauswertung,
- Screening des Kläranlagenablaufes auf Vorkommen der ausgewählten Mikroverunreinigungen,
- gute Eliminationsleistung durch gewähltes Verfahren.

Die bestehende Problematik in dem hier vorliegenden Kombinationsverfahren ist, einen Parametersatz zu finden, der die Effektivität der drei Verfahren (reine Ozonung, reine GAK, Kombination von beidem) bei der gewählten Parametrierung vergleichbar macht.

2.5 Ozonungsverfahren

2.5.1 Allgemeine Übersicht

Die Ozonung zählt zu den oxidativen Verfahren bei der Elimination organischer Mikroverunreinigungen, die etwa seit 1970 auch im Abwasserbereich zum Einsatz kommt. Bei diesem Verfahren findet der Eliminationsprozess unter Zugabe eines Oxidationsmittels statt (KOM-M.NRW, 2016a). Durch oxidative Verfahren werden die Mikroverunreinigungen chemisch geändert, man spricht dabei von Transformieren.

Ozon ist als starkes Oxidationsmittel bekannt und reagiert im wässrigen Milieu in zwei Phasen: selektiv direkt mit dem Ozon und indirekt durch Radikalkettenreaktion unselektiv. Die selektive Reaktion des Ozons direkt mit der Abwassermatrix findet mit denjenigen Wasserinhaltsstoffen statt, welche eine elektronenreiche Bindung vorweisen. Hierbei wird das Ozon in Hydroxyl-Radikale gespalten, die dann schnell und unselektiv Inhaltsstoffe der Abwassermatrix angreifen (Schaar et al., 2011). Ziel bei der Oxidation der Abwassermatrix ist, Oxidationsprodukte zu erzeugen, die im Gegensatz zu ihren Ausgangsprodukten geringfügig bis gar nicht umweltschädlich sind. Die Transformation organischer Mikroverunreinigungen bei der weitergehenden Abwasserreinigung findet überwiegend indirekt durch die Hydroxyl-Radikale (OH-Radikale), statt (Abegglen und Siegrist, 2012). Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Konzentration der Hydroxyl-Radikale und durch eine stoffspezifische Geschwindigkeitskonstante bestimmt (Mauer und Niehoff, 2014). Sie hängt von folgenden Standard-Abwasserparametern ab: DOC, CSB, NO₂, pH-Wert, Alkalität und Temperatur (Schaar et al., 2011).

Um die Ozondosis optimal an die Abwassermatrix anzupassen, werden Regelparameter zur Überwachung benötigt. Die Eawag (2009), Herbst (2014), Fleiner et al. (2015) und Abegglen und Siegrist (2012) beschreiben fünf verschiedene Regelungsansätze zur Steuerung des Ozoneintrages:

- DOC-proportional,
- Proportional zum Zuflussvolumenstrom,
- Regelung über den Spektralen UV-Absorptionskoeffizienten bei 254 nm (SAK 254),
- Dosierung über Restozongehalt,
- Dosierung über Östrogenintensitätsmessungen.

Der empfohlene Regelungsansatz ist ein festes Verhältnis der dosierten Ozonkonzentration zur DOC-Konzentration im Zulauf der Ozonung (Herbst, 2014; KOM-M.NRW, 2016b). Je mehr DOC im Zulauf vorhanden ist, umso höher sind die Ozonzehrung und somit steigen auch die Betriebskosten (Thomann et al., 2015). Dabei wird die spezifische Ozon-Dosierung ($z_{\text{spez.}}$) von 0,6 - 0,9 mg O₃/mg DOC als ausreichend zur Elimination von organischen Mikroverunreinigungen empfohlen (Abegglen und Siegrist, 2012; Barjenbruch und Firk, 2014).

Austermann-Haun et al. (2014) haben hingegen für die KA Detmold ein $z_{\text{spez.}}$ von 1,12 mg O₃/mg DOC ermittelt. Die geplante Ozonung auf der Kläranlage Köln-Rodenkirchen soll nach Angaben von Hydro-Ingenieure, Düsseldorf (2016) mit einem $z_{\text{spez.}}$ von 0,7 mg O₃/mg DOC betrieben werden. Thomann (2015) zeigt auf der ARA Neugut, dass eine Eliminationsleistung von 80 % bei Trockenwetter sowie Regenwetter mit einem $z_{\text{spez.}}$ von 0,6 - 0,7 mg O₃/mg DOC möglich ist. Das $z_{\text{spez.}}$ setzt sich aus dem Verhältnis der Ozondosis im Zulauf der vierten Reinigungsstufe zu der DOC-Konzentration zusammen. Da die Analyse des DOC-Gehaltes durch Onlinesonden kontinuierlich erfolgt, ist eine Empfehlung zur Steuerung der Ozondosis anhand des DOC-Gehaltes für die Ozonung ratsam. Herbst et al. (2014) empfehlen eine DOC-Konzentrationsmessung ab einer Kläranlagengröße > 100.000 EW. Bei einer geringeren Kläranlagengröße wird zu einer mengenproportionalen Steuerung bzw. einer Steuerung der Dosierung des Ozons über den Spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) zugeraten. Ferner wird durch Messdatenauswertungen der Betrieb der Ozonung kontinuierlich optimiert, da mithilfe der Beurteilung der Messdaten ein effizienterer und wirtschaftlicherer Betrieb der Ozonung möglich ist. In der folgenden Tabelle 9 sind Kläranlagen mit ihrer Ozondosis sowie dem dazugehörigen Werte für $z_{\text{spez.}}$ aufgeführt.

Tabelle 9: Ozondosis sowie $z_{\text{spez.}}$ für ausgewählte Kläranlagen

Kläranlage	Ozondosis [mg O ₃ /l]	Z _{spez.} [mg O ₃ /mg DOC]	Quelle
Detmold	2	0,24	laufende Versuche – hier beschrieben
Detmold	5 7,5 10	0,88 1,12 1,5	Austermann-Haun et al., 2014
Köln-Rodenkirchen	1,5 - 7	0,7	Hydro Ingenieure, 2016
Bad Sassendorf	2	0,2 - 1,2	Grünebaum et al., 2011
Duisburg-Vierlinden	2 - 9	0,4 - 1,2	ARGE Spurenstoffe NRW TP 6, 2014
Wien (A)	-	0,6 - 0,7	BMLFUW, 2015
Neugut (CH)	2- 3	0,2 - 1	Fleiner et al., 2015

Die Ozonzehrung durch zu hohe Abwasserinhaltsstoffkonzentrationen, wie z.B. Nitrit, Bromid oder dem gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) im Zulauf der Ozonung, wirkt sich negativ auf den Ozonbedarf und somit die Betriebskosten aus. Mithilfe einer gut funktionierenden biologischen Vorbehandlung werden diese Stoffe im Zulauf der Ozonung verringert (Abegglen und Siegrist, 2012). Die Berücksichtigung der ozonzehrenden Stoffe bei der Auslegung einer großtechnischen Ozonung ist zu empfehlen (KOM-M.NRW, 2016b).

Zur technischen Ausstattung einer Ozonanlage gehören prinzipiell immer ein Ozongenerator, ein Ozonreaktor, ein Restozonvernichter sowie die Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik (MSR-Technik). Der Ozongenerator wird zur Produktion von Ozon aus technischem Sauerstoff, mit Sauerstoff angereicherter Luft aus einer PSA-Anlage (wie in der hier genutzten Pilotanlage) oder aus getrockneter Luft genutzt. Anschließend wird das Ozongas mithilfe von Injektoren (Venturi-Düse) oder Diffusoren (am Reaktorboden) mit dem Abwasser vermischt. Der Ozonreaktor dient als Kontaktbecken, indem das Ozon mit den organischen Abwasserinhaltsstoffen reagiert (KOM-M.NRW, 2016a; KomS.BW, 2017). Am Ende des Reaktors wird ein Teil des überschüssigen Ozongases direkt zum Restozonvernichter geleitet und dort eliminiert. Eine biologische Nachbehandlung des ozonten Abwassers wird als erforderlich erachtet (KOM-M.NRW, 2016a). Diese könnte ein biologisch aktiver Sandfilter, ein Schönungsteich, ein Wirbel- und Festbettreaktor oder ein biologisch aktiver Aktivkohlefilter (BAK) sein (Margot et al., 2013).

Die Einbindung eines Ozonreaktors wird in Abbildung 3 dargestellt. Dieser wird der biologischen Reinigungsstufe nachgeschaltet.

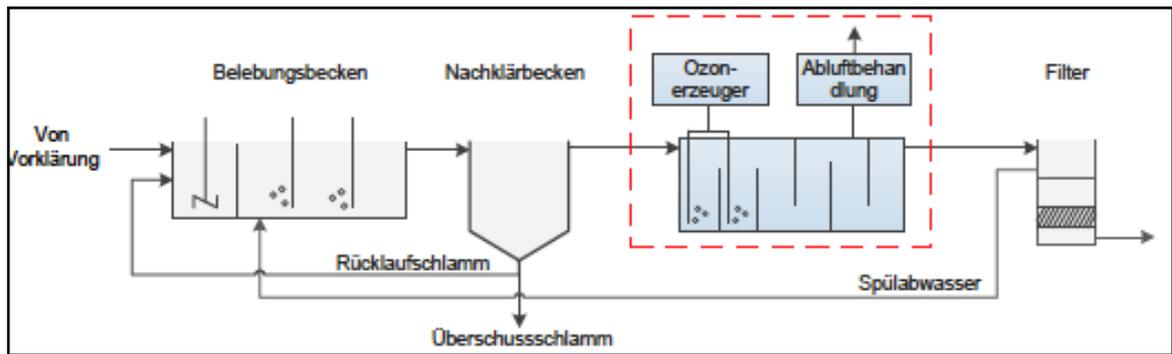


Abbildung 3: Einbindung der Ozonung in den Klärprozess (KomS.BW, 2017)

Die vollständige Mineralisierung der Mikroverunreinigungen ist schwierig zu erreichen (Hillenbrand et al., 2015). Bei der Ozonung des Abwassers ergeben sich harmlose als auch schädliche Oxidationsnebenprodukte (z.B. Nitrosamine oder Bromat). Diese entstandenen Transformationsprodukte können negative Auswirkungen auf die aquatische Umwelt aufweisen, welche noch unbekannt sind (Abegglen und Siegrist, 2012; Austermann-Haun et al., 2014; Bartnik und Metzner, 2014; Lyko, 2014). Ein mögliches Transformationsprodukt könnte aus zu hohen Bromatkonzentrationen resultieren. Wird Bromid oxidiert entsteht Bromat, welches als kanzerogener Stoff bekannt ist. Um die Bromatbildung einschätzen zu können, sollte wie in diesem Projekt das Bildungspotenzial von Bromat am originären Wasser durch Laborversuche ermittelt werden (KOM-M.NRW, 2016b). Ein Grenzwert für die Ablaufkonzentration von Bromat im Kläranlagenablauf ist nicht definiert. Die Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (Eawag, 2016) schlägt eine Bromidkonzentration von 10 µg/l als Grenzwert vor, welcher in Anlehnung an den Grenzwert der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) gewählt wurde.

Das UBA (2009) sowie die DWA (2014) erforschten die entstandenen Transformationsprodukte aus Mikroverunreinigungen und ordneten diese in drei Kategorien ein. Diese Kategorien werden bezeichnet als unbedenklich (TP1), bei vorhandenen Konzentrationen unbedenklich (TP2) sowie potenziell ökotoxisch (TP3) (DWA, 2014). Weiterhin können sich die Transformationsprodukte durch ihre gute biologische Abbaubarkeit negativ auf den BSB₅-Ablaufwert auswirken (Riße et al., 2011).

Wie bereits in Austermann-Haun et al. (2014) berichtet, ist die potentielle Steigerung der Ökotoxizität eines Abwassers nach einer Behandlung mit Ozon Bestandteil der aktuellen Forschung. Nach Abegglen (2009 und 2010) kann die Ökotoxizität eines Abwassers durch einen der Ozonung nachgeschalteten biologisch aktiven Sandfilter effizient minimiert werden. Die Oxidationsprodukte sind meist für Mikroorganismen besser biologisch abbaubar.

Des Weiteren ist die erforderliche Kontaktzeit oder Aufenthaltszeit zur Reaktion zu bestimmen, da neben einer Mischgüte die vollständige Reaktion zwischen Ozon und Abwasser gewährleistet werden muss. Das benötigte Reaktorvolumen steht in Abhängigkeit von Aufenthaltszeit und Durchsatz. Nach Aussage von Herbst und Hilbig (2013) sollte die Kontaktzeit 30 min. nicht überschreiten. Das KOM-M.NRW (2016b) gibt

für den Trockenwetterzufluss eine Aufenthaltszeit von 15-30 min an. Abegglen und Siegrist (2012) gehen wiederum für den Trockenwetterfall von 20 min Aufenthaltszeit aus. Bei Regenwetterzufluss kann die Aufenthaltszeit durch die Verdünnung der Konzentration reduziert werden. Bei schneller Ozonzehrung oder im Regenwetterfall kann eine Verringerung der Aufenthaltszeit auf 5-10 min erfolgen (Bartnik und Metzner, 2014). Die bautechnische Verlängerung des Fließweges wird durch Kaskadenbauweise des Reaktorbeckens erreicht.

In den letzten Jahren wurden Ozonungsanlagen auf Kläranlagen in Deutschland und weltweit in Betrieb genommen. Einige dieser Anlagen werden in der folgenden Tabelle 10 aufgeführt. In der Tabelle sind bereits realisierte Ozonanlagen zusammen mit ihren Auslegungsparametern aufgelistet. Die Auslegungsdaten sind bezogen auf den Trockenwetterzufluss. Für die mit einem * markierten Kläranlagen wurde der DOC-Gehalt aus der angegebenen Ozondosis sowie dem angebenen Wert für $z_{\text{spez.}}$ errechnet.

Die abzuwägenden Vor- und Nachteile einer Ozonanlage sind in Tabelle 11 einander gegenüber gestellt.

Tabelle 10: Kläranlagen mit einer Ozonung (Stand: 19.01.2017)

Kläranlage	EW	Ozondosis [mg/l]	DOC-Gehalt [mg/l]	$z_{\text{spez.}}$ [mg O ₃ /mg DOC]	Aufenthaltszeit [min]	Zustand
Bad Sassendorf *	13.000	2	10	0,2	6-13	in Betrieb (2009)
Duisburg-Vierlinden	30.000	2-9	4-12	0,4-1,2	30	in Betrieb (2011)
Regensdorf (CH)	30.500	2-10	5	0,5-0,9	>5	größtech. Versuchsanlage (2008)
Schwerte *	50.000	max. 10	16	0,3-0,6	>13	in Betrieb (2010)
Köln-Rodenkirchen	88.000	1,5-7	10	0,7	19	in Betrieb (ab 2017)
Detmold *	135.000	7,5	8,67	1,12	15	halbtech. Versuchsanlage (2014)
Neugut (CH)	150.000	1,6-2,7	5,3	0,2-1,0	13-37	in Betrieb (2014)

*DOC-Gehalt aus Ozondosis und $z_{\text{spez.}}$ berechnet

Tabelle 11: Vor- und Nachteile einer Ozonung auf der Kläranlage (Sistig, 2016)

Vorteile	Nachteile
Hygienisierung/Desinfektion des Abwassers	Mögliche Entstehung ökotoxischer Stoffe und Transformationsprodukte (Bromid, Nitrat)
Biologisch abbaubare Stoffe können entstehen	Hohe Betriebskosten (Energieverbrauch, speziell geschultes Personal, Sauerstoff)
Gute Eliminationsraten und Breitbandwirkung bei Mikroverunreinigungen	Ganzjährig gut funktionierende Belebungsanlage nötig
Einfache und flexible Dosierung des Ozons	Nicht geeignet für KA mit hohen DOC-Konzentrationen
Keine erhöhte Schlammproduktion	Biologische Nachbehandlung nötig
Gut und einfach in den Klärprozess integrierbar	Hohe Anforderungen an den Arbeitsschutz
Viele Erfahrungsberichte anderer KA und aus der Trinkwasseraufbereitung	
Kein Einfluss bei Klärschlammverwertung	

2.5.2 Berechnung des Abbaus von Spurenstoffen und Mikroorganismen

Die wesentliche Größe beim oxidativen Abbau von Spurenstoffen ist die

$$\text{Oxidationsmittel-Exposition} \left(= \int_0^{t_R} c_{\text{Ox}} dt \right)$$

mit t_R als gesamte Reaktions- bzw. Einwirkzeit und c_{Ox} als der zeitabhängigen Konzentration des Oxidationsmittels. Die Oxidationsmittel-Exposition entspricht somit der Fläche unter der Abklingkurve der Oxidationsmittel-Konzentration und ist die treibende Kraft für die Stofftransformation. Für das hier beschriebene Aufbereitungsverfahren ist als Oxidationsmittel zum einen das dosierte Ozon zu berücksichtigen, wobei der Abbau des Ozons durch die Wasserinhaltsstoffe als Ozonzehrung bezeichnet wird. Verändert sich die Konzentration bzw. Beschaffenheit der Ozon zehrenden Wasserinhaltsstoffe, verändert sich auch das Ozonzehrungsverhalten. Es ist aber auch noch ein zweites Oxidationsmittel zu berücksichtigen, das erst bei dieser Zehrung infolge einer Reaktion des Ozons mit dem DOC des Wassers entsteht (intrinsischer Radikalbildung): OH° -Radikale. Für den Spurenstoffabbau ist daher sowohl die Exposition gegenüber Ozon als auch gegenüber OH° -Radikalen maßgeblich. OH° -Radikale reagieren mit den meisten organischen und anorganischen Stoffen nahezu diffusionskontrolliert. Daher können bei der Ozonung auch ozonrefraktäre Stoffe, d. h. solche Stoffe, die nicht durch den direkten Ozonangriff transformierbar sind, dennoch mittels intrinsischer OH° -Radikalbildung indirekt abgebaut werden.

In den letzten Jahren wird zur Abschätzung des Spurenstoffabbaus häufig das ct-Konzept verwendet. Das ct-Konzept geht davon aus, dass durch das Produkt von Oxidationsmittelkonzentration und Einwirkzeit unter Beachtung der Temperatur die

Oxidationswirkung ausreichend beschrieben werden kann. Die auf Basis von Laboruntersuchungen berechneten ct -Werte sind nur bedingt auf die Verhältnisse in realen Wässern übertragbar, da die Konzentration ihrer Wasserinhaltsstoffe variiert und großtechnische Anlagen mit ihren großen Volumenströmen die idealen Randbedingungen des Labors nur bedingt erreichen können.

Generell lässt sich die Reaktion organischer Stoffe mit Ozon und OH° -Radikalen gut nach einem Ansatz 2. Reaktionsordnung beschreiben (Formel 2-1), wenn der Stofftransport die Reaktion nicht behindert. Die Reaktion ist u. a. abhängig von der Temperatur und dem pH-Wert des Wassers. Weitere Details der Berechnungsgrundlagen sind in der Literatur zu finden (von Gunten, 2003a, b; Buffle et al., 2006).

Formel 2-1:
$$\frac{dc_S}{dt} = -k_S \cdot c_S \cdot c_{Ox}$$

c_0 : Konzentration des Spurenschadstoffes zum Zeitpunkt $t = 0$ in [M]

c_S : Konzentration des organischen Spurenstoffes zum Zeitpunkt t in [M]

c_{Ox} : Konzentration des Oxidationsmittels (Ozon, OH°) in [M]

k_S : Kinetische Konstante von Spurenstoff und Oxidationsmittels in [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$]

t : Zeit in [s]

Die kinetischen Konstanten sind in der Vergangenheit für eine Vielzahl von organischen Spurenstoffen und auch für die oxidative Inaktivierung von Mikroorganismen in Laborversuchen bestimmt und veröffentlicht worden. Mittels dieser Konstanten kann der Abbau eines Wasserinhaltsstoffes durch die Ozon- und OH° -Radikalexposition (Integrale) berechnet werden:

Formel 2-2:
$$\frac{c_S}{c_0} = \exp\left(-k_{O_3} \cdot \int_0^{t_R} c_{O_3} dt - k_{OH^\circ} \cdot \int_0^{t_R} c_{OH^\circ} dt\right)$$

In Tabelle 12 sind die kinetischen Konstanten verschiedener Wasserinhaltsstoffe aus der Literatur für die Oxidationsmittel Ozon (k_{O_3}) und OH° -Radikale (k_{OH°) angegeben.

Tabelle 12: Kinetische Konstanten für den Abbau von Wasserinhaltsstoffen mit Ozon und OH°-Radikalen

Wasserinhaltsstoff	Typ	k_{O_3} [$M^{-1}s^{-1}$]	±	Quelle	k_{OH^\bullet} [$M^{-1}s^{-1}$]	±	Quelle
2-Methylisoborneol (MIB)	Algenprodukt	< 1,00E+01		von Gunten (2003a)	~ 3,00E+09		von Gunten (2003a)
Geosmin	Algenprodukt	< 1,00E+01		von Gunten (2003a)	8,20E+09		von Gunten (2003a)
Mycrocystin-LR	Algenprodukt	3,40E+04		von Gunten (2003a)			
pCBA	Industriechemikalie				5,00E+09		von Gunten (2003a)
CaDTPA ³⁻	Komplexbildner	6,20E+03		von Gunten (2003a)			
CaEDTA ²⁻	Komplexbildner	~ 1,00E+05		von Gunten (2003a)	3,50E+09		von Gunten (2003a)
EDTA ⁴⁻	Komplexbildner	3,20E+06		von Gunten (2003a)	4,00E+08		von Gunten (2003a)
Fe(III)(DTPA ²⁻ /HDTPA)	Komplexbildner	<< 1,00E+01		von Gunten (2003a)			
Fe(III)(OH)DTPA ³⁻	Komplexbildner	2,40E+05		von Gunten (2003a)			
Fe(III)EDTA	Komplexbildner	3,30E+02		von Gunten (2003a)	5,00E+08		von Gunten (2003a)
Fe(III)NTA	Komplexbildner				1,60E+08		von Gunten (2003a)
H ₂ NTA ⁻	Komplexbildner	8,30E+01		von Gunten (2003a)			
HEDTA ³⁻	Komplexbildner	1,60E+05		von Gunten (2003a)	2,00E+09		von Gunten (2003a)
HNTA ²⁻	Komplexbildner				7,50E+09		von Gunten (2003a)
NTA ³⁻	Komplexbildner	9,80E+05		von Gunten (2003a)	2,50E+09		von Gunten (2003a)
Zn(HDTPA ²⁻ /H ₂ DTPA)	Komplexbildner	~ 1,00E+02		von Gunten (2003a)	2,30E+09		von Gunten (2003a)
ZnDTPA ³⁻	Komplexbildner	3,50E+03		von Gunten (2003a)			
Benzen	Kraftstoffadditiv	2,00E+00		von Gunten (2003a)	7,90E+09		von Gunten (2003a)
Ethanol	Kraftstoffadditiv	3,70E-01		von Gunten (2003a)	1,90E+09		von Gunten (2003a)
MTBE	Kraftstoffadditiv	1,40E-01		von Gunten (2003a)	1,90E+09		von Gunten (2003a)
o-Xylen	Kraftstoffadditiv	9,00E+01		von Gunten (2003a)	6,70E+09		von Gunten (2003a)
t-BuOH	Kraftstoffadditiv	~ 3,00E-03		von Gunten (2003a)	6,80E+08		von Gunten (2003a)
Toluol	Kraftstoffadditiv	1,40E+01		von Gunten (2003a)	5,10E+09		von Gunten (2003a)
Chlorobenzen	Lösungsmittel	7,50E-01		von Gunten (2003a)	5,60E+09		von Gunten (2003a)
Chloroethen	Lösungsmittel	1,40E+04		von Gunten (2003a)	1,20E+10		von Gunten (2003a)
Cis-1,2-dichloroethen	Lösungsmittel	5,40E+02		von Gunten (2003a)	3,80E+09		von Gunten (2003a)
p-Dichlorobenzen	Lösungsmittel	<< 3,00E+00		von Gunten (2003a)	5,40E+09		von Gunten (2003a)
Perchloroethylen	Lösungsmittel				~ 2,50E+09		von Gunten (2003a)
Tetrachloroethen	Lösungsmittel	< 1,00E+01		von Gunten (2003a)	2,00E+09		von Gunten (2003a)
Trichlorethen	Lösungsmittel	1,70E+01		von Gunten (2003a)	2,90E+09		von Gunten (2003a)
Trichloroethylen	Lösungsmittel				~ 3,50E+09		von Gunten (2003a)
B. subtilis Sporen	Mikroorganismus	2,30E+03		von Gunten (2003b)			
Cryptosporidium parvum ooZysten	Mikroorganismus	6,72E+02		von Gunten (2003b)			
E. coli	Mikroorganismus	1,04E+05		von Gunten (2003b)			
Giardia lamblia Zysten	Mikroorganismus	2,32E+04		von Gunten (2003b)			
Giardia muris Zysten	Mikroorganismus	1,20E+04		von Gunten (2003b)			
Rotavirus	Mikroorganismus	6,00E+04		von Gunten (2003b)			
Bromoform	Nebenprodukt	<< 2,00E-01		von Gunten (2003a)	1,30E+08		von Gunten (2003a)
Chloroform	Nebenprodukt	<< 1,00E-01		von Gunten (2003a)	5,00E+07		von Gunten (2003a)
Iodoform	Nebenprodukt	< 2,00E+00		von Gunten (2003a)	7,00E+09		von Gunten (2003a)
Trichloroacetat	Nebenprodukt	< 3,00E-05		von Gunten (2003a)	6,00E+07		von Gunten (2003a)
Alachlor	Pestizid	3,80E+00		von Gunten (2003a)	7,00E+09		von Gunten (2003a)
Atrazin	Pestizid	6,00E+00		von Gunten (2003a)	3,00E+09		von Gunten (2003a)
Carbofuran	Pestizid	6,20E+02		von Gunten (2003a)	7,00E+09		von Gunten (2003a)
Dinoseb	Pestizid	1,50E+05		von Gunten (2003a)	4,00E+09		von Gunten (2003a)
Endrin	Pestizid	< 2,00E-02		von Gunten (2003a)	1,00E+09		von Gunten (2003a)
Methoxychlor	Pestizid	2,70E+02		von Gunten (2003a)	2,00E+10		von Gunten (2003a)
17 α -Ethinylestradiol	Pharmazeutika	~ 5,90E+02		Huber (2004)	9,80E+09	± 1,20E+09	Huber (2004)
Amidotrizoesäure	Pharmazeutika	~ 1,00E+00		Baus et al. (2004)	8,80E+08		Baus et al. (2004)
Bezafibrat	Pharmazeutika	5,90E+02		Huber (2004)	7,40E+09	± 1,20E+09	Huber (2004)
Carbamazepin	Pharmazeutika	~ 3,00E+05		Huber (2004)	8,80E+09	± 1,20E+09	Huber (2004)
Clofibrinsäure	Pharmazeutika	< 2,00E+01		Baus et al. (2004)	4,70E+09		Baus et al. (2004)
Diazepam	Pharmazeutika	7,50E-01	± 1,50E+08	Huber (2004)	7,20E+09	± 1,00E+09	Huber (2004)
Diclofenac	Pharmazeutika	~ 1,00E+06		Huber (2004)	7,50E+09	± 1,50E+09	Huber (2004)
Ibuprofen	Pharmazeutika	9,60E+00	± 1,00E+00	Huber (2004)	7,40E+09	± 1,20E+09	Huber (2004)
Iopromid	Pharmazeutika	< 8,00E-01		Huber (2004)	3,30E+09	± 6,00E+08	Huber (2004)
Roxithromycin	Pharmazeutika	~ 6,30E+04		Huber (2004)			
Sulfamethoxazol	Pharmazeutika	~ 2,50E+06		Huber (2004)	5,50E+09	± 7,00E+08	Huber (2004)

Abegglen et al. (2009) haben eine Klassifizierung der Reaktionskonstanten unter Zuordnung der Mikroverunreinigungen vorgeschlagen, und zwar jeweils für Ozon und OH°-Radikale:

Reaktionskonstanten Ozon

$k_{O_3} > 10^4 M^{-1}s^{-1}$: schnell; $k_{O_3} = 10^4$ bis $10^2 M^{-1}s^{-1}$: mittelschnell; $k_{O_3} < 10^2 M^{-1}s^{-1}$: langsam

Reaktionskonstanten OH°-Radikale

$k_{OH^\bullet} > 5 \cdot 10^9 M^{-1}s^{-1}$: schnell; $k_{OH^\bullet} < 5 \cdot 10^9$: langsam.

Die OH° -Radikalkonzentration und die OH° -Radikalexposition können weder elektrochemisch noch chemisch sicher gemessen werden. Ein eleganter Ansatz zur Bestimmung der OH° -Radikalexposition ist die Beobachtung der Reaktion einer zugesetzten Einzelsubstanz, die ausschließlich mit OH° -Radikalen reagiert, die OH° -Radikalreaktion insgesamt aber möglichst nicht beeinflusst. Die OH° -Radikalexposition kann indirekt aus dem Abbau dieser Substanz ermittelt werden, wenn die Reaktionskonstante der Substanz gegenüber OH° -Radikalen und Ozon bekannt ist. Als Substanz bietet sich bspw. para-Chlorbenzoesäure (pCBA) an, da sie eine vernachlässigbare Reaktion mit Ozon und eine bekannte Reaktion zweiter Ordnung mit OH° zeigt ($k_{\text{OH}^\circ} = 5,0 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Die OH° -Radikalexposition kann dann über den Abbau von pCBA nach Ozonzugabe durch Umformung von Formel 2-2, berechnet werden, da ihr Abbau direkt mittels Ozon vernachlässigbar ist:

$$\text{Formel 2-3:} \quad \int_0^{t_R} c_{\text{OH}^\circ} dt = \frac{1}{k_{\text{OH}^\circ}} \ln \left(\frac{c_{\text{pCBA}}}{c_{0,\text{pCBA}}} \right)$$

Die für den Abbau ozonrefraktärer Spurenstoffe bei der Ozonung wesentliche OH° -Radikalexposition kann im online-Betrieb nicht direkt gemessen werden. Es ist jedoch in vielen Fällen möglich, aus den Laborversuchen zur Bestimmung von Ozon- und OH° -Radikalexposition eine Korrelation zwischen dem Ozonzehrungsverhalten und der OH° -Radikalenbildung aufzustellen und damit bei bekanntem Ozonzehrungsverhalten des Wassers auf die OH° -Radikalexposition rückzuschließen. Dazu wurde das R_{ct} -Konzept entwickelt und vielfach angewendet [Schuhmacher, 2006]. Für das R_{ct} -Konzept werden aus den Daten von Ozonreaktion und dem Konzentrationsverlauf von zugesetzter para-Chlorbenzoesäure (pCBA) die OH° -Radikal- und Ozonexpositionen berechnet. Aus diesen wird das Verhältnis ($\int [\text{OH}^\circ] dt / \int [\text{O}_3] dt$) gebildet und ausgedrückt als dimensionslose Zahl R_{ct} . Wie die beiden Expositionen ist R_{ct} abhängig von der Temperatur, dem pH-Wert, der Wassermatrix und sehr stark von den dosierten Ozonkonzentrationen. Bei bekannter Ozonexposition und bekanntem R_{ct} kann die OH° -Radikalexposition direkt bestimmt werden. Dies setzt voraus, dass R_{ct} für die entsprechende Wassermatrix und die Dosierkonzentration bekannt ist (Laborversuche). Das R_{ct} -Konzept kann jedoch nur sicher verwendet werden, wenn das Verhältnis von Ozon- zu OH° -Exposition konstant ist.

Ein anderer Parameter, der die Umwandlung von Ozon in OH° -Radikale beschreibt und ebenfalls aus den Daten des durchgeführten kinetischen Experiments abgeleitet werden kann, ist die spezifische OH° -Radikalexposition. Hierbei wird die verbrauchte Menge an Ozon in das Verhältnis zur produzierten Menge an OH° -Radikalen, hier die OH° -Radikalexposition, gesetzt:

$$\text{Formel 2-4:} \quad \text{OH}^\circ_s = \frac{\int_0^{t_R} c_{\text{OH}^\circ} dt}{O_{3, \text{ verbraucht}}}$$

Die Abhängigkeit der spezifischen OH° -Radikalexposition von der Dosierkonzentration kann geringer ausfallen als die des R_{ct} . Häufig genügt dann mit guter Genauigkeit nur ein Wert für die spezifische OH° -Radikalexposition, um die OH° -Radikalexposition, unabhängig von der Ozondosierkonzentration, zu berechnen.

Die Einwirkzeit in einem Reaktor ist gleich der hydraulischen Verweilzeit, wobei die rein theoretische Verweilzeit dem Verhältnis von Reaktorvolumen zu Volumenstrom entspricht. Bedingt durch Kurzschlussströmungen bzw. Totzonen in einem homogen durchmischten Reaktor unterliegt die Verweilzeit jedoch einer mehr oder weniger breiten Verteilung und ein gewisser Anteil des Wassers verlässt den Reaktor schon vor Ablauf der theoretischen Verweilzeit. Um diesem bei der Bewertung der Oxidationsleistung Rechnung zu tragen, wird die Verweilzeit mittels gepulstem Tracer experimentell oder im Rahmen von CFD-Berechnungen (Computational Fluid Dynamics) ermittelt.

2.6 Adsorptive Verfahren

Adsorptive Reinigungsverfahren wirken anhand der molekularen Bindung eines flüssigen oder gasförmigen Adsorptivs an der Oberfläche eines Adsorbens (hier granuliert Aktivkohle, GAK). Bei der Aktivkohle wird diese Bindung maßgeblich durch die große innere spezifische Oberfläche von 500 bis 1.500 m^2/g bewirkt. Nichtpolare, nichtionische, organische Stoffe werden an der Aktivkohle bevorzugt gebunden (adsorbiert). Das drückt sich aus in einer vergleichsweise hohen Beladung der Aktivkohle mit einem gut adsorbierbaren Stoff, wenn dessen Verteilungsgleichgewicht zwischen wässriger Phase und Aktivkohleoberfläche erreicht ist.

Aktivkohle wird aus verschiedenen organischen Rohstoffen gewonnen wie z.B. aus Steinkohle, Braunkohle, Holzkohle, Kokosnussschalen oder Olivenkernen. Die Herstellung der Aktivkohle kann nach der Karbonisierung (Verkokung) durch zwei unterschiedliche Aktivierungsprozesse erfolgen, zum einen durch die thermische und zum anderen durch eine chemische Aktivierung. Durch beide Produktionsverfahren entstehen die in Abbildung 4 dargestellten Porensysteme mit sehr unterschiedlichen Verteilungen der Porendurchmesser (Makro-, Meso- und Mikroporen), welche die innere spezifische Oberfläche aufspannen (siehe Abbildung 4). Aktivkohle ist als Pulveraktivkohle (PAK), granuliert Aktivkohle (GAK) erhältlich. Die PAK wird dem zu reinigenden Abwasser zudosiert, wohingegen die GAK als Schüttung in einem durchströmten Festbettfilter eingesetzt wird

Durch den Kontakt zwischen Aktivkohle und Abwasser gelangen die Wasserinhaltsstoffe durch Diffusionsprozesse in die Poren der Kohle und auf die innere Aktivkohleoberfläche. Die für die Diffusionskinetik treibende Kraft ergibt sich aus den Konzentrationsgradienten am Kornrand und in den Poren sowie aus dem Beladungsgradienten im Korn.

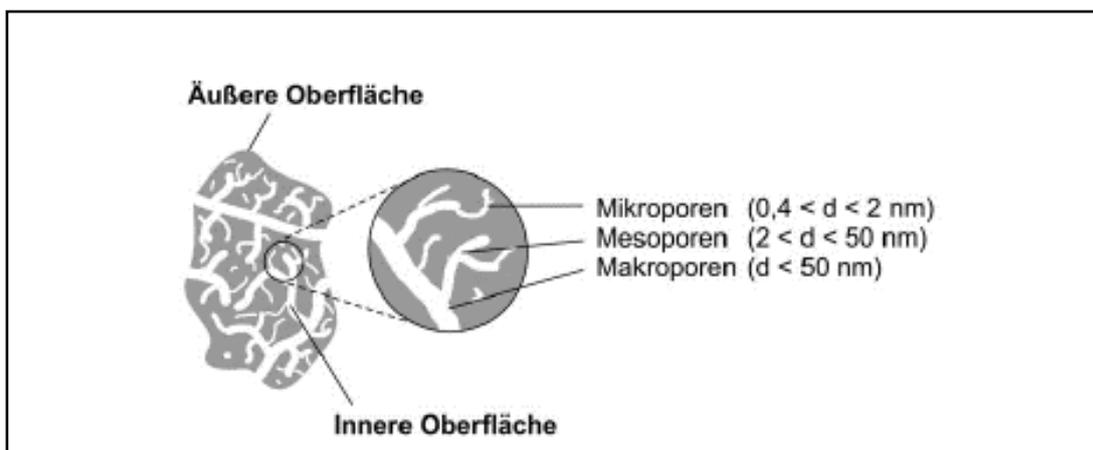


Abbildung 4: Schematische innere Struktur von Aktivkohle (Brendel, 1997, verändert nach Marcus, 2005)

Um die Aktivkohle effektiv ausnutzen zu können, sollte der Anteil an Begleitstoffen (DOC) gering gehalten werden, die um vorhandene Adsorptionsplätze konkurrieren. Für GAK ist zudem eine geringe Konzentration von AFS im Zulauf günstig, um Spülintervalle für die einzelnen Filter von mehreren Tagen erzielen zu können. In der Literatur werden Konzentrationen für AFS $< 15 \text{ mg/l}$ angegeben (Bornemann et al., 2015). Bei den GAK-Prozessen kann das Abwasser je nach Anlagenkonfiguration im Auf- oder Abstrom durch das ruhende Filterbett strömen, während bei dem häufig umgewälzten Bett eines DynaCarbon-Filters nur ein Aufstrombetrieb möglich ist (Nordic Water, 2017).

Bei der Reaktivierung der Aktivkohle wird die „Beladung“ entfernt. Dabei durchläuft die Aktivkohle einen ähnlichen Prozess wie bei der Aktivierung. Nach der Trocknung werden flüchtige Bestandteile der Beladung thermisch ausgetrieben, bei den verbleibenden Bestandteilen finden Karbonisierung und Pyrolyse statt. Eine Reaktivierung ist aus wirtschaftlichen Gründen einem Ersatz der erschöpften GAK gegen frische GAK vorzuziehen (KOM-M.NRW, 2016b). Es entsteht ein Massenverlust von ca. 5-20 % (Benstöm et al., 2016; Bornemann et al., 2015). Diese Verluste werden durch ein Make-Up mit Frischkohle ausgeglichen.

Wird die Aktivkohle nicht reaktiviert, sondern über eine sinnvolle Standzeit hinaus eingesetzt, können infolge einer Stoffkonkurrenz um Adsorptionsplätze unerwünschte Chromatographieeffekte eintreten. Die anfängliche Beladung der Aktivkohle mit einem bestimmten Stoff, der durch einen besser adsorbierbaren Stoff in Fließrichtung verdrängt wird, kann zu dem Chromatographieeffekt führen, so dass im ungünstigen Fall eine Abgabe in das Filtrat stattfindet. Dabei kann die Konzentration im Filtrat Spitzenwerte über der des Zulaufs erreichen. Daraus lässt sich folgern, dass Chromatographieeffekte relevanter Mikroverunreinigungen die maximale Laufzeit einer GAK-Schüttung maßgeblich limitieren. Die Vielzahl der bei der Adsorption Einfluss nehmenden Verfahrensparameter, Aktivkohleparameter und Wasserinhaltsstoffe machen eine modelltheoretische Prognose von GAK-Leistung und -Standzeit auch mittelfristig noch unmöglich. Daher stützen sich Auslegungen i.d.R. auf Pilotversuche.

Im Festbettreaktor wird die GAK kontinuierlich in Strömungsrichtung beladen. Folglich muss ein Abbruchkriterium für die Beladung der Aktivkohle definiert werden. Das Abbruchkriterium kann z.B. über die Standzeit (BV) und/oder den Durchbruch (Stoffe im Ablauf nachweisbar) von Leitparametern in Verbindung mit entsprechend geringen Eliminationsleistungen bestimmt werden. Über ein solches Kriterium wird der Austausch der Kohle bestimmt und enthält dadurch eine hohe wirtschaftliche Bedeutung.

Bei der Dimensionierung von GAK-Filtern sind primär folgende Kriterien zu beachten (Pinnekamp und Bornemann, 2012; Rummler und Harmjanßen, 2014a und b, Nahrstedt et al., 2015):

- EBCT (Empty Bed Contact Time = Leerbettkontaktzeit) [min]
- Maximale und minimale Filtergeschwindigkeit (v_f) [m/h]
- BV (durchgesetzte Bettvolumina) [m^3/m^3]
- Korngröße der GAK [mm]
- Schlitzweite der Filterdüsen [mm]
- Standzeit des GAK-Filters [d]
- AFS (Abfiltrierbare Stoffe) im Zulauf des Filters [mg/l]
- Volumenströme der Spülmedien Luft und Wasser zur Konfiguration eines abgestimmten Spülprogramms aus definierten Einzelschritten [m/h]

Die EBCT beschreibt die rein rechnerische hydraulische Verweilzeit in einem Raum mit den Außenmaßen des Filterbetts. Für die Kläranlage Gütersloh-Putzhagen wurde eine Leerbettkontaktzeit von ca. 30 min durch Adsorptionsversuche ermittelt (Nahrstedt et al., 2015). Bei der Dimensionierung wird eine Leerbettkontaktzeit von 5 - 30 min und eine Filterbettgeschwindigkeit von 5 - 15 m/h empfohlen (DVGW-Arbeitsblatt, 2011; KOM-M.NRW, 2016b). Alt et al. (2014) berichten, dass sie in der zu GAK-Filtern umgebauten Flockungsfiltration eine Filtergeschwindigkeit v_f zwischen 2 bis 10 m/h erreichen konnten. Grundsätzlich kann festgehalten werden, dass lange EBCT angestrebt werden, um eine gute Adsorption zu ermöglichen. Optimale EBCT für das angestrebte Reinigungsziel und die spezifische Abwassermatrix sollten mithilfe von Vorversuchen ermittelt werden (Rummler und Harmjanßen, 2014a und b).

Die Angabe einer Durchsatzleistung eines GAK-Filters hat sich besser bewährt als die Standzeit. Durchgesetzte Bettvolumina (BV) werden durch Division des erzeugten Filtratvolumens durch das Filterbettvolumens (Außenabmessungen) ermittelt. So lassen sich auch Stoffdurchbrüche in Form normierter Konzentrationen C/C_0 (mit C = Ablaufkonzentration und C_0 = Zulaufkonzentration) über dem Bettvolumen einheitlich skaliert darstellen. Für den Einzelfilterbetrieb werden vom KOM-M.NRW (2016b) erzielbare Bettvolumina (BV) im Spektrum von 3.000 bis ca. 16.000 angegeben.

Die Standzeit des GAK-Filters kann von der zeitlichen Häufigkeit der Filterspülungen beeinflusst werden. Aufgrund seines festen Filterbettes hält der GAK-Filter nicht nur Mikroverunreinigungen zurück, sondern auch die abfiltrierbaren Stoffe (AFS), TOC, DOC und CSB. Um eine Verblockung des Filterbettes durch die AFS zu verhindern, wird eine regelmäßige Spülung empfohlen (AOL-Abwasserband, 2011; Bornemann et al., 2015). Die Spülzyklen hängen von der Effektivität bzw. Störanfälligkeit der Nachklärung ab. Für die Spülung ist auf eine ausreichende mechanische Stabilität der Aktivkohle zu achten (KOM-M.NRW, 2016b).

Neben der Korngröße ist auch die Jodzahl als Maßzahl für die Aktivierung einer Aktivkohle als wichtige Produktkenngroße zu nennen (Nahrstedt et al., 2016). Eine direkte Korrelation zum Leistungsverhalten oder zur Standzeit der GAK ergibt sich aus der Jodzahl allerdings nicht. Transformations- oder Sekundärprodukte entstehen bei dem Einsatz von GAK nicht.

Eine Zusammenstellung der Vor- und Nachteile eines GAK-Filters sind in nachfolgender Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Vor- und Nachteile einer Elimination von Mikroverunreinigungen mittels GAK (Sistig, 2016)

Vorteile	Nachteile
Mikroverunreinigungen werden gebunden (keine Transformationsprodukte wie bei Ozon)	Hohe Kosten für GAK
Vergleichsweise einfacher Aufbau der vierten Reinigungsstufe	Keine genaue Definition für Abbruchkriterium
Reduktion der Ablaufwerte für CSB, P und AFS	Austausch des Filters mit hohem Arbeitsaufwand verbunden
Durch Filteraufbau auch für kleinere Kläranlagen geeignet (Druckkessel, offene Filterbecken, DynaCarbon)	Hohe Erzeugungsemission für GAK
Geringer Betreuungsaufwand	Desportion (Rücklösung) der Mikroverunreinigungen möglich
Betriebssicherheit wird erhöht	

Die Elimination von Mikroverunreinigungen mithilfe granulierter Aktivkohle (GAK) als vierte Reinigungsstufe wurde bereits mehrfach auf kommunalen Kläranlagen in Deutschland erprobt und realisiert. Zu den realisierten Projekten gehören das Verbandsklärwerk „Obere Lutter“ (AOL, 2011), die Kläranlagen, Güterloh-Putzhagen mit einem Teilbetrieb (Schröder und Grömping, 2013). In der Umsetzung befindet sich die Kläranlage Rietberg (Knollmann und Hübner, 2013), die Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen (Bornemann et al., 2015), die Kläranlage Düren-Merken (Benstöm et al., 2014), die Kläranlage Bad Oeynhausen (Nahrstedt et al., 2016b) sowie die Kläranlage Harsewinkel (Nahrstedt et al., 2015). In Baden-Württemberg wird der Einsatz von GAK in

der Kläranlage Westerheim (5.500 EW) betrieben und für die Kläranlage Sindelfingen (13.800 EW) geplant (KomS-BW, 2017).

Um das geeignetste Verfahren objektiv auszuwählen, wird ein Variantenvergleich empfohlen. Dieser Vergleich sollte die vorhandene Abwassermatrix berücksichtigen und ein Eliminationsziel von > 80 % für festgelegte Leitparameter erreichen.

Eine zusammenfassende Gegenüberstellung der zuvor beschriebenen Verfahren Ozon und granulierte Aktivkohle aus der Literatur wird in Tabelle 14 zusammen mit den Anwendungsvarianten der Pulveraktivkohle dargestellt.

Tabelle 14: Vergleich von Ozon und Aktivkohle

	Ozon	PAK	GAK
Eliminationsart	Oxidation	Adsorption	Adsorption
Vorbehandlung	-	-	ggf. Filtration
Nachbehandlung	Biologisch	Filtration	-
Eliminationsrate	> 80 %	> 80 %	> 80 %
Ökotoxizität	Minimierung	Minimierung	Minimierung
Zusätzliche Effekte	Reduktion von NO ₂ -N, Farb- und Geruchsstoffen	Reduktion von DOC, CSB, P durch Fällmittel, Farb- und Geruchsstoffen	Reduktion von DOC, CSB, TOC, AOX, Farb- und Geruchsstoffen
Dosiermenge	2-10 mg/l	10-20 mg PAK/l	-
Aufenthaltszeit	10-30 min	30 min	5-30 min
Betriebsmittel	Sauerstoff, Strom	PAK, Fäll- und Flockungshilfsmittel, Strom	GAK, Strom
Kostenfaktor	Energie und Sauerstoff	PAK-Einkauf	GAK-Reaktivierung
Sicherheit	kein Ozonaustritt	kein PAK-Austrag	-
Auswirkungen	10-30 % Erhöhung der Energiekosten, hohe Sicherheitsanforderungen	5-30 % Erhöhung Schlammmenge, sie muss verbrannt werden, Abrasion	Erhöhung der Energiekosten
Sonstiges	Transformationsprodukte	Schlamm setzt sich gut ab	Durchbruchgefahr

2.7 Vergleich der Eliminationsleistung von oxidativen und adsorptiven Verfahren

Neben dem Adsorbieren der Mikroverunreinigungen an der Aktivkohle wird die Reduzierung von CSB, DOC, Phosphor, Stickstoff, TOC und AOX möglich (Bartnik und Metzner, 2014). Bei Versuchen in den Niederlanden wurde mittels granulierter Aktivkohle eine CSB-Elimination von 15-30 % erreicht (BAFU, 2012). Das Verbandsklärwerk „Obere Lutter“ erlangt eine CSB-Elimination von bis zu 45 %. Mithilfe der Pulveraktivkohle wird neben der Entfernung von Geruchs- und Farbstoffen eine CSB-Elimination von 40 % erreicht (Brandt und Gantner, 2013; Kapp, 2012; Metzger, 2010).

Die Elimination durch Ozon ist nach Jekel und Dott (2013) von drei wesentlichen Größen abhängig. Zum einen von der eingetragenen Ozonmenge, der Reaktivität der Mikroverunreinigungen mit dem Ozon sowie der Ozon zehrenden Hintergrundbelastung, wie z.B. Nitrit, Bromat, Eisen (II) oder DOC. Die gute Elimination durch Ozon wird von laufenden Ozonanlagen bestätigt (Abegglen et al., 2009; Grünebaum et al., 2012; Austermann-Haun et al., 2014; Jagemann et al., 2012). Ozon zeigt gegenüber ausgewählten Parametern eine hohe Reaktivität auf. Lediglich für die Elimination von Röntgenkontrastmitteln stellten Austermann-Haun et al. (2014) keine signifikante Reaktivität mittels Ozon fest. Wird durch die Ozonung das Eliminationsziel von 80 % für Carbamazepin, Diclofenac, Benzotriazol, Acesulfam oder anderen Leitparametern durch eine spezifische Ozondosis (Z_{spez}) von 0,3 - 0,8 mg O_3 /mg DOC nicht erreicht, so kann von verfahrenstechnischen Problemen oder einer erhöhten Belastung von ozonzehrenden Inhaltsstoffen ausgegangen werden (Jekel und Dott, 2013).

Carbamazepin, Benzotriazol, Diclofenac und Acesulfam weisen neben einer guten Oxidierbarkeit auch eine gute bis sehr gute Adsorptionseigenschaft auf. Die Röntgenkontrastmittel werden besser adsorbiert als oxidiert. Die Adsorbierbarkeit einzelner Stoffe steht in Abhängigkeit der DOC-Konzentration im Abwasser (Jekel und Dott, 2013). Je geringer die DOC-Konzentration, umso besser werden einzelne Stoffe adsorbiert.

Die in Tabelle 7 empfohlenen Leitparameter wirken bei ihrer Elimination mit jedem der drei Eliminationsverfahren (Ozon, PAK, GAK) unterschiedlich. Jedes Verfahren hat bei der Elimination einzelner Stoffe Vor- und Nachteile. Für die empfohlenen Leitparameter ist von einer schlechten biologischen Elimination auszugehen (Maus und Ante, 2016; LUBW, 2014; Jekel und Dott, 2013). Die sechs möglichen Leitparameter aus Tabelle 7 werden auf ihre Reaktivität mit dem oxidativen sowie adsorptiven Verfahren beschrieben.

Metoprolol: Metoprolol wird mittels höheren Ozondosen gut eliminiert (ARGE Spurenstoffe NRW TP 6, 2014). Mit Hilfe von PAK und GAK wird der Betablocker zusätzlich ausreichend eliminiert (Abegglen und Siegrist, 2012; Margot et al., 2013).

Carbamazepin: Carbamazepin zeigt unter Ozon eine gute bis sehr gute Elimination bereits bei geringen Ozondosen (Herbst, 2014; Austermann-Haun et al., 2014). Nach Abegglen und Siegrist (2012) ist das Adsorptionsverhalten des Carbamazepin als mittel einzustufen.

Clarithromycin: Clarithromycin zeigt unter Ozon ebenfalls eine gute bis sehr gute Elimination bereits bei geringen Ozondosen (Herbst, 2014; Austermann-Haun et al., 2014). Das Adsorptionsverhalten von Carbamazepin als gut einzustufen (Jekel und Dott, 2013; Jekel et al., 2016).

Diclofenac: Diclofenac wird ebenfalls bei geringen Ozondosen gut eliminiert (Herbst, 2014; Maus und Ante, 2016). Die Adsorption mit PAK und GAK erlangt im Vergleich zu Ozon geringere Eliminationsraten (Jekel und Dott, 2013; Margot et al., 2013).

Sulfamethoxazol: Alle drei Verfahren weisen eine geringe Eliminationsleistung auf (Jekel und Dott, 2013). Mittels Ozondosen > 5mg/l werden die höchsten Eliminationsleistungen erreicht (ARGE Spurenstoffe NRW TP 6, 2014; Grünebaum et al., 2011).

Benzotriazol: Benzotriazol wird bei hohen Ozondosen angemessen eliminiert (KOM-M.NRW, 2016a). Die Elimination durch PAK und GAK mit Eliminationsleistungen >80 % ist als gut anzusehen (Alt et al., 2014; Nahrstedt et al., 2016).

Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität der Mikroverunreinigungen mit Ozon und Aktivkohle ist eine Betrachtung der Abwassermatrix vor der Planung und Dimensionierung einer vierten Reinigungsstufe zu empfehlen. Aufgrund der Zusammensetzung des vorhandenen Abwassers kann es einen Vorteil erbringen, eine Kombination von oxidativen und adsorptiven Verfahren in Bezug auf die Ansprüche der Eliminationsleistung zu betrachten.

2.8 Kombinationsverfahren Ozonung mit nachgeschalteter Adsorption

Die aktuelle Forschung beschäftigt sich mit der Kombination von Ozon mit granulierter Aktivkohle. Die Kombination von beiden Techniken in einer Hybrid-Verfahrensstufe hat möglicherweise mehrere Vorteile. Wird die Ozonung zum Beispiel einer Flockungsfiltration nachgeschaltet, ist eine Verringerung der Ozonzehrung aufgrund des verwendeten feststofffreien Abwassers zu erwarten, so dass eine geringere spezifische Ozondosierung zu erwarten ist. Bei einer Kombination von Ozonung mit nachgeschalteter granulierter Aktivkohlefiltration könnte die vorgeschaltete Ozonung mit einer weiteren Verringerung der Ozondosis von zum Beispiel 2-5 mg O₃/l und einem kleineren Reaktorvolumen und einer damit verbundenen kürzeren Aufenthaltszeit von < 10 Minuten ausgelegt werden. Denkbar ist auch eine noch geringere Ozondosis von z.B. 2-3 mg O₃/l, die für verschiedene Mikroverunreinigungen bereits einen Vorabbau ermöglichen. Durch geringere spezifische Ozonverbräuche sinken die Betriebskosten. In der Ozonung könnten die leicht oxidierbaren Mikroverunreinigungen, wie z.B. Carbamazepin oder Diclofenac, zu einem großen Teil eliminiert werden. Andere Mikroverunreinigungen könnten „vorgecrackt“ werden und somit leichter von dem nachgeschalteten GAK-Filter adsorbiert werden. In dem GAK-Filter könnten dann weniger gut oxidierbare Mikroverunreinigungen, wie z.B. Benzotriazol, eliminiert werden. Es wird hier eine Verlängerung der Standzeit der Aktivkohleadsorber durch den in der Ozonung bereits geleisteten Vorabbau und „Vorcracken“ der Mikroverunreinigungen erwartet.

Laut Eawag (2012) ist zu erwarten, dass sich im Falle einer Kombination von GAK mit vorgeschalteter Ozonung, insbesondere bei Vorschaltung einer niedrig dosierten Ozonung und einer längeren Standzeit der GAK, ein biologisch aktiver GAK-Filter entwickelt und damit ein erhöhter biologischer Abbau im Aktivkohlebett möglich ist. Bedingt durch eine Ozonung werden die zu eliminierenden Stoffe durch Oxidation transformiert, welche so biologisch verfügbar und im Biofilm leichter biologisch abbaubar sind, ohne dabei die Beladungskapazität der GAK negativ zu beeinflussen. Gleichzeitig wird durch die Ozonung genügend Sauerstoff eingetragen, um die Bakterien in dem Biofilm zu versorgen. In diesem Zusammenhang spricht man dann von einer biologisch aktivierten Aktivkohle-Filtration (BAK-Filtration = biological activated carbon filtration). Günthert und Rödel (2013) bekräftigen diese Theorie durch analoge Wirkmechanismen der Kombination von Ozon und GAK bei der Trinkwasseraufbereitung. Sontheimer et al. (1985) weisen aber auch darauf hin, dass eine Ozonung Wasserinhaltsstoffe polarer

macht, was ihre Adsorbierbarkeit vermindert. Dies könnte die Möglichkeit eröffnen, mittels Ozonung transformierte Anteile des DOC bei der konkurrierenden Adsorption gezielt zu benachteiligen, was für die Spurenstoffelimination von Vorteil sein könnte.

Erste Erfahrungen mit einer Nachbehandlung von ozontem Kläranlagenablauf über eine GAK-Filtration liegen für drei Versuchsanlagen in Australien (Reungoat et al., 2012) vor. Hier wurde festgestellt, dass die Kombination von Ozon und Adsorption (BAK) eine Verbesserung der Gesamteliminationsleistung bewirkt. Die BAK konnte eine Elimination von organischen Mikroverunreinigungen von bis zu 99 %, bezogen auf die Ablaufkonzentrationen aus der Ozonung, erreichen. Zusätzlich leistete die BAK eine Reduzierung der nicht-spezifischen Toxizität der Nebenprodukte aus der Ozonung von bis zu 54 %. Ferner fanden Reungoat et al. (2012) heraus, dass eine Erhöhung der Ozondosis und der EBCT generell einen positiven Einfluss auf die Entfernung des DOC, der Mikroverunreinigungen und der nicht-spezifischen Toxizität haben. Es existiert hierbei aber kein linearer Zusammenhang, so dass eine Leistungssteigerung der Anlage nicht notwendigerweise auch eine deutliche Verbesserung der Abwasserqualität mit sich bringt.

In Deutschland wurden bereits Pilotversuche zur Ozonung mit anschließender Adsorption an GAK auf der Kläranlage Eriskirch (Abwasserzweckverband Unteres Schussental, Baden-Württemberg) durchgeführt (SchussenAktivplus, 2015). Dabei wurde ein Abwasserteilstrom vor der Schnellsandfiltration entnommen und im ersten Schritt ozont. Im zweiten Schritt wurde der Abwasserteilstrom über eine Sandfiltration filtriert und im darauffolgenden Schritt über eine GAK-Filtration adsorptiv behandelt. Jedele und Müller (2015a) beschreiben, dass sie die Ozonung mit einem z_{spez} von 0,3 bis 0,9 mg O₃/mg DOC gefahren haben. Der mittlere Wert für z_{spez} lag bei 0,6 mg O₃/mg DOC. Die Kontaktzeit betrug konstant 20 Minuten. Der verwendete GAK-Filter wurde mit $v_f = 10$ m/h bei einer Filterschichthöhe von 2,5 m gefahren. Die EBCT betrug ca. 15 Minuten. Die Rückspülung erfolgte mit Luft und Wasser. Jedele (2015a) berichtet von insgesamt ca. 60.000 BV, die durch die GAK-Filtration durchgesetzt werden konnten, wobei sich die Elimination der Mikroverunreinigungen, nach anfänglichem Rückgang, bis zum Schluss stabil auf einem gleich hohen Niveau gehalten hat. Aussagekräftige Ergebnisse des Projektes auf der KA Eriskirch sind bis heute nicht veröffentlicht. Des Weiteren berichtet Locher (2016) von ersten Versuchen auf der Kläranlage Biberach in Baden-Württemberg. Die Versuchsanlage besteht aus zwei GAK-Filtern. Einer der beiden GAK-Filter wird durch die vorgeschaltete Ozonung beschickt, wohingegen der andere Filter mit dem Ablauf der Nachklärung betrieben wird. Erste Ergebnisse werden nach Information von Locher (2016) für Ende 2017 erwartet.

Klaer et al. (2013) haben Laborversuche mit Abwasser der Kläranlage Leverkusen durchgeführt. Bei dem Abwasser handelte es sich um den Ablauf der Turmbiologie der Kläranlage Leverkusen, in dem das Abwasser des Chemparks Leverkusen behandelt wird. Der Ablauf der Turmbiologie wurde dabei ozont (15 Minuten, z_{spez} ca. 1,1 mg O₃/mg DOC) und im Verhältnis 40/60 mit normalen nicht ozoniertem aber vorgeklärtem kommunalen Abwasser gemischt, um anschließend einer Biologie (Simulation der normalen Biologie der Kläranlage Leverkusen) zugeführt zu werden. Der Ablauf der Biologie wurde dann über einen GAK-Filter geleitet. Klaer et al. (2013) bestätigten mit

ihren Versuchen die Theorie, dass durch die Ozonung leichter biologisch abbaubare Substanzen entstehen. Auch bewirkt die Ozonung eine Hydrophilisierung der Abwasserinhaltsstoffe und setzt damit die Adsorbierbarkeit dieser herab, wodurch die Adsorbierbarkeit der Mikroverunreinigungen verbessert wird. Die Vorbehandlung des Abwassers mit Ozon führte dazu, dass ein endgültiger Durchbruch erst 2.700 BV später eintrat als ohne Vorbehandlung. Für Benzotriazol konnten sie eine um 5 bis 10 % und für Carbamazepin und Diclofenac eine um bis zu 30 % höhere Eliminationsleistung als für eine alleinige Aktivkohlefiltration feststellen. Die theoretische Filterlaufzeitverlängerung, die sich durch eine vorgeschaltete Ozonung ergibt, beziffern Klaer et al. (2013) unter der Annahme, dass eine 70 %-Elimination von Diclofenac erreicht werden soll, auf ca. 40 %. Für die Einhaltung einer 80-%-igen Elimination von Carbamazepin führt die Verfahrenskombination Ozon + GAK ebenfalls zu einer theoretischen Filterstandzeitverlängerung von ca. 40 %.

Die Eawag prüft im Zuge des ReTreat-Projekts (2014-2016) die Wirkweise der vorhandenen Vollozonung auf der ARA Neugut mit einer nachgeschalteten granulierten Aktivkohlestufe (Böhler, 2017). Die Ozonung wurde mit einem $z_{\text{spez.}}$ von 0,54 mg O_3 /mg DOC betrieben. Die drei betriebenen GAK-Filter wurden mit unterschiedlichem Abwasser durchflossen. Eine erste GAK-Kolonie erhielt ozontes Abwasser und diente als Referenz zu der GAK-Kolonie, welche ohne vorgeschaltete Ozonung betrieben wurde. Beide Filterkolonnen bekamen die gleiche Kohlesorte, um eine Vergleichbarkeit herstellen zu können. Eine dritte Kolonne wurde mit Abwasser aus der Ozonung durchströmt, jedoch war diese Kohle bereits vorbeladen. Alle drei Filterkolonnen wurden für eine Aufenthaltszeit von 15 min ausgelegt. Die Steuerung des Zulaufes zu den Versuchsfiltren wurde mengenproportional zum Kläranlagenzulauf betrieben. Mit den gewählten Auslegungsparametern wurden Bettvolumina von 30.000 bzw. 50.000 BV erlangt.

Neben der ARA Neugut werden auf der ARA Furt seit Dezember 2014 zwei der sechs vorhandenen Filterzellen als GAK-Filtration betrieben. Zunächst wurde das Adsorptionsverhalten der Filter bei unterschiedlichen Aufenthaltszeiten von 11 - 26 min über einen längeren Versuchszeitraum betrachtet. Im nächsten Schritt seit Juni 2016 wird einem der beiden GAK-Filterzellen eine Ozonung mit einer spezifischen Ozondosierung von 0,25 mg O_3 /mg DOC vorgeschaltet. Die GAK-Filterzellen bewältigten bis Februar 2017 50.000 bzw. 60.000 BV.

Die Eawag führt weiterhin seit Ende 2016/Anfang 2017 auf der ARA Glarnerland und der ARA Altenrhein Versuche zur Kombination von Ozon mit nachgeschalteter GAK-Filtration. Dazu werden auf der ARA Glarnerland fünf GAK-Filter betrieben, die alle eine unterschiedliche Aktivkohleschüttung besitzen. Die Beschickung erfolgt sowohl mit ozontem Abwasser aus der Nachklärung der Kläranlage als auch mit nicht ozontem Abwasser. Dieser Versuch soll die Wirkung verschiedener Aktivkohlesorten bei unterschiedlichen Kontaktzeiten hinsichtlich des Zuflusses aus der vorgeschalteten Ozonung sowie aus der Nachklärung liefern. Die Eawag hat ca. 65.000 BV als Ziel für dieses Projekt gesetzt. Die Versuchsanlage auf der ARA Altenrhein wird verwendet, um die Wirkweise eines Sandfilters gegenüber einem GAK-Filter zur biologischen Nachbehandlung einer Ozonung zu beurteilen. Die halbtechnischen Untersuchungen dienen

als Evaluation der geeigneten Aktivkohle für die in der Realisierung befindliche volltechnische Ozonung mit nachgeschalteter GAK-Filtration.

Auf der Kläranlage in Wien wurde eine Ozonung mit verschiedenen Nachbehandlungsverfahren getestet. Eines dieser Verfahren war ein geschlossener GAK-Filter, ein Druckkessel. Diese Art Filter ist aus der Trinkwasseraufbereitung bekannt. Die vorgeschaltete Ozonung wurde mit einer spezifischen Ozondosis von 0,6 - 0,7 mg O₃/mg DOC (≈ 5 mg O₃/l) betrieben. Nach der Inbetriebnahme, welche ca. 1.500 BV in Anspruch nahm, wurde der Druck-GAK-Filter im Dauerbetrieb gefahren und erzielte am Ende des Versuchszeitraumes ein Bettvolumen von 11.357 BV. Die adsorptive Elimination des Röntgenkontrastmittels Amidotrizoesäure lag in Wien bei 50 % nach 2.500 – 3.000 BV (BMLFUW, 2015). Die mittlere Eliminationsleistung bezogen auf den DOC, lag bei ca. 60 %. Benzotriazol wurde auch bei höheren Bettvolumina noch bis zu 50 % eliminiert.

Neben Pilotanlagen auf Kläranlagen in Deutschland (Alt et al., 2016; Locher, 2016; SchussenAktiv, 2015) kam die Kombination von Ozon und granulierter Aktivkohle in Nordamerika (Simpson, 2008), Australien (Reungoat et al., 2010, 2011, 2012), der Schweiz (Böhler et al., 2013; Böhler, 2017) sowie Österreich (BMLFUW, 2015) zum Einsatz.

3 Material und Methoden

3.1 Analytik

Alle Analysen der Wasserqualität für Mikroverunreinigungen und Standard-Abwasserparameter wurden auf der Basis von 24-h-Mischproben mittels Probennehmern in HDPE-Kanister (20 l) vorgenommen. Der Transport der Proben ins Labor erfolgte in 0,5 L Braunglasflaschen bei etwa 4°C Lagerung.

Die in Tabelle 7 Kapitel 2.4 für dieses Projekt festgelegten maßgeblichen Leitparameter wurden auf die 20 Mikroverunreinigungen der Tabelle 15 erweitert. Die Analyse erfolgt durch den Dienstleister Eurofins Umwelt West GmbH, Wesseling. Tabelle 15 enthält des Weiteren ist eine Gruppierung der Stoffe sowie ihre jeweilige Bestimmungsgrenze (BG) mit einheitlich 0,5 µg/l.

Tabelle 15: Ausgewählte Mikroverunreinigungen für das Verfahrensmonitoring, ihre Bestimmungsgrenze (BG) und Analyseverfahren (Eurofins Umwelt West GmbH, 2015b)

Parameter	Kategorie	BG [µg/L]	Analyseverfahren
Bezafibrat	Lipidsenker	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Diclofenac	Schmerzmittel	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Naproxen	Schmerzmittel	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Phenazon	Schmerzmittel	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Carbamazepin	Antiepileptikum	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Metoprolol	Betablocker	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Atenolol	Betablocker	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Bisoprolol	Betablocker	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Sotalol	Betablocker	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Clarithromycin	Antibiotikum	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Sulfamethoxazol	Antibiotikum	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Oxazepam	Psychopharmakon	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Amidotrizoesäure	Röntgenkontrastmittel	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-3
Iomeprol	Röntgenkontrastmittel	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-3
Iopamidol	Röntgenkontrastmittel	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-3
Iopromid	Röntgenkontrastmittel	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-3
Terbutryn	Algizid	0,05	DIN 38407-35
Isoproturon	Pflanzenschutzmittel	0,05	DIN 38407-35
Diuron	Pflanzenschutzmittel	0,05	DIN 38407-35
Benzotriazol	Korrosionsschutzmittel	0,05	Hausverfahren

Neben den Mikroverunreinigungen wurden die 10 Standard-Abwasserparameter der Tabelle 16 analysiert.

Tabelle 16: Bestimmungsgrenzen (BG) und Analysemethoden der abwassertechnischen Analyse (Eurofins Umwelt West GmbH, 2015) für die untersuchten Standard-Abwasserparameter

Parameter	BG [mg/L]	Analysemethode
AFS (Membranfilter 0,45 µm)	5	DIN 38409-H2-2
NO ₃ -N	0,25	DIN EN ISO 10304-1/2
NO ₂ -N	0,003	DIN EN 26777
NH ₄ -N	0,05	DIN 38406-E5
TN _b	3	DIN EN 25663
DOC	1	DIN EN 1484
TOC	1	DIN EN 1484
CSB	15	DIN 38409-H41

Dieser Bericht stützt sich auf Messdaten bis zum 22.02.2017.

3.2 Halbtechnische Versuchsanlage

3.2.1 Verfahrensschema

Die Versuchsanlage des IWW besteht aus einer Ozonung in Containerbauweise und drei Filtersäulen mit granulierter Aktivkohlefüllung im Abstrombetrieb. Wie Abbildung 5 darlegt, wird die Ozonung sowie der Referenzfilter GAK 3 mit dem Ablauf der großtechnischen Flockungsfiltration beschickt, wohingegen der Ablauf der Ozonung den Zulauf der Adsorptionsfilter BAK 1 und BAK2 darstellt. Ferner sind die fünf Probenahmestellen veranschaulicht.

Der Ozoncontainer ist aus Gründen des Arbeitsschutzes vor dem Filtrationsgebäude positioniert, während die drei GAK-Filter im Keller des Filtrationsgebäudes der Kläranlage aufgestellt sind.

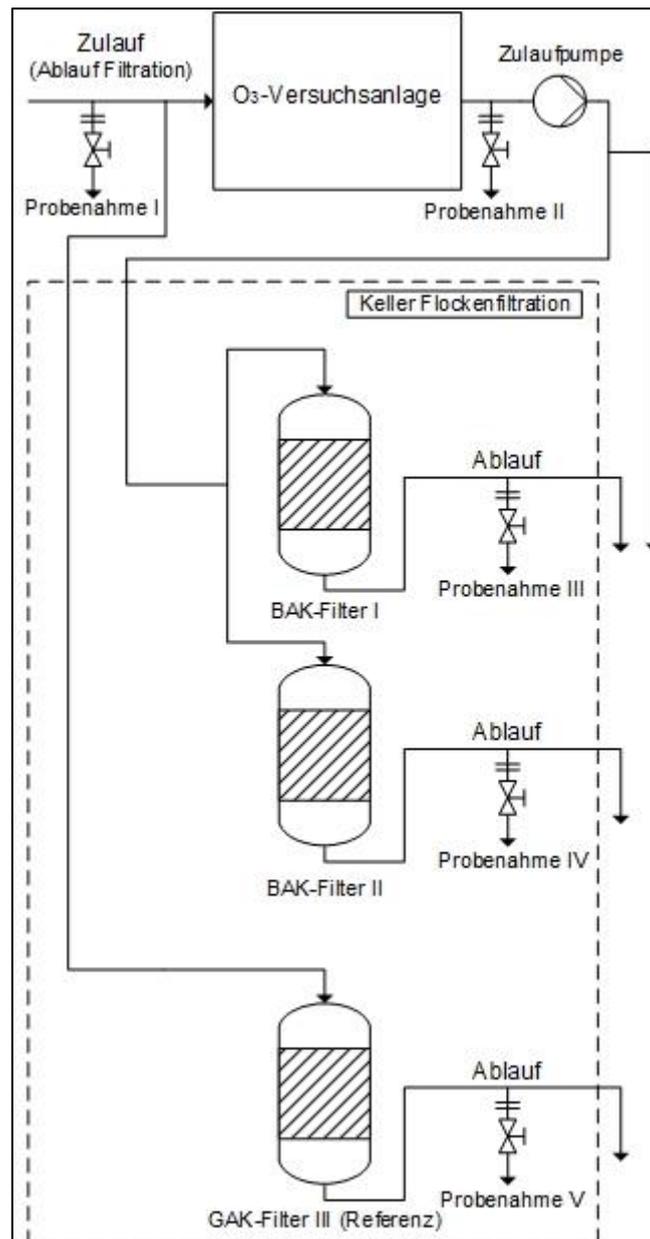


Abbildung 5: Fließschema IWW-Pilotanlage Ozonung und GAK

3.2.2 Ozonversuchsanlage

Die verwendete Ozonversuchsanlage wurde von IWW aufgebaut. In Abbildung 6 ist der Ozongenerator inklusive PSA-Einheit (Druckwechsel-Adsorption) zur Sauerstoffanreicherung der Firma XYLEM Wedeco, Herford der aus PVC hergestellte Ozonreaktor zu erkennen. In Abbildung 7 ist das R+I-Fließbild dargestellt. Ein Teilstrom des Ablaufes der Flockungsfiltration wird in einem Speicherbehälter ($V = \text{ca. } 0,6 \text{ m}^3$, Füllstandsmessung) gespeichert und mittels einer steuerbaren Pumpe dem Reaktor zugeführt. Zwischen Speicherbehälter und Ozonreaktor befindet sich ein Ventil zur Probenahme. Vor dem Ozonreaktor wird das vor Ort erzeugte Ozon mittels Venturi-Injektor dem Wasserstrom zugemischt.

Das Ozon wird mittels statisch elektrischer Entladung aus atmosphärischem Sauerstoff gewonnen, der mittels der vorhandenen PSA-Anlage angereichert wurde. Die Kühlung des Aggregats erfolgt durch Luft.

Nach Zumischung des Gases gelangt der Wasserstrom von unten in den ersten der Kaskade aus zwei Reaktorräumen mit je 54,4 l Füllvolumen. Während seiner insgesamt 15-minütigen hydraulischen Aufenthaltszeit (HRT) sorgen Verteilplatten am Reaktorboden sowie Füllkörper aus Edelstahl im Reaktor sowohl für eine homogene Durchströmung als auch für eine hohe Phasengrenzfläche, damit sich das Ozon im Wasser vollständig lösen kann. Überschüssiges Ozon in der Luftphase wurde nicht nachgewiesen, würde im Störfall aber in einem Restozonvernichter thermisch abgebaut. Für das bereits dem Wasser zugemischte Ozon, welches vernichtet werden muss, besteht die Möglichkeit eines Abschlags in einen geschlossenen Sicherheitsfilter mit Aktivkohle.

Das mit Ozon versetzte Wasser wird mittels Druckerhöhungspumpe (Fa. Grundfos, Dänemark; Modell CRE 3-4) vom Ozoncontainer in den Überstauraum der beiden BAK-Filter geleitet. In der Ablaufleitung der Ozonung ist ebenfalls ein Ventil zur Probenahme vorhanden. In der folgenden Tabelle 17 werden die Bestandteile der Ozonanlage aufgelistet.

Tabelle 17: Bestandteile und Verfahrensparameter der Ozonversuchsanlage

Hersteller	Wedeco
Typ	OCS Modular 4 HC
Baujahr	2013
Einsatzgas	Atmosphärischer Sauerstoff
Sauerstoffproduktion	PSA
Betriebsdruck	0,5 bar
Ozonmenge	2 mg O ₃ /l
Z _{spez}	0,16-0,31 mg O ₃ /mg DOC
HRT*	15 min
Gasstrom	40 l/h
Nennleistung	4 g/h
Reaktorvolumen	2 x 54,4 l
Förderpumpe	Druckkreiselpumpe
Messsonden	O ₃ -Onlinesonde, Druck
Nachbehandlung	Biol. Adsorptionsfilter BAK 1 + BAK 2

* als Kombination einer HRT von knapp 5 min im Ozonreaktor und gut 10 min im Überstauraum von BAK 1 bzw. BAK 2

3.2.3 Aktivkohlefilter

Die aus Plexiglas bestehenden Filtersäulen wurden in der Filterhalle der Kläranlage aufgestellt (s. Abbildung 8: im Vordergrund Referenzfilter GAK 3, im Hintergrund links die Filtersäule BAK 2 und rechts die Filtersäule BAK 1). In Tabelle 18 sind die Verfahrensparameter zusammengestellt und in Abbildung 9 das Fließschema der Filteranlage dargestellt.



Abbildung 8: Aktivkohle-Filtersäulen

Tabelle 18: Verfahrensparameter der Filter BAK 1, BAK 2 sowie GAK 3

	BAK 1	BAK 2	GAK 3
Aktivkohle	AquaSorb 5000	AquaSorb 5000	AquaSorb 5000
Durchmesser	0,25 m	0,25 m	0,25 m
Filterhöhe gesamt	3,75 m	3,75 m	3,75 m
Höhe Filterbett	2,5 m	2,5 m	2,5 m
Höhe Stützkies (Quarz)	0,35 m	0,15 m	-
Überstauhöhe	0,90 m	1,10 m	-
Filtergeschwindigkeit	3 m/h	6 m/h	6 m/h
EBCT	50 min	25 min	25 min

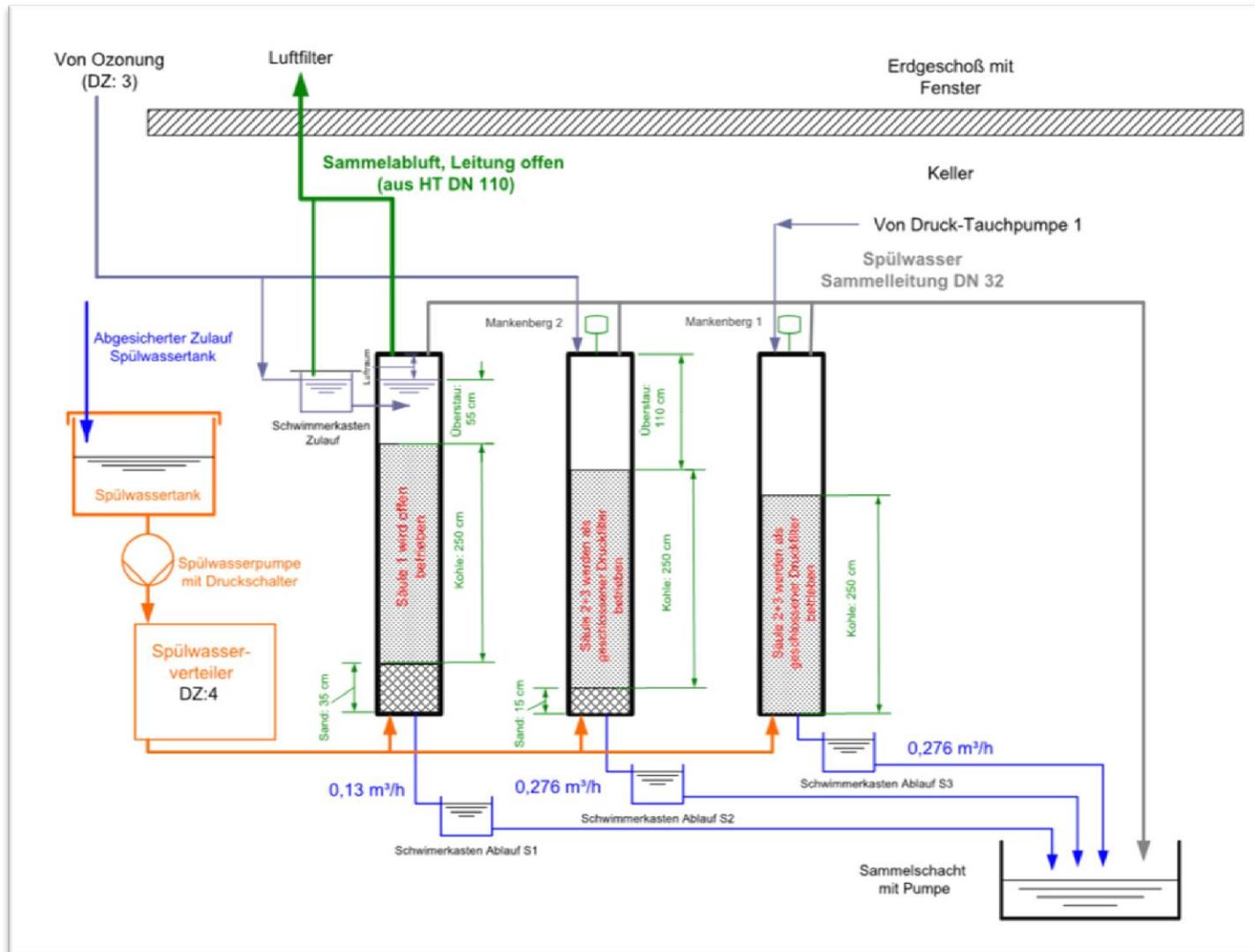


Abbildung 9: Fließschema von der GAK-Adsorptionsversuchsanlage (Stetter und Rohn, 2015)

Der Überstauraum der BAK-Filter 1 und 2 wurde als zusätzliches Reaktionsvolumen zum Ozonreaktor für die Oxidationsprozesse konzipiert, was sich im Nachgang von Ozonzehrungsversuchen im Labor mit Zehrungszeiten zwischen 2 und 4 Minuten für die gewählte Ozondosiermenge von 4 mg O₃/l als nicht notwendig erwies. Das GAK-Filterbett der Filter ruht jeweils auf einer Stützschiicht aus Quarzkies, welche die Aufgabe hat, die Spülmedien über den Filterquerschnitt zu verteilen. Die Filter wurden als Druckfilter mit einer Gleichlaufregelung im Filtrat (Ablaufkammer mit Schwimmerventil) konzipiert.

Für BAK 1 und BAK 2 wurden unterschiedliche Leerbettkontaktzeiten (Empty Bed Contact Time = EBCT) und Filtergeschwindigkeiten gewählt. BAK 1 wird mit einer Kontaktzeit von 50 min und einer Filtergeschwindigkeit von 3 m/h durchflossen, wohingegen der BAK 2 mit einer Kontaktzeit von nur 25 min eine doppelt so hohe Filtergeschwindigkeit von 6 m/h aufweist. Der Referenzfilter GAK 3 besitzt eine Leerbettkontaktzeit von 25 min bei einer Filtergeschwindigkeit von 6 m/h.

Die Spülung der Filtersäulen erfolgt einmal wöchentlich per Hand (Steuereinheit siehe Abbildung 10). Das Spülprogramm besteht aus einer Folge von Einzelschritten:

Lüftungshahn öffnen, Absenkung des Wasserspiegels bis auf das untere Drittel der Aktivkohleschüttung, Luft-Wasser-Spülung ca. 1 Minute (Kompressor Basic 250-24 W OF von Metabo, Nütringen), ausreichend lange Wasserspülung bis der Spülwasserablauf klar wird und dem Auffüllen unter Entlüftung des Wasserüberstauraumes.



Abbildung 10: Mess- und Steuereinrichtung für die Filterspülung

Die Beschickung der Versuchsanlage mit dem Ablauf der Filtration begann am 12.01.2016. Ab diesem Tag bis Ende März 2017 (und voraussichtlich noch bis Ende März 2018) wird die Anlage betrieben. Dieser Bericht stützt sich auf Messdaten bis zum 22.02.2017 (327 Nettobetriebstage). Nach einigen Betriebsstörungen während der einen Monat dauernden Inbetriebnahmephase, die teilweise mit Betriebsstörungen der großtechnischen Flockungsfiltration einhergingen, wurde die Versuchsanlage ab dem 31.03.2016 kontinuierlich betrieben. Es ergaben sich später noch einzelne Stillstandstage durch Ausfallen der Druckerhöhungspumpe, Wartungsarbeiten, Defekt des Ozoninjektors und Schutz vor hohen Konzentrationen an AFS im Anlagenzulauf. Nach Abzug aller Stillstandstage ergibt sich eine Nettobetriebszeit der halbtechnischen Versuchsanlage bis Ende März von 364 Tagen.

4 Versuchsergebnisse und deren Diskussion

4.1 Grundsätzliches zur Auswertung

Für die Auswertung und Bewertung der Versuchsdaten werden folgende Definitionen und Vorgehensweisen gewählt:

Bei der Berechnung der Eliminationsleistung, der Mittel- und 85%-Perzentilwerte für die Standard-Abwasserparameter und Mikroverunreinigungen wurde für Ablaufkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) die halbe Bestimmungsgrenze als Rechenwert angenommen. In diesen Fällen wird damit eine rechnerische Mindestelimination ausgewiesen und durch * auf den jeweiligen Abbildungen gekennzeichnet. Für den Parameter Carbamazepin kam es bei der Probe vom 29.11.2016 zu Messfehlern, so dass dieser Wert bei der Auswertung nicht berücksichtigt wurde.

Durchbruch: ein bestimmter Stoff wird im Filtrat eines Aktivkohlefilters erstmalig nachgewiesen. Eine hohe Elimination des Stoffes findet i.d.R. dennoch statt.

Schwellenwert: Schwellenwerte nach Abwasserabgabengesetz sind Grenzwerte bei deren Unterschreitung keine Abwasserabgabe für diesen Parameter zu zahlen ist. In Tabelle 19 sind die Schwellenwerte nach AbwAG aufgelistet.

Tabelle 19: Schwellenwerte für die Standard-Abwasserparameter nach AbwAG (2016)

Parameter	Schwellenwert [mg/l]
N _{ges} (NH ₄ -N+NO ₂ -N+NO ₃ -N)	5
CSB	20
P _{ges}	0,1

Abbruchkriterium für die Adsorption zur Beurteilung der maximalen Filterstandzeit: Eine allgemeingültige Definition eines Abbruchkriteriums bzw. eines Indikators zum Austauschen der Aktivkohle im Filter ist aufgrund fehlender gesetzlicher Vorgaben derzeit noch nicht gegeben. Anstelle dessen wurden in bisher durchgeführten F&E-Projekten zur Elimination organischer Mikroverunreinigungen folgende Ansätze vorgeschlagen und angewandt:

1. Eine 80 % Elimination gegenüber fünf Leitparametern (z.B. Diclofenac, Carbamazepin, Metoprolol, Benzotriazol, Sulfamethoxazol) in der 4. Reinigungsstufe.
2. Eine 80 %-ige Elimination als Mittelwert der Eliminationsleistung für ausgewählte Leitparameter in der 4. Reinigungsstufe.
3. Die Eliminationsleistung der gesamten Kläranlage (inklusive 4. Reinigungsstufe) darf für ausgewählte Leitparameter gemittelt nicht weniger als 80 % betragen. Dieses Szenario kann dem emissionsbasierten Ansatz des KOM-M.NRW (2016b) sowie dem Schweizer Ansatz gleichgesetzt werden.

Da sich aus diesen Abbruchkriterien Anforderungen an die wasserchemische Qualität des Sammelfiltrats einer GAK- bzw. BAK-Adsorptionsstufe ergeben, spielt die Anzahl der darin befindlichen GAK-Filter und ihre zeitversetzte Betriebsweise oder unterschiedliche Beschickung eine entscheidende Rolle. Bornemann et al. (2015) leiteten für die Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen eine Standzeitverlängerung (in Form höherer durchgesetzter Bettvolumina) einzelner GAK-Filter durch die Erhöhung der Filteranzahl (GAK-Masse aller Filter bleibt aber konstant) mit jeweils zeitversetztem Betrieb her, die Abbildung 11 zu entnehmen ist. Die Standzeitverlängerung ist Folge des zeitversetzten Erreichens bestimmter Beladungszustände und Filtratqualitäten der Einzelfilter. Wird im Mittel, d. h. auf der Basis des Sammelfiltrats, eine Eliminationsleistung von 80 % gefordert, können Einzelfilter mit qualitativ besseren Filtraten schlechtere Filtrate kompensieren. Werden z. B. sechs Filterzellen mit GAK parallel jedoch zeitlich exakt versetzt betrieben, ergibt sich eine theoretische Standzeitverlängerung von 75 % gegenüber einem Betrieb ohne Zeitversatz (der einem Einzelfilterbetrieb mit 6-fachem Füllvolumen entspräche, siehe Abbildung 11).

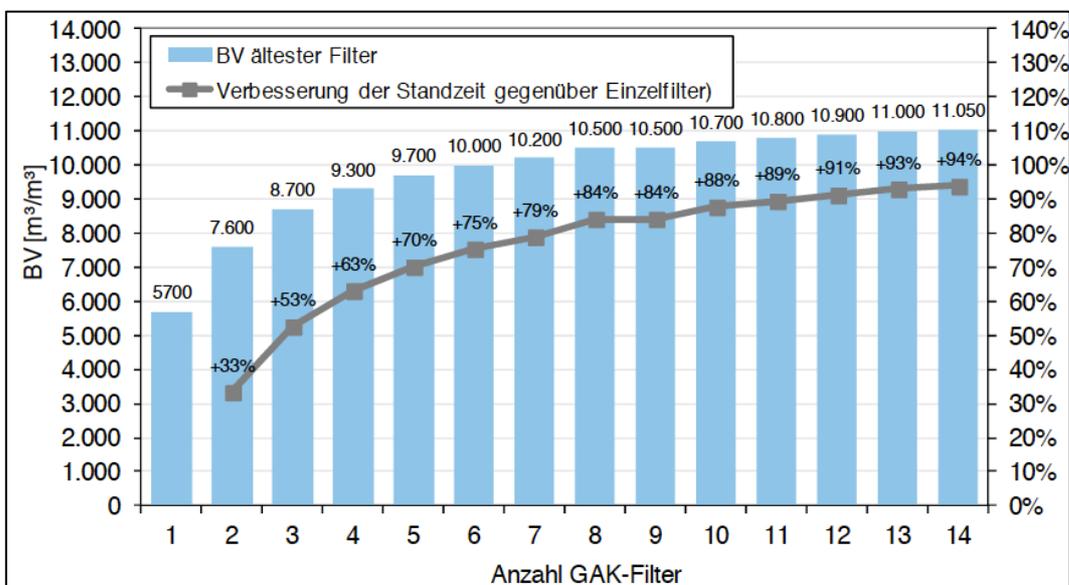


Abbildung 11: Einfluss der Filteranzahl auf die Verbesserung der Standzeit (Bornemann et al., 2015)

4.2 Laborversuche zur Ozonung

Im Labor wurden Versuche zur Ozonung mit dem Zulauf der Pilotanlage durchgeführt. Diese hatten drei Ziele:

- Die Zehrungszeit für das Ozon sollte als Auslegungsgröße (Verweilzeit des Wassers) für den Reaktor der Ozonung einer späteren Großanlage ermittelt werden.
- Ermittlung der Ozonexposition und OH° -Radikalexposition und ihr Zusammenwirken. Hieraus kann ein Berechnungsmodell für diejenigen organischen Mikroverunreinigungen resultieren, deren reaktionskinetische Konstanten bekannt sind (siehe Auflistung in Tabelle 12).

- Ermittlung der möglichen Bromatbildung in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis, auch bezeichnet als Bromatbildungspotenzial.

Wie der zeitliche Verlauf der Labormessdaten in Abbildung 12 zeigt, klingt die dosierte Ozonkonzentration sehr schnell ab. Nach einer Dosierung von 2 mg/l Ozon war Ozon unmittelbar nicht mehr nachweisbar. Nach Dosierung von 3 mg/l Ozon wird die Nachweisgrenze von 0,02 mg/l nach 20 Sekunden erreicht. Bei 4 mg/l Ozon dauerte es ca. 3 Minuten. Die bei der Auslegung der Pilotanlage bemessene Verweilzeit von 15 min im Reaktor und im Überstauraum der Filter schießen daher über das notwendige Maß deutlich hinaus. Bei der Auslegung eines technischen Reaktors ist das im Kontext von dessen zu erwartender Verweilzeitverteilung für die Durchströmung zu berücksichtigen.

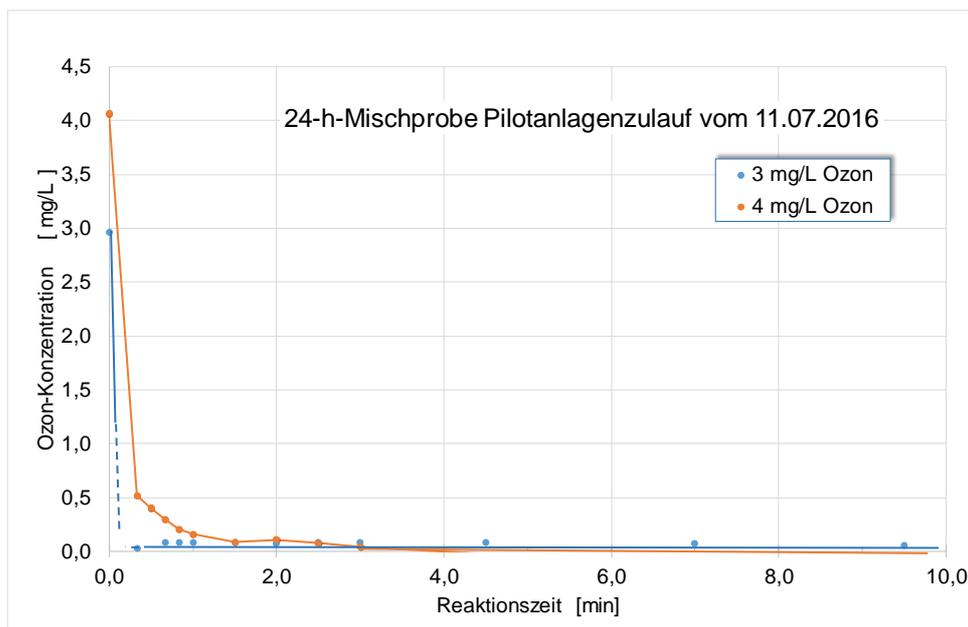


Abbildung 12: Ozonzehrung der Probe vom Zulauf der Pilotanlage vom 11.07.2016 nach Dosierung von 3 und 4 mg/l Ozon (mit der Dosis von 2 mg/l Ozon war bereits unmittelbar nach Zugabe kein Ozon mehr messbar)

Üblicherweise werden diese Messdatenverläufe für die abklingende Ozonkonzentration über die Zeit zur Ozonexposition (Fläche unter der Kurve) integriert. Doch konnte ein solcher Verlauf für die Dosierung von 2 mg/l Ozon nicht gemessen werden und bei den beiden höheren Dosiermengen würde es aufgrund der geringen Anzahl an Datenpunkten und der Steilheit der Kurven zu einem sehr hohen Fehler führen. Die Ozonexposition wurde deshalb aus den Experimenten wie folgt indirekt ermittelt: Aus der Umsetzung der Konzentration von para-Chlorbenzoesäure (pCBA), die Abbildung 13 zeigt, lässt sich mittels ihrer entsprechenden kinetischen Konstante für die OH[•]-Radikalreaktion die OH[•]-Radikalexposition berechnen (s. Formel 2-3), da er nicht direkt mit Ozon reagiert. Diesen Wert kann man anschließend nutzen, um diejenige Transformation von Carbamazepin zu berechnen, die lediglich auf dem OH[•]-Radikalpfad erfolgt ist. Da Carbamazepin aber auch direkt mit Ozon reagiert, muss die Differenz zur der im Versuch gemessenen Transformation aus der Ozonexposition resultieren. Denn die Gesamttransformation ergibt sich aus der Superposition von OH[•]-Radikal- und Ozonreaktion (siehe Formel 2-2). Ergebnisse für

die so berechneten OH[•]-Radikal- und Ozonexpositionen sind Abbildung 14 zu entnehmen.

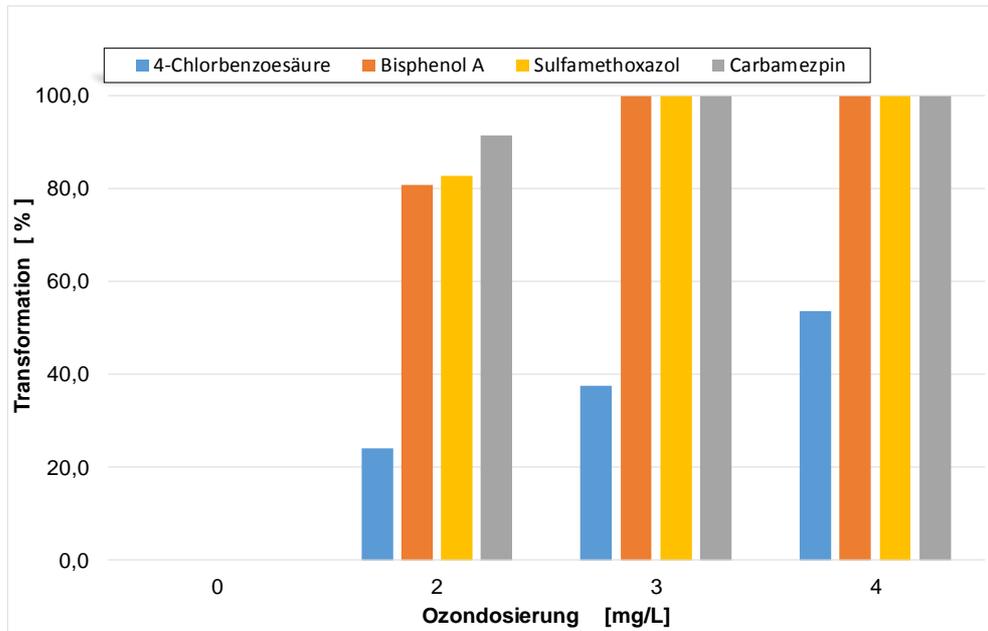


Abbildung 13: Im Laborversuch erzielte Transformation der Stoffe 4-Chlorbenzoesäure (pCBA, $c_0 = 1,0 \mu\text{mol/l}$), Bisphenol A ($c_0 = 0,8 \mu\text{mol/l}$), Sulfamethoxazol ($c_0 = 1,0 \mu\text{mol/l}$) und Carbamazepin ($c_0 = 1,0 \mu\text{mol/l}$) nach Dosierung von 2, 3 und 4 mg/l Ozon

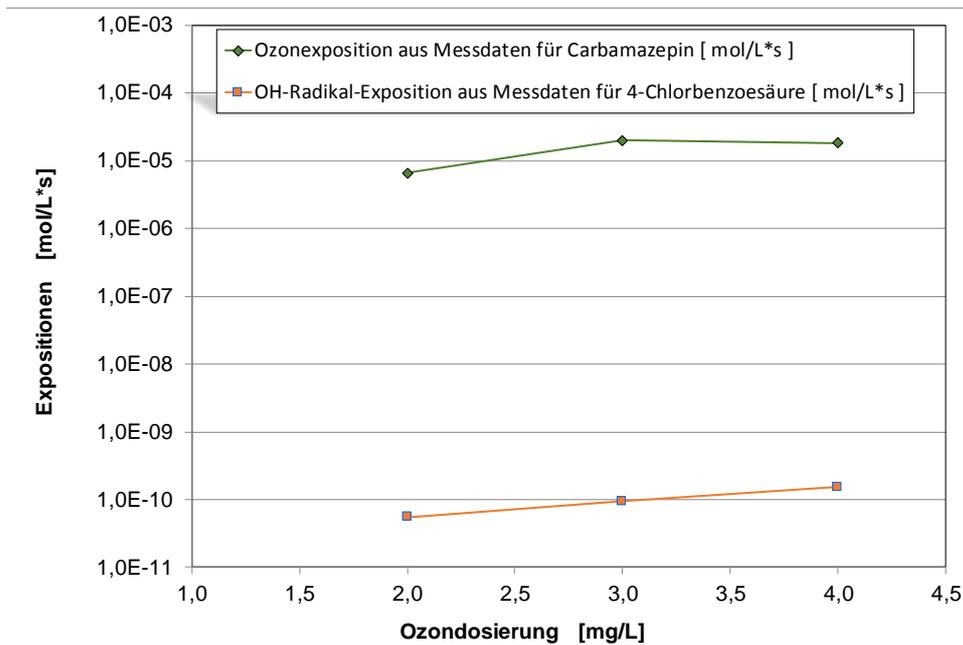


Abbildung 14: Aus der Transformation für pCBA berechnete OH[•]-Radikalexposition und aus dieser sowie der Transformation von Carbamazepin berechnete Ozonexposition für die Dosierung von 2, 3 und 4 mg/l Ozon

Wendet man nun diese abgeleiteten Parametersätze zur Prognose der Transformation von anderen Mikroverunreinigungen an, so ergeben sich z. B. die in Abbildung 15

aufgetragenen Werte. Der Vergleich mit den Messwerten im Labor ist jeweils als Rahmen in der Balkengrafik eingetragen. Für Sulfamethoxazol ist zu entnehmen, dass mit 100 % ein etwas höherer Transformationsgrad prognostiziert wird, als tatsächlich mit knapp 83 % gemessen wurde.

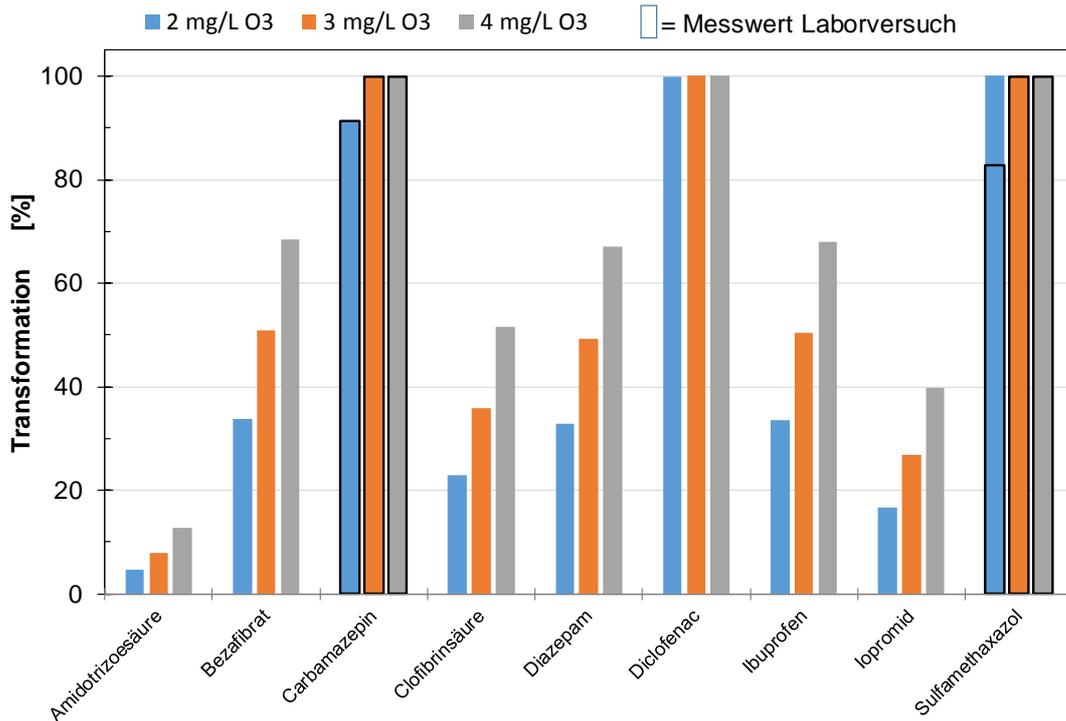


Abbildung 15: Aus den Expositionen für pCBA und Carbamazepin modelltheoretisch (kinetische Konstanten siehe Tabelle 12) berechnete Transformation einiger Mikroverunreinigungen im Vergleich zu den Messwerten der Laborversuche

Die Umsetzung von Bromid zu Bromat ist ein unerwünschtes Nebenprodukt der Ozonung und ist auch beim Verfahrensprozess einer späteren Großanlage zu erwarten. Um die mögliche Bildung von Bromat aus Bromid (Bromatbildungspotenzial) zu untersuchen, wurden Laborversuche durchgeführt. Nach Dosierung von 2 mg/l Ozon lag die Bromatkonzentration noch unter der Nachweisgrenze, während nach Dosierung von 3 und 4 mg/l Ozon 2,0 und 3,5 mg/l Bromat gemessen wurden (siehe Abbildung 16). Mangels Vorgaben durch Verordnungen oder Regelwerke seitens der EU, des Bundes oder des Landes NRW an eine bei der Einleitung oder im Gewässer einzuhaltende Bromatkonzentration, dient der Grenzwert für Trinkwasser mit 10 µg/l Bromat (TrinkwV, 2011) als grobe Orientierung für einzuhaltende Konzentrationsgrenzen. Die Laborversuche haben gezeigt, dass die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung auch bei höheren Ozondosen bei weitem unterschritten werden.

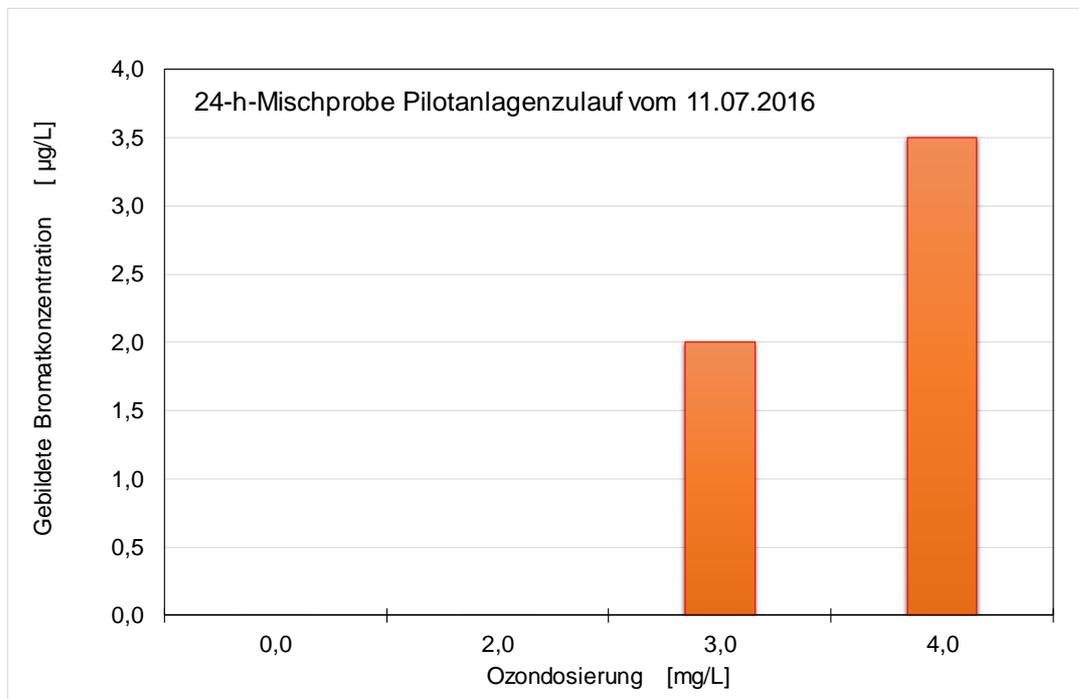


Abbildung 16: In den Versuchen mit der Probe vom Zulauf der Pilotanlage vom 11.07.2016 nach Dosierung von 2, 3 und 4 mg/l Ozon gebildete Bromatkonzentration nebst Blindwert

4.3 Auswertung der Standard-Abwasserparameter

In den nachfolgenden Tabellen sind die Parameter der statistischen Auswertung (Min-, Max-, Mittelwert, 85%-Perzentil) der Konzentrationen aller gemessenen Standard-Abwasserparameter im Zulauf der Versuchsanlage (Ablauf Flockungsfiltration), im Ablauf der Ozonung sowie in den Abläufen bzw. Filtraten von BAK 1, BAK 2 sowie GAK 3 aufgelistet. Die gemessenen Einzelanalysenwerte befinden sich im Anhang (Kap. 8.2).

Die Zulaufwerte der Versuchsanlage entsprechen nicht den Ablaufwerten der Kläranlage Detmold. Bei den hier durchgeführten Analysen sind Ausreißer sowohl bei den abfiltrierbaren Stoffen als auch beim CSB und in einem Fall bei Nitrit festzustellen. Diese Werte decken sich nicht mit den Ist-Werten der großtechnischen Anlage, auch entnommen aus 24-Stunden-Mischproben, die deutlich niedriger liegen. Der CSB der großtechnischen Kläranlage liegt in einer Größenordnung zwischen 19 und 26 mg/l. Ursächlich für die Abweichungen kann die Lage der Beschickungspumpe für die Versuchsanlage sein. Die Beschickungspumpe ist im Ablaufschacht der Filtration vor einem Wehr angeordnet. Ferner kann der etwa 20 m lange Schlauch für die Zulaufprobenahme und eine möglicherweise darin stattgefundenene Biofilmbildung ursächlich für höhere Feststoffkonzentrationen sein. Die Tatsache, dass die letzten beiden Ablaufwerte (Probenahme im Januar und Februar 2017) die hohen AFS-Gehalte aufweisen, sprechen für diese Theorie. Der Schlauch wurde im April 2017 ausgetauscht. Eine Verlegung der Zulaufpumpe ist geplant. Die Ausreißer von CSB und AFS der letzten beiden Probenahmen sind in der Tabelle 20 unberücksichtigt gelassen.

Tabelle 20: Statistische Auswertung der Messwerte aller Standardparameter im Zulauf Ozonung und GAK 3 (n=9)

Parameter	Einheit	Min.	Max.	Mittel	85%-Perzentil
AFS*	mg/l	< 2	8,0	4,7	6,2
NO ₃ -N	mg/l	< 1,2	6,6	2,5	5,2
NO ₂ -N	mg/l	< 0,03	2,53**	0,37	0,29
NH ₄ -N	mg/l	0,09	3,49	1,42	2,11
TN _b	mg/l	2,0	8,0	5,1	7,0
DOC	mg/l	6,4	12,0	7,8	8,4
TOC	mg/l	7,0	24,0	10,4	11,0
CSB*	mg/l	< 15	28,0	21,5	27,1

* ohne Berücksichtigung zweier Ausreißer, die sich nicht mit den tatsächlichen Ablaufwerten der Großanlage decken

** hoher Einzelwert, der sich nicht mit den Werten der großtechnischen Anlage deckt

Tabelle 21: Statistische Auswertung der Messwerte aller Standardparameter im Ablauf Ozonung (n=9)

Parameter	Einheit	Min.	Max.	Mittel	85%-Perzentil
AFS	mg/l	< 2	11,7	4,8	6,9
NO ₃ -N	mg/l	< 1,2	6,8	3,1	5,9
NO ₂ -N	mg/l	< 0,03	2,0	0,5	0,5
NH ₄ -N	mg/l	0,1	2,3	0,9	1,5
TN _b	mg/l	2,0	9,0	5,1	7,0
DOC	mg/l	6,1	15,0	8,2	9,4
TOC	mg/l	6,3	15,0	8,9	12,1
CSB	mg/l	< 15	25	17,2	22,6

Tabelle 22: Statistische Auswertung der Messwerte aller Standardparameter im Ablauf BAK 1 (n=9)

Parameter	Einheit	Min.	Max.	Mittel	85%-Perzentil
AFS	mg/l	< 2	2,4	1,2	1
NO ₃ -N	mg/l	1,6	7,2	3,7	5,9
NO ₂ -N	mg/l	< 0,03	0,21	0,05	0,05
NH ₄ -N	mg/l	< 0,04	1	0,3	< 0,4
TN _b	mg/l	2,0	8,0	4,7	7,0
DOC	mg/l	1,9	10,0	3,6	4,1
TOC	mg/l	1,8	6,5	3,3	4,3
CSB	mg/l	< 15	< 15	< 15	< 15

Tabelle 23: Statistische Auswertung der Messwerte aller Standardparameter im Ablauf BAK 2 (n=9)

Parameter	Einheit	Min.	Max.	Mittel	85%-Perzentil
AFS	mg/l	< 2	9,4	1,9	1
NO ₃ -N	mg/l	1,4	6,8	4,1	6,4
NO ₂ -N	mg/l	< 0,03	0,37	0,06	0,04
NH ₄ -N	mg/l	< 0,04	0,93	0,26	0,20
TN _b	mg/l	1,0	9,0	5,1	7,0
DOC	mg/l	3,9	15,0	6,0	6,5
TOC	mg/l	4,1	13,0	5,7	5,2
CSB	mg/l	< 15	< 15	< 15	< 15

Tabelle 24: Statistische Auswertung der Messwerte aller Standardparameter im Ablauf GAK 3 (n=9)

Parameter	Einheit	Min.	Max.	Mittel	85%-Perzentil
AFS	mg/l	< 2	4	2,1	3,6
NO ₃ -N	mg/l	0,4	5,6	2,3	4,8
NO ₂ -N	mg/l	< 0,03	1,42	0,19	0,13
NH ₄ -N	mg/l	0,3	3,8	1,6	2,2
TN _b	mg/l	2,0	8,0	4,4	6,0
DOC	mg/l	4,2	12,0	6,2	7,4
TOC	mg/l	4,4	7,7	5,9	7,1
CSB	mg/l	< 15	25	14,1	21,2

Als Gesamtübersicht für den Parameter CSB sind in Tabelle 25 dessen mittlere Zu- und Ablaufkonzentrationen für die einzelnen Verfahreseinheiten sowie die darin erzielten Eliminationen aufgeführt. Die Zulaufkonzentration des CSB für die Ozonung ist mit im Mittel 27,1 mg/l ein Beleg für gute Ablaufwerte der Kläranlage Detmold mit der Größenklasse 5.

Tabelle 25: Mittlerer CSB des Zu- und Ablaufes der Ozonung sowie des Ablaufes von BAK 1, BAK 2 sowie GAK 3 mit der Eliminationsleistung

	Einheit	Zulauf Ozonung	Ablauf Ozonung	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2	Ablauf GAK 3
CSB Mittelwert	mg/l	27,1	17,2	< 15	< 15	14,1
Elimination	%	-	37	ca. 72*	ca. 72*	26,6

* unter Ansatz der halben Bestimmungsgrenze

Während der Ozonung mit 2 mg Ozon/l und einer spezifischen Dosiermenge von $z_{\text{spez.}} = 0,24 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ wird eine Verringerung des CSB um ca. 43 % auf 17,2 mg/l

erreicht; GAK 3 erzielt 53 %. Die Eliminationsleistung der Kombination von Ozon mit nachgeschalteten BAK-Filtern für den Parameter CSB liegt in beiden Fällen im Mittel über 75 % (unter Ansatz der halben Nachweisgrenze), ohne dass dies genau zu quantifizieren wäre weil alle Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Damit liegt der CSB bei den BAK-Filtern unterhalb des Schwellenwertes von 15 mg/l nach Abwasserabgabengesetz, so dass für diesen Parameter keine Abwasserabgabe zu zahlen wäre. Beim gleichen Abwasser der Stadt Detmold erhielten Austermann-Haun et al. (2014) bei einer Ozondosis von 7,5 mg/l ($z_{\text{spez.}} = 1,12 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$) und einer Aufenthaltszeit von 15 min lediglich CSB-Eliminationsleistungen um 10 %.

Wie zuvor beschrieben, können einige der hier ausgewählten Standard-Abwasserparameter eine zusätzliche Ozonzehrung verursachen. Genannt seien Ammonium-Stickstoff, Nitrit-Stickstoff und AFS. Tabelle 26 zeigt die Übersicht der Messdaten für die Stickstoff-Parameter im Zu- und Ablauf der Ozonung.

Tabelle 26: Zu- und Ablaufkonzentration der Verfahrensstufen für die Parameter $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ sowie KN an einzelnen Probenahmetagen

Probe- datum	Ein- heit	Zulauf Ozonung				Ablauf Ozonung			
		$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	TN_b	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	TN_b
27.04.16	mg/l	3,5	2,53*	0,6	7	2,3	2,00	2,5	7
15.06.16	mg/l	0,1	0,030	1,1	3	0,1	0,03	1,1	3
03.08.16	mg/l	0,7	0,030	1,1	2	0,4	0,22	1,1	2
25.08.16	mg/l	1,1	0,03	1,1	3	0,5	0,19	1,1	2
21.09.16	mg/l	1,1	0,17	6,6	8	0,4	0,40	6,8	9
25.10.16	mg/l	2,3	0,32	1,4	5	1,6	0,53	2,3	4
29.11.16	mg/l	1,5	0,06	3,4	6	1,2	0,31	3,6	6
11.01.17	mg/l	1,1	0,09	5,6	7	0,8	0,20	6,3	7
22.02.17	mg/l	1,5	0,08	3,2	5	1,2	0,34	4,1	6
Mittelwert	mg/l	1,47	0,37	2,67	4,4	0,97	0,47	3,21	4,9

* hoher Einzelwert, der sich nicht mit den Werten der großtechnischen Anlage deckt

Nitrit weist mit einem Wert von 2,53 mg/l bei der Probe im April eine erhöhte Zulaufkonzentration auf, ebenso Ammonium. Im Rahmen der Ozonung werden sie jeweils anteilig zu Nitrat umgesetzt. Mit dieser Aufoxidierung geht ein Mehrverbrauch von Ozon einher (Austermann-Haun et al., 2014). Dies wird durch die Elimination von ca. 68 % des Ammonium-Stickstoffes bestätigt. Trotz der geringen Ozondosis von 2 mg/l findet ein Anstieg des Nitrit-Stickstoffes im Mittel von 0,37 auf 0,47 mg/l statt. Das hierbei gezehrte Ozon geht dem Prozess der Spurenstoff-Transformation verloren.

Die BAK-Filter bewirken einen sehr weitgehenden Rückhalt der AFS bis unter die Bestimmungsgrenze vom 2 mg/l. Das erreicht der GAK-Filter nur an wenigen Tagen. Folgender Wirkmechanismus des Ozons könnte hierfür ursächlich sein: Durch die oxidative Wirkung auf ungelöste Wasserinhaltsstoffe oder daran sorbierten Substanzen findet eine Veränderung ihrer Oberflächenladung statt, welche die Abscheidung bei der

Tiefenfiltration begünstigt. Bei der Trinkwasseraufbereitung werden diese Effekte gezielt für eine Mikroflokkung genutzt.

Tabelle 27: AFS-Konzentration an den Zu- und Abläufen der Verfahrensstufen an einzelnen Probenahmetagen

Parameter	Einheit	BG	Zulauf Ozonung	Ablauf Ozonung	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2	Ablauf GAK 3
27.04.16	mg/l	2	8,00	11,71	2,40	9,43	3,60
15.06.16	mg/l	2	4,00	3,00	< 2	< 2	2,00
03.08.16	mg/l	2	4,00	3,00	< 2	< 2	4,00
25.08.16	mg/l	2	< 2	5,00	< 2	< 2	< 2
21.09.16	mg/l	2	6,00	5,00	< 2	< 2	2,00
25.10.16	mg/l	2	5,00	3,00	< 2	< 2	3,00
29.11.16	mg/l	2	5,00	2,00	< 2	< 2	4,00
11.01.17	mg/l	2	15*	7,00	< 2	< 2	< 2
22.02.17	mg/l	2	95*	4,00	< 2	< 2	2,00
Mittelwert	mg/l	2	4,7	4,8	1,2	1,9	2,1

* Ausreißer sind unberücksichtigt gelassen

In Abbildung 17 ist die mittlere Eliminationsleistung der einzelnen Verfahrensstufen, bezogen auf den DOC (Zeitraum bis 22.02.2017) zu sehen. Es ist erwartungsgemäß zu erkennen, dass der DOC mithilfe des Ozons kaum verändert wird. Der BAK 1 (EBCT = 50 min) reduziert den DOC im Mittel um 54 %, wohingegen der BAK 2 (EBCT = 25 min) ihn lediglich im Mittel um 23 % eliminiert. Der GAK 3 (EBCT 25 min) weist mit ca. 20 % erneut vergleichbare Eliminationen gegenüber dem BAK 2 auf, zeigt insgesamt aber immer die geringere Eliminationsrate, die jeweils nur knapp unter der von BAK 2 liegt. Die DOC-Eliminationsleistung des BAK 1 mit einer EBCT von 50 Minuten ist in allen Fällen deutlich höher als in den Filtern mit einer EBCT von 25 Minuten. Für das Kombinationsverfahren ist zu schlussfolgern, dass sich das Voranschalten einer Ozonung bei der gewählten Einstellung geringer auswirkt als eine Verlängerung der Leerbettkontaktzeit des Wassers im Aktivkohlebett.

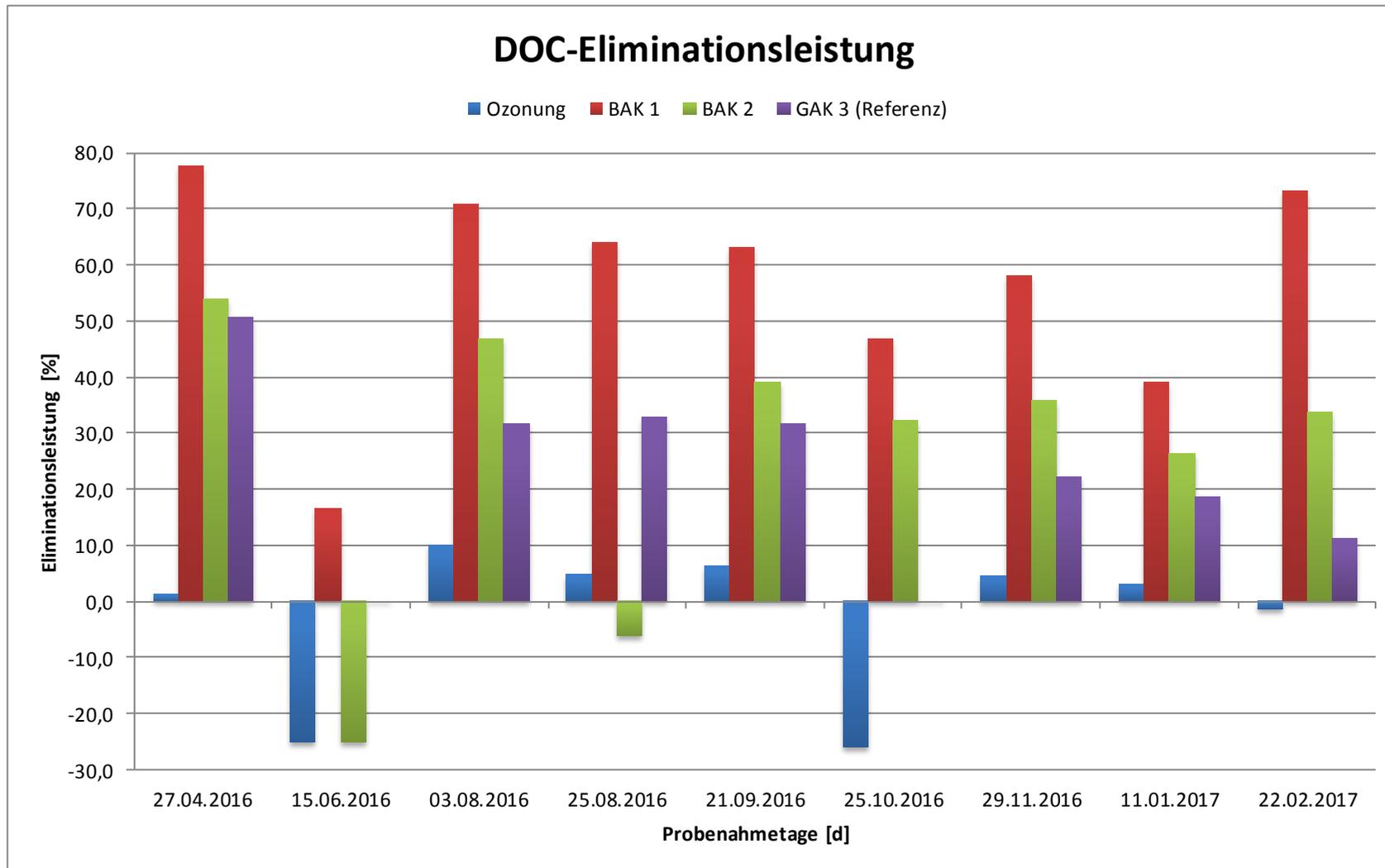


Abbildung 17: DOC-Eliminationsleistung der Verfahrensstufen an den einzelnen Probenahmetagen (n=9) bis 22.02.2017

4.4 Auswertung der Messdaten für die Mikroverunreinigungen

In der folgenden Abbildung 18 ist der Verlauf der durch die drei Filter BAK 1, BAK 2 und GAK 3 durchgesetzten Bettvolumina in Abhängigkeit der Versuchsdauer einschließlich der Termine für die Probenahmen abgebildet.

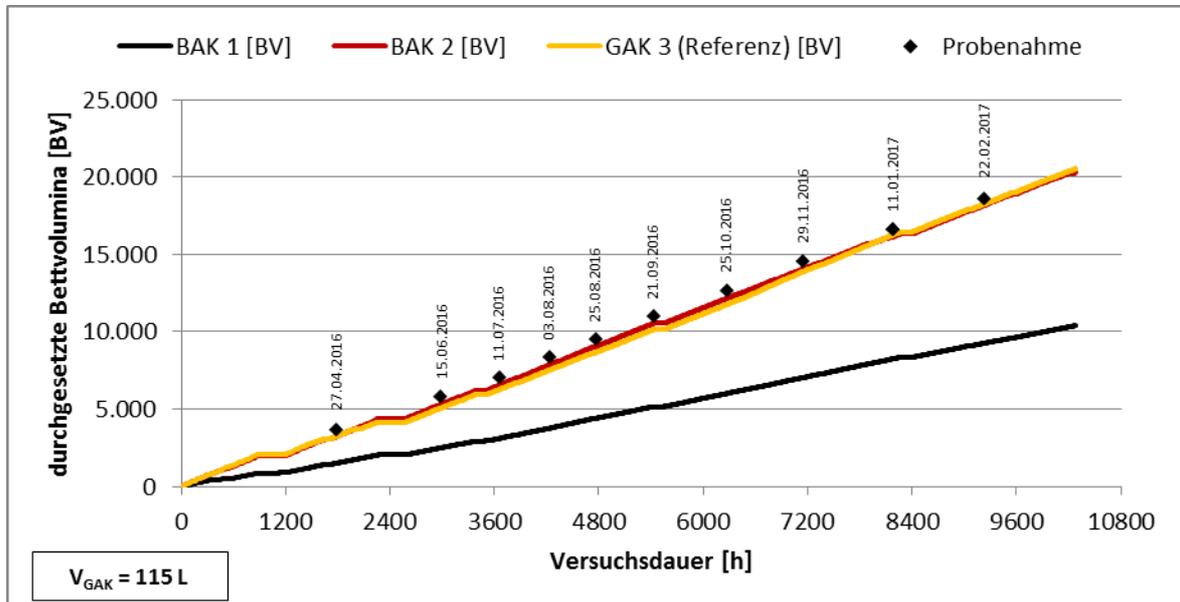


Abbildung 18: Bettvolumina in Abhängigkeit der Versuchsdauer und der Probenahmetage

Die aus den Betriebsstörungen resultierenden Stillstandstage werden durch den stufigen Verlauf der Geraden verdeutlicht. Während des betrachteten Versuchszeitraums bis zum 22.02.2017 erlangten die Filter Durchsätze von 9.386 BV für den BAK 1, 18.176 BV für den BAK 2 sowie 18.552 BV für den GAK 3. Die durchgesetzten Bettvolumina an den einzelnen Probenahmetagen sind in der nachfolgenden Tabelle 28 aufgeführt.

Tabelle 28: Bis zu den Probenahmen durchgesetzte Bettvolumina in den Aktivkohlefiltern

	BAK 1	BAK 2	GAK 3
27.04.2016	1.479	3.190	3.208
15.06.2016	2.477	5.275	5.044
03.08.2016	3.744	7.831	7.489
25.08.2016	4.388	9.023	8.659
21.09.2016	5.156	10.537	10.137
25.10.2016	6.008	12.163	11.764
29.11.2016	7.020	14.025	13.861
11.01.2017	8.232	16.125	16.234
22.02.2017	9.386	18.176	18.552

An den neun Probenahmetagen waren einige der gemessenen Mikroverunreinigungen im Ablauf der Flockungsfiltration, also Zulauf der Versuchsanlage, nur einmal nachweisbar (Atenolol, Diuron, lomeprol und lopromid) oder einige wenige Male nachweisbar. Deshalb

sind diese Spurenstoffe bei den nachfolgenden Auswertungen nicht berücksichtigt worden. Diese Mikroverunreinigungen waren:

- Atenolol (Betablocker),
- Diuron (Pflanzenschutzmittel),
- Iomeprol (Röntgenkontrastmittel),
- Iopromid (Röntgenkontrastmittel),
- Iopamidol (Röntgenkontrastmittel),
- Isoproturon (Pflanzenschutzmittel).

In Tabelle 29 sind die Zulaufkonzentrationen der 14 regelmäßig nachgewiesenen Mikroverunreinigungen statistisch ausgewertet.

Tabelle 29: Statistische Daten der Zulaufkonzentrationen zur Versuchsanlage (Minimum, Maximum, Mittelwert, 85%-Perzentilwert, n=9) mit Angabe der Bestimmungsgrenze (BG)

Parameter	Einheit	BG	Min.	Max.	Arithm. Mittel	85 %-Perzentil
Amidotrizoesäure (Röntgenkontrastmittel)	µg/l	0,05	9	24	15,5	23
Benzotriazol (Korrosionsschutzmittel)	µg/l	0,05	2	5,5	3,8	4,5
Carbamazepin (Antiepileptikum)	µg/l	0,05	0,6	1,4	0,88	1,2
Diclofenac (Schmerzmittel)	µg/l	0,05	3	4,4	3,51	3,9
Metoprolol (Betablocker)	µg/l	0,05	2,9	12	6,14	8,2
Sulfamethoxazol (Antibiotikum)	µg/l	0,05	< 0,05	0,4	0,24	0,37
Bezafibrat (Lipidsenker)	µg/l	0,05	< 0,05	0,5	0,27	0,38
Bisoprolol (Betablocker)	µg/l	0,05	0,2	0,6	0,39	0,57
Clarithromycin (Antibiotikum)	µg/l	0,05	< 0,05	0,69	0,29	0,58
Naproxen (Schmerzmittel)	µg/l	0,05	< 0,05	0,77	0,38	0,48
Oxazepam (Psychopharmakon)	µg/l	0,05	0,16	0,35	0,26	0,34
Phenazon (Schmerzmittel)	µg/l	0,05	0,09	0,47	0,17	0,24
Sotalol (Betablocker)	µg/l	0,05	0,09	0,28	0,18	0,24
Terbutryn (Algizid)	µg/l	0,05	< 0,05	0,24	0,11	0,17

Wie im Vorprojekt (Austermann-Haun et al., 2014) wird das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure wieder mit vergleichsweise hohen Konzentrationen nachgewiesen.

Für das gewählte Verhältnis von 0,25 mg Ozon je mg DOC für die spezifische Dosiermenge an Ozon wurden vom IWW in Zusammenarbeit mit der Universität Duisburg-Essen Messreihen im Labor durchgeführt, mit denen sowohl die Ozon- als auch die OH-Radikal-Exposition der Prozesse ermittelt wurden (s. Kap. 4.2). Für beide wurde ein Reaktionsmodell erstellt, welches auf beliebige organische Spurenstoffe für den Fall übertragbar ist, dass die jeweiligen kinetischen Reaktionskonstanten aus der Literatur bekannt sind. Das Modell beschreibt die in der nachfolgenden Abbildung 19 oben gezeigten tatsächlichen Ergebnisse für die Ozonstufe der Pilotanlage relativ gut. Zudem wurde der Nachweis erbracht, dass im Zuge der geringen Ozonkonzentration so gut wie keine Bromatbildung stattfindet (s. Kap. 4.2).

Sämtliche im Rahmen dieses Projektes gemessenen Mikroverunreinigungen sowohl im Zulauf der Versuchsanlage als auch im Ablauf jeder Verfahrensstufe sind in Abbildung 19 Teil 1 und 2 aufgetragen. Die y-Achse hat eine logarithmische Skalierung, was bedeutet, dass zwischen zwei Gitternetzlinien der Faktor 10 bzw. eine Elimination von 90 % liegt. In rot sind die Zulaufkonzentrationen (in allen vier Teilgrafiken identisch) und in blau die Ablaufkonzentrationen der jeweiligen Verfahrensstufen aufgetragen.

Übersichtlicher als in Abbildung 19 ist die tabellarische Auflistung aller Messwerte der Mikroverunreinigungen getrennt nach den Probenahmetagen in Tabelle 30. Die noch nicht durchgebrochenen Parameter sind grün gekennzeichnet und erleichtern damit die Lesbarkeit. Alle im Projekt gemessenen Werte sind darüber hinaus im Anhang 8.2 zu finden.

Aus Abbildung 19 wird sofort deutlich, dass Diclofenac, Naproxen, Carbamazepin und Sotalol trotz der geringen Ozondosis von 2 mg/l ($z_{\text{spez.}} = 0,24 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$) gut transformiert werden. Des Weiteren ist eine hohe Reaktivität von Clarithromycin und Phenazon mit dem gering dosierten Ozon festzustellen. Dies bestätigen auch Jekel und Dott (2013) in ihrem RiSKWa-Leitfaden. Die übrigen der hier untersuchten Parameter werden infolge der geringen Ozondosis nur in einem sehr geringen Ausmaß transformiert, so dass mit ihnen die nachgeschalteten Adsorber (BAK 1 und BAK 2) beaufschlagt werden.

Zunächst ist festzustellen, dass bei BAK 1 (EBCT = 50 min) bis zu Versuchsende (9.386 BB) lediglich 3 von 14 Spurenstoffen durchgebrochen sind. Dies sind das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure, das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol und der Betablocker Metoprolol. Alle anderen Mikroverunreinigungen liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Bei BAK 2 (EBCT = 25 min) sind bis zur Erreichung von 16.125 Bettvolumina erst vier Spurenstoffe durchgebrochen und zwar zusätzlich zu den zuvor genannten Sulfamethoxazol. Von einem derart breiten Rückhaltespektrum dieser Vielzahl an Stoffen in Kombination mit den hohen Filterstandzeiten des BAK 1 (8.232 BV) und des BAK 2 (16.125 BV) ist bislang in der Literatur nicht berichtet worden. Bei der darauf folgenden Probenahme bei 18.176 Bettvolumina, sind zudem Carbamazepin, Diclofenac, Bezafibrat und Oxazepam im BAK 2 durchgebrochen.

Für beide BAK-Adsorber ist festzustellen, dass die Eliminationsleistung für die Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure und Iopamidol (Abbildung 19, Teil 2) relativ rasch abnimmt, wie es von Verfahrensstufen auf Kläranlagen mit granulierter Aktivkohle allgemein bekannt ist. Bei BAK 2 ist Amidotrizoesäure bereits bei der ersten Probenahme nach etwa 3.190 Bettvolumina als erster Spurenstoff durchgebrochen. Bereits nach 7.800 durchgesetzten Bettvolumina kommt es zu einer Desorption, so dass die Ablaufkonzentrationen über der des Zulaufs liegen. Bei BAK 1 erfolgte der Durchbruch von Amidotrizoesäure bei der zweiten Probenahme nach 2.477 Bettvolumina. Bis zur letzten Probe bei 9.386 Bettvolumina wird Amidotrizoesäure zumindest noch teilweise eliminiert.

Benzotriazol wurde im BAK 1 nach 8.232 BV das erste Mal im Ablauf nachgewiesen, wohingegen im BAK 2 der Durchbruch bereits nach 5.275 BV stattfand. Ferner wurde der Betablocker Metoprolol in beiden Abläufen nachgewiesen. Dies geschah bei BAK 1 nach 8.232 BV sowie bei BAK 2 nach 9.023 BV. Aufgrund der Konzentrationsanstiege bei Sulfamethoxazol im Ablauf des BAK 2 nach 14.025 BV liegt auch hier ein Durchbruchstrend vor, während BAK 1 noch einen vollständigen Rückhalt zeigt.

Vergleicht man die Ergebnisse für das Filtrat von BAK 2 mit denen für GAK 3, der ohne vorgeschaltete Ozonung jedoch mit gleichen Prozessparametern betrieben wurde, dann wird die unterschiedliche Rückhalteleistung sehr deutlich. Beispielhaft seien die Ergebnisse für das Antibiotikum Clarithromycin genannt. Obwohl die Ozonung mit den hier gewählten Prozessparametern diesen Stoff nur in geringem Umfang transformiert, schafft sie für die nachgeschaltete BAK 2 so gute Arbeitsbedingungen, dass dieser Spurenstoff darin wesentlich besser und länger eliminiert wird als in GAK 3. Die gleiche Aussage gilt auch für Sulfamethoxazol. Eine höhere mikrobiologische Aktivität der Aktivkohle in BAK 1 und BAK 2 gegenüber GAK 3 konnte mit Hilfe von Spülwasseruntersuchungen nachgewiesen werden (s. Kap. 4.5).

Im Referenzfilter GAK 3 (EBCT = 25 min) wurde nur für den Parameter Terbutryn bis zu Versuchsende (18.552 BV) kein Durchbruch festgestellt. Für alle anderen Mikroverunreinigungen wurden mit steigender Filterstandzeit steigende Ablaufkonzentrationen gemessen. Die Amidotrizoesäure war immer, d.h. bereits bei der ersten Probenahme, im Ablauf des GAK 3 nachweisbar, jedoch wurde erst nach knapp 10.000 BV eine Konzentrationserhöhung im Filterablauf (Desorption) festgestellt. Diclofenac brach bereits nach 7.489 BV durch. Benzotriazol und Sulfamethoxazol wurden nach 8.659 BV im Ablauf gemessen. Das Antiepileptikum Carbamazepin, der Betablocker Metoprolol und das Schmerzmittel Naproxen wurden nach einer Filterstandzeit von 10.137 BV nachgewiesen, sowie der Lipidsenker Bezafibrat bei 11.764 BV. Nach 13.861 BV wurden die ersten Konzentrationen von Clarithromycin, Oxazepam sowie Phenazon im Ablauf des GAK 3 gemessen. Lediglich der Betablocker Sotalol wurde erst bei der vorletzten Probe nachgewiesen bei einer Filterstandzeit von 16.234 BV. Nahrstedt et al. (2016) gelangten zu ähnlichen Ergebnissen für die Stoffe Benzotriazol, Bezafibrat, Bisoprolol, Naproxen sowie Oxazepam.

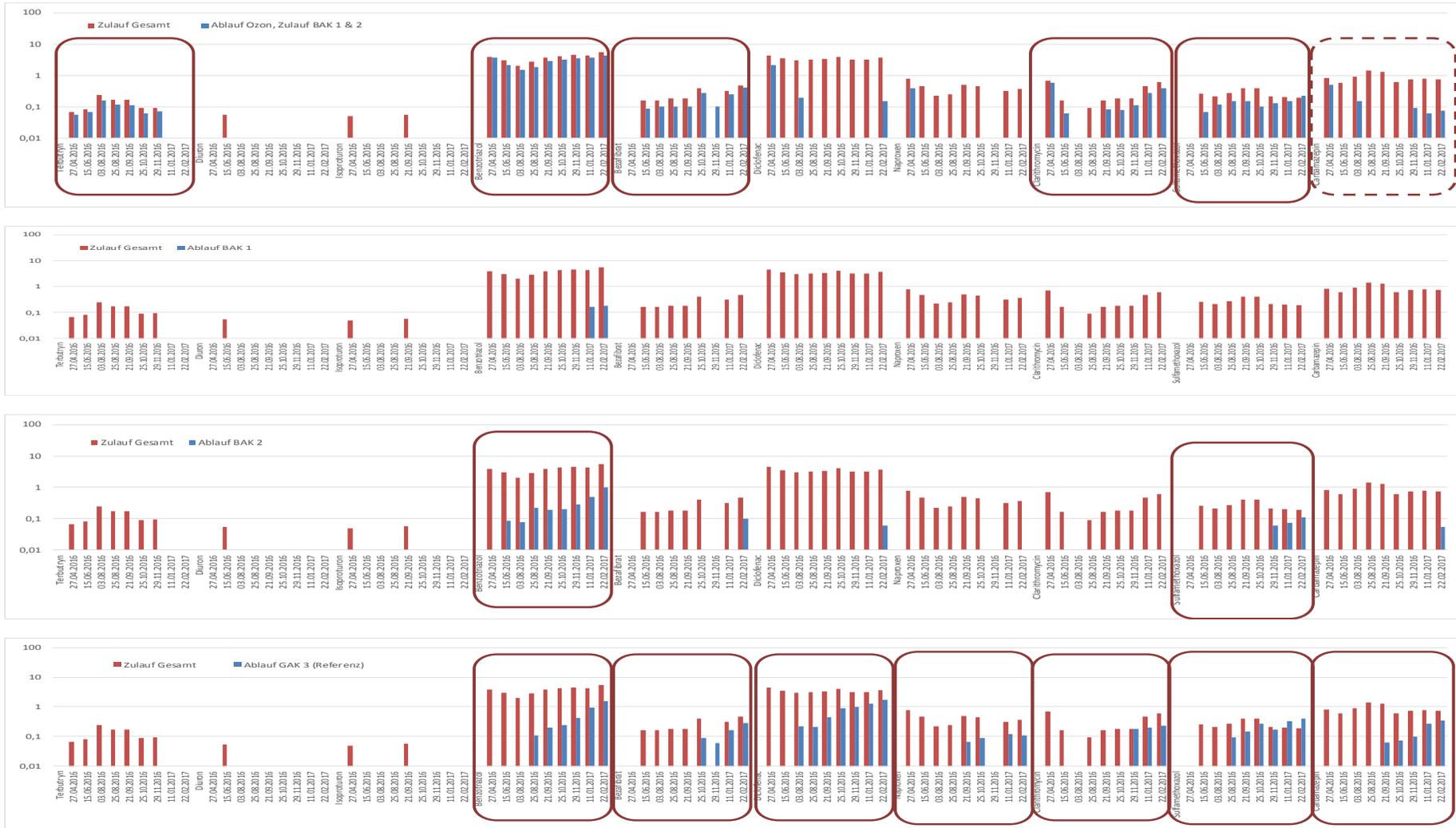
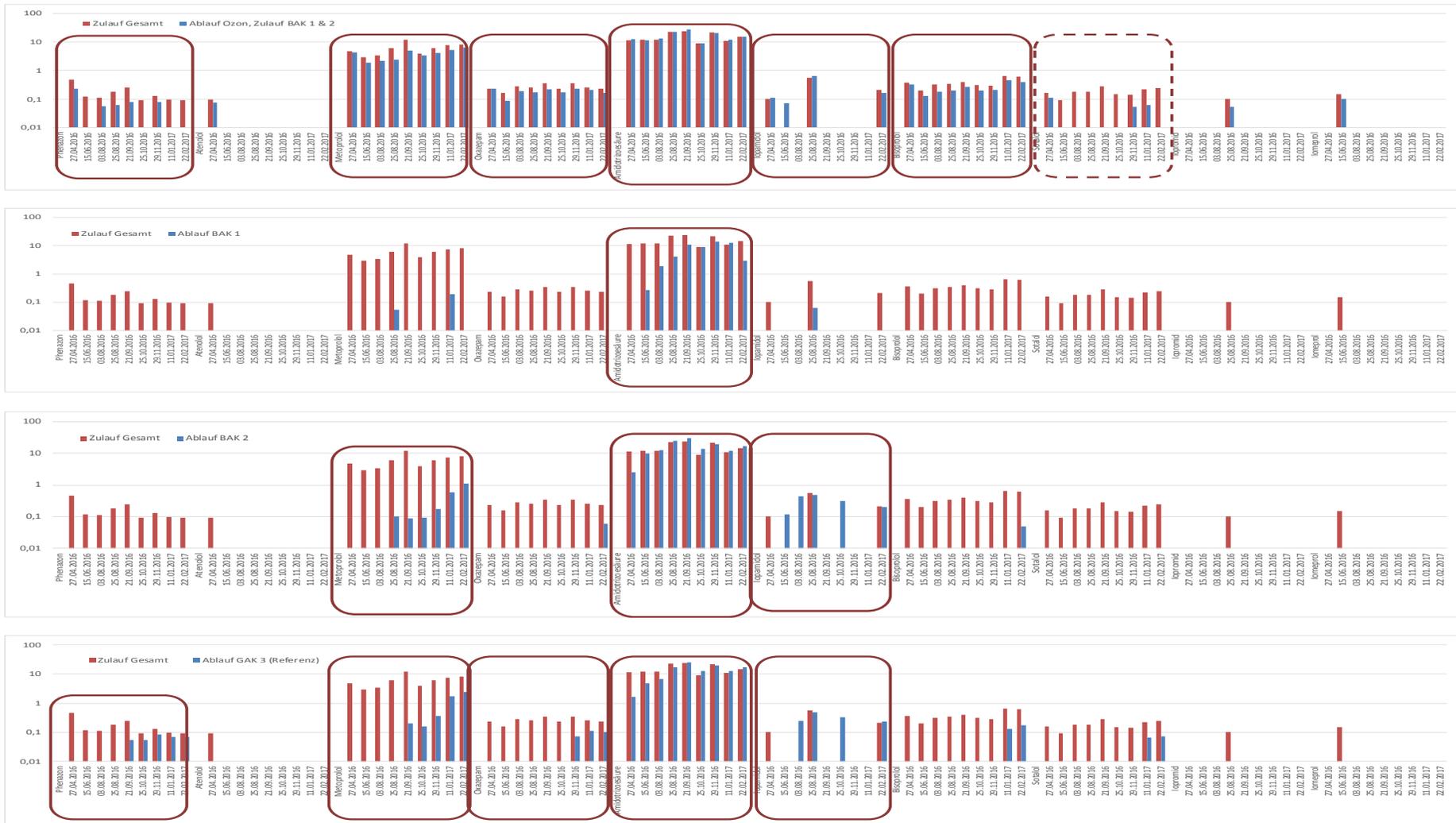


Abbildung 19: Mit logarithmisch skaliert Y-Achse: In rot die Spurenstoff-Zulaufkonzentrationen in µg/l zur Pilotanlage (in allen Diagrammen identisch) und in blau die Ablaufkonzentrationen der jeweiligen Verfahrensstufe
oben: Ozonung; 2. v. oben: BAK 1 mit EBCT = 50 min; 3. v. oben: BAK 2 mit EBCT = 25 min; unten: GAK 3 mit EBCT = 25 min



Fortsetzung Abbildung 19: Mit logarithmisch skalierte Y-Achse: In rot die Spurenstoff-Zulaufkonzentrationen in $\mu\text{g/l}$ zur Pilotanlage (in allen Diagrammen identisch) und in blau die Ablauffkonzentrationen der jeweiligen Verfahrensstufe
 oben: Ozonung; 2. v. oben: BAK 1 mit EBCT = 50 min; 3. v. oben: BAK 2 mit EBCT = 25 min; unten: GAK 3 mit EBCT = 25 min

Tabelle 30: Zu- und Ablaufkonzentrationen der gemessenen Mikroverunreinigungen der einzelnen Versuchsanlagenstufen

Parameter - Datum	Einheit	BG	Zulauf Pilotanlage	Ablauf Ozon (Zulauf BAK 1 u. 2)	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2	Ablauf GAK 3
Amidotrizoensäure							
27.04.2016	µg/l	0,05	11,50	12,60	0,05	2,60	1,60
15.06.2016	µg/l	0,05	12,10	11,30	0,27	9,80	4,80
03.08.2016	µg/l	0,05	12,00	13,00	1,90	13,00	6,70
25.08.2016	µg/l	0,05	23,00	23,00	4,10	25,00	17,00
21.09.2016	µg/l	0,05	24,00	28,00	11,00	30,00	25,00
25.10.2016	µg/l	0,05	9,00	9,00	9,00	14,00	13,00
29.11.2016	µg/l	0,05	22,00	21,00	14,00	20,00	20,00
11.01.2017	µg/l	0,05	11,00	12,00	13,00	12,00	13,00
22.02.2017	µg/l	0,05	15,00	15,00	3,00	17,00	17,00
Benzotriazol							
27.04.2016	µg/l	0,05	3,90	3,80	0,05	0,05	0,05
15.06.2016	µg/l	0,05	3,00	2,10	0,05	0,08	0,05
03.08.2016	µg/l	0,05	2,00	1,50	0,05	0,08	0,05
25.08.2016	µg/l	0,05	2,80	1,80	0,05	0,22	0,11
21.09.2016	µg/l	0,05	3,80	2,90	0,05	0,19	0,20
25.10.2016	µg/l	0,05	4,20	3,20	0,05	0,20	0,24
29.11.2016	µg/l	0,05	4,60	3,60	0,05	0,29	0,43
11.01.2017	µg/l	0,05	4,30	3,70	0,16	0,49	0,97
22.02.2017	µg/l	0,05	5,50	4,30	0,18	0,98	1,60
Carbamazepin							
27.04.2016	µg/l	0,05	0,83	0,49	0,05	0,05	0,05
15.06.2016	µg/l	0,05	0,59	0,05	0,05	0,05	0,05
03.08.2016	µg/l	0,05	0,90	0,15	0,05	0,05	0,05
25.08.2016	µg/l	0,05	1,40	0,05	0,05	0,05	0,05
21.09.2016	µg/l	0,05	1,30	0,05	0,05	0,05	0,06
25.10.2016	µg/l	0,05	0,61	0,05	0,05	0,05	0,07
29.11.2016	µg/l	0,05	0,73	0,09	0,05	0,05	0,10
11.01.2017	µg/l	0,05	0,79	0,06	0,05	0,05	0,27
22.02.2017	µg/l	0,05	0,75	0,08	0,05	0,06	0,35
Diclofenac							
27.04.2016	µg/l	0,05	4,40	2,10	0,05	0,05	0,05
15.06.2016	µg/l	0,05	3,50	0,05	0,05	0,05	0,05
03.08.2016	µg/l	0,05	3,00	0,19	0,05	0,05	0,22
25.08.2016	µg/l	0,05	3,20	0,05	0,05	0,05	0,21
21.09.2016	µg/l	0,05	3,40	0,05	0,05	0,05	0,44
25.10.2016	µg/l	0,05	4,00	0,05	0,05	0,05	0,90
29.11.2016	µg/l	0,05	3,20	0,05	0,05	0,05	1,00
11.01.2017	µg/l	0,05	3,20	0,05	0,05	0,05	1,30
22.02.2017	µg/l	0,05	3,70	0,15	0,05	0,06	1,70
Metoprolol							
27.04.2016	µg/l	0,05	4,70	4,30	0,05	0,05	0,05
15.06.2016	µg/l	0,05	2,90	1,90	0,05	0,05	0,05
03.08.2016	µg/l	0,05	3,40	2,20	0,05	0,05	0,05
25.08.2016	µg/l	0,05	6,20	2,40	0,05	0,10	0,05
21.09.2016	µg/l	0,05	12,00	4,90	0,05	0,09	0,20
25.10.2016	µg/l	0,05	4,00	3,40	0,05	0,09	0,16
29.11.2016	µg/l	0,05	6,20	4,20	0,05	0,17	0,36
11.01.2017	µg/l	0,05	7,60	5,20	0,19	0,59	1,70
22.02.2017	µg/l	0,05	8,30	6,30	0,05	1,10	2,40
Sulfamethoxazol							
27.04.2016	µg/l	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
15.06.2016	µg/l	0,05	0,26	0,07	0,05	0,05	0,05
03.08.2016	µg/l	0,05	0,21	0,12	0,05	0,05	0,05
25.08.2016	µg/l	0,05	0,27	0,15	0,05	0,05	0,09
21.09.2016	µg/l	0,05	0,40	0,15	0,05	0,05	0,15
25.10.2016	µg/l	0,05	0,40	0,10	0,05	0,05	0,27
29.11.2016	µg/l	0,05	0,21	0,13	0,05	0,06	0,17
11.01.2017	µg/l	0,05	0,20	0,15	0,05	0,08	0,33
22.02.2017	µg/l	0,05	0,19	0,22	0,05	0,11	0,40
Bezafibrat							
27.04.2016	µg/l	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
15.06.2016	µg/l	0,05	0,16	0,09	0,05	0,05	0,05
03.08.2016	µg/l	0,05	0,16	0,10	0,05	0,05	0,05
25.08.2016	µg/l	0,05	0,18	0,10	0,05	0,05	0,05
21.09.2016	µg/l	0,05	0,18	0,10	0,05	0,05	0,05
25.10.2016	µg/l	0,05	0,40	0,27	0,05	0,05	0,09
29.11.2016	µg/l	0,05	0,05	0,10	0,05	0,05	0,06
11.01.2017	µg/l	0,05	0,32	0,25	0,05	0,05	0,16
22.02.2017	µg/l	0,05	0,48	0,41	0,05	0,10	0,29

Nachfolgend werden die Eliminationsleistungen der Verfahrensstufen bezüglich einzelner Spurenstoffe näher beleuchtet. Dabei ist jeweils nur die Elimination in der 4. Reinigungsstufe betrachtet und nicht der Abbau in der biologischen Reinigungsstufe. Der biologische Abbau im Belebungsbecken erzielt bei den Mikroverunreinigungen einen zusätzlichen Beitrag mit stoffspezifischen Eliminationsleistungen und ihrer Schwankungsbreite. In der nachfolgenden Tabelle 31 werden der biologische Abbau der 14 betrachteten Mikroverunreinigungen sowie die benötigte Restelimination der vierten Reinigungsstufe betrachtet. Für Carbamazepin beispielsweise liegt die biologische Elimination bei weniger als 25 %. Dies würde eine „Restelimination“ von mindestens 75 % für die vierte Reinigungsstufe erfordern, die Prozesskombinationen Ozon + BAK und auch der Referenzadsorber GAK 3 erreichen eine Elimination von jeweils über 90 % für diesen Stoff.

Tabelle 31: Biologische Elimination im Belebungsbecken sowie benötigte Restelimination durch vierte Reinigungsstufe (LUBW, 2014; Götz et al., 2015)

Mikroverunreinigungen	Belebung [%]	4. Reinigungsstufe [%]
Amidotrizoesäure	< 25	75
Benzotriazol	25 - 75	75 - 25
Carbamazepin	< 25	75
Diclofenac	25 - 75	75 - 25
Metoprolol	25 - 75	75 - 25
Sulfamethoxazol	25 - 75	75 - 25
Bezafibrat	25 - 75	75 - 25
Bisoprolol	-	-
Clarithromycin	< 25	75
Naproxen	-	-
Oxazepam	-	-
Phenazon	-	-
Sotalol	< 25	75
Terbutryn	< 25	75

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen den zeitlichen Verlauf der Eliminationsleistung der Verfahrenvarianten im Kontext einer Mindestmarge für die Elimination von 80 %. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Datenreihen der insgesamt erfassten 14 Mikroverunreinigungen auf jeweils zwei Diagramme verteilt, wobei das Zweite stets die Parameter der hier gewählten 6 Leitsubstanzen enthält.

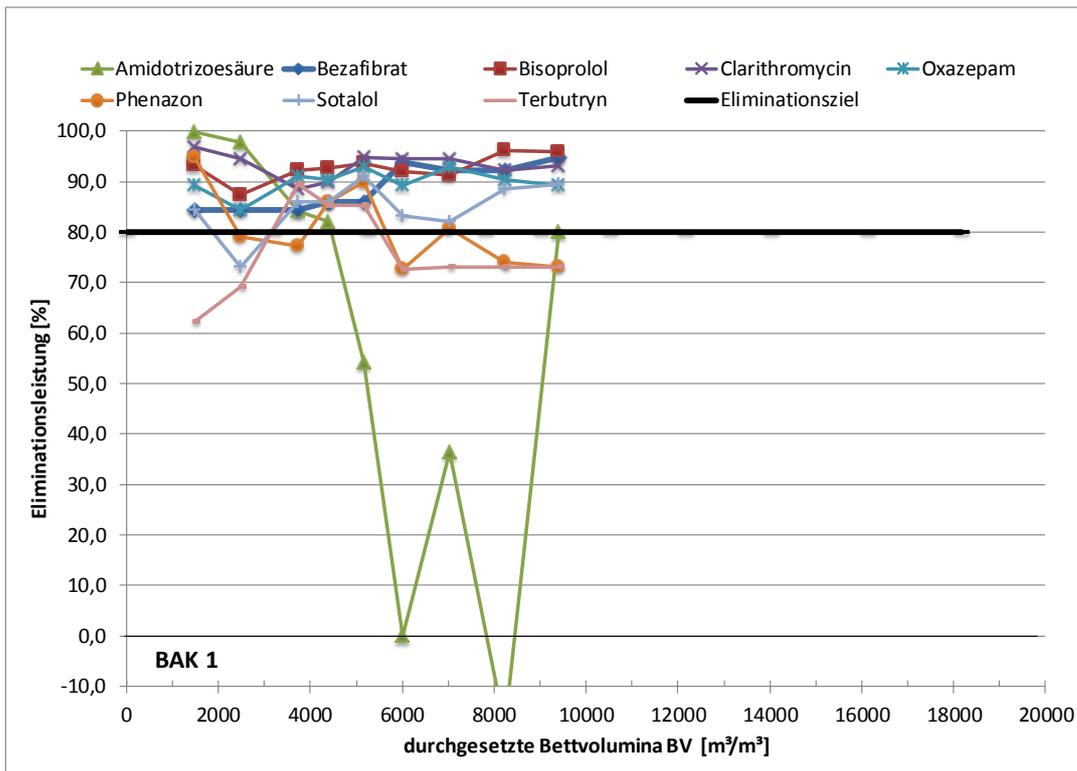


Abbildung 20: Eliminationsleistung des BAK 1 bezogen auf acht der vierzehn Mikroverunreinigungen und ihren spezifischen Durchsatz (BV)

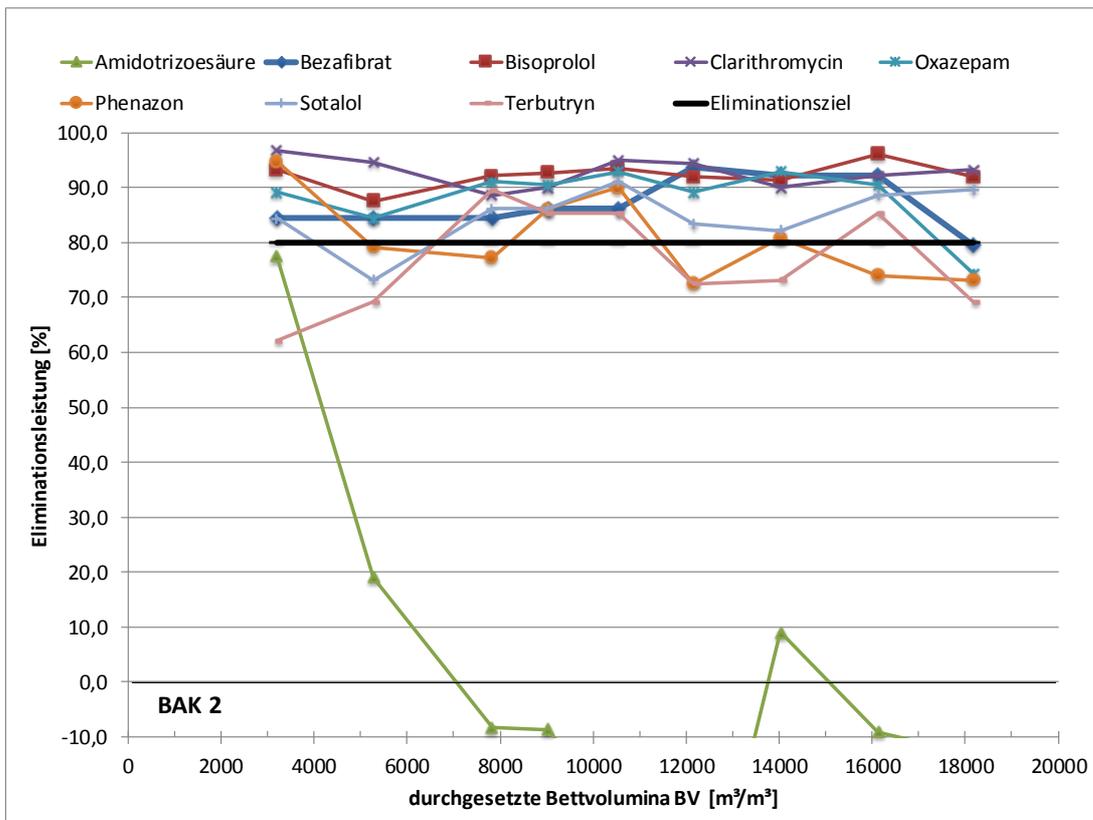


Abbildung 21: Eliminationsleistung des BAK 2 bezogen auf acht der vierzehn Mikroverunreinigungen und ihren spezifischen Durchsatz (BV)

Abbildung 22: Eliminationsleistung des GAK 3 bezogen auf acht der vierzehn Mikroverunreinigungen und ihren spezifischen Durchsatz (BV)

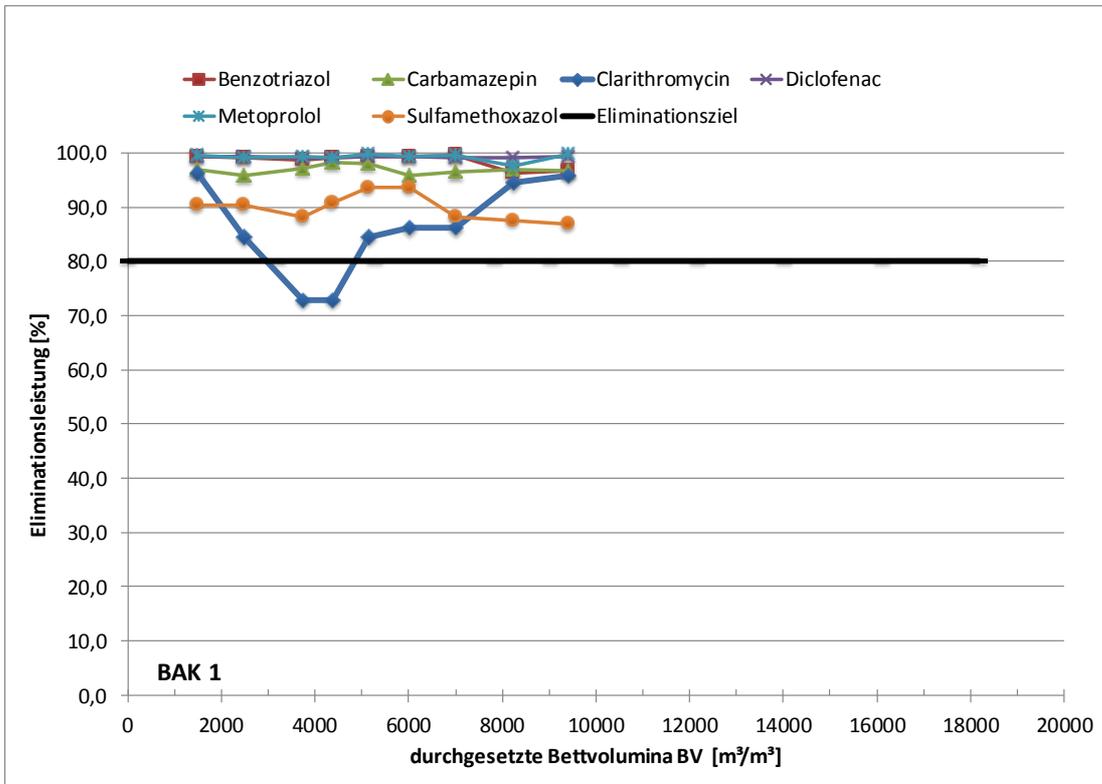


Abbildung 23: Eliminationsleistung des BAK 1 bezogen auf die sechs Leitparameter der vierzehn Mikroverunreinigungen und ihren spezifischen Durchsatz (BV)

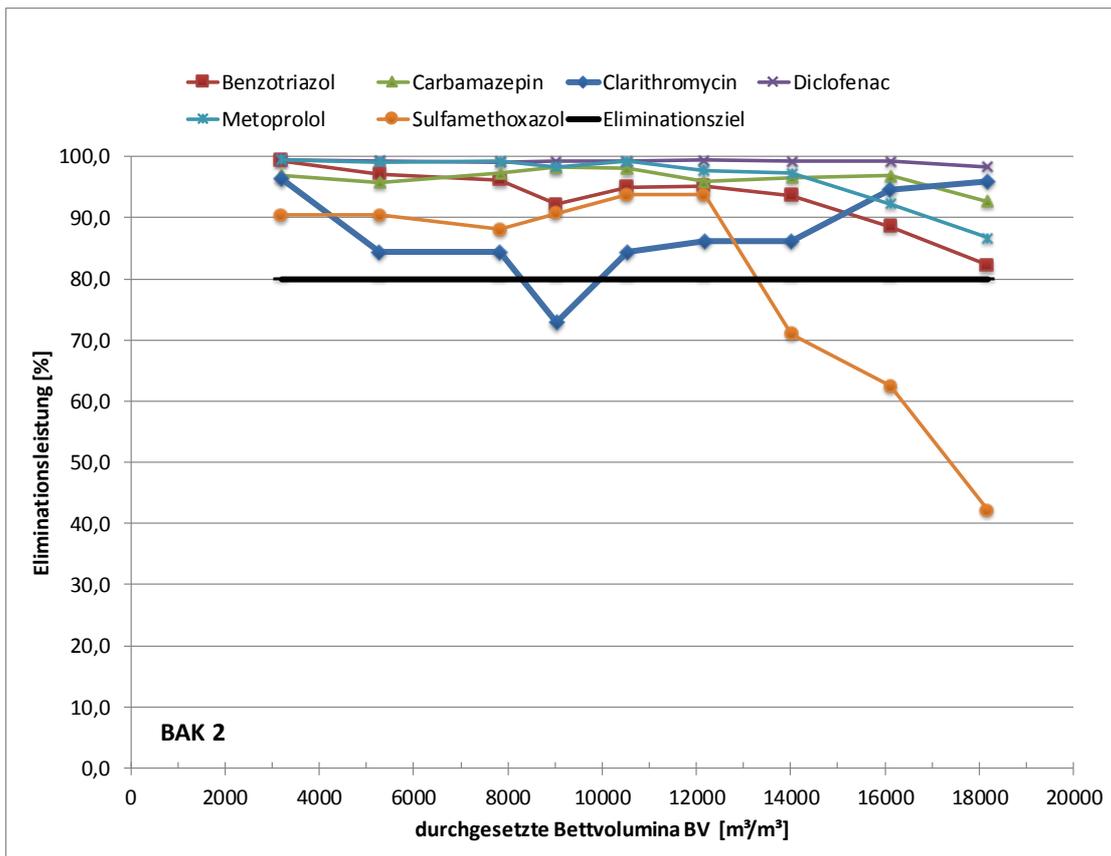


Abbildung 24: Eliminationsleistung des BAK 2 bezogen auf die sechs Leitparameter der vierzehn Mikroverunreinigungen und ihren spezifischen Durchsatz (BV)

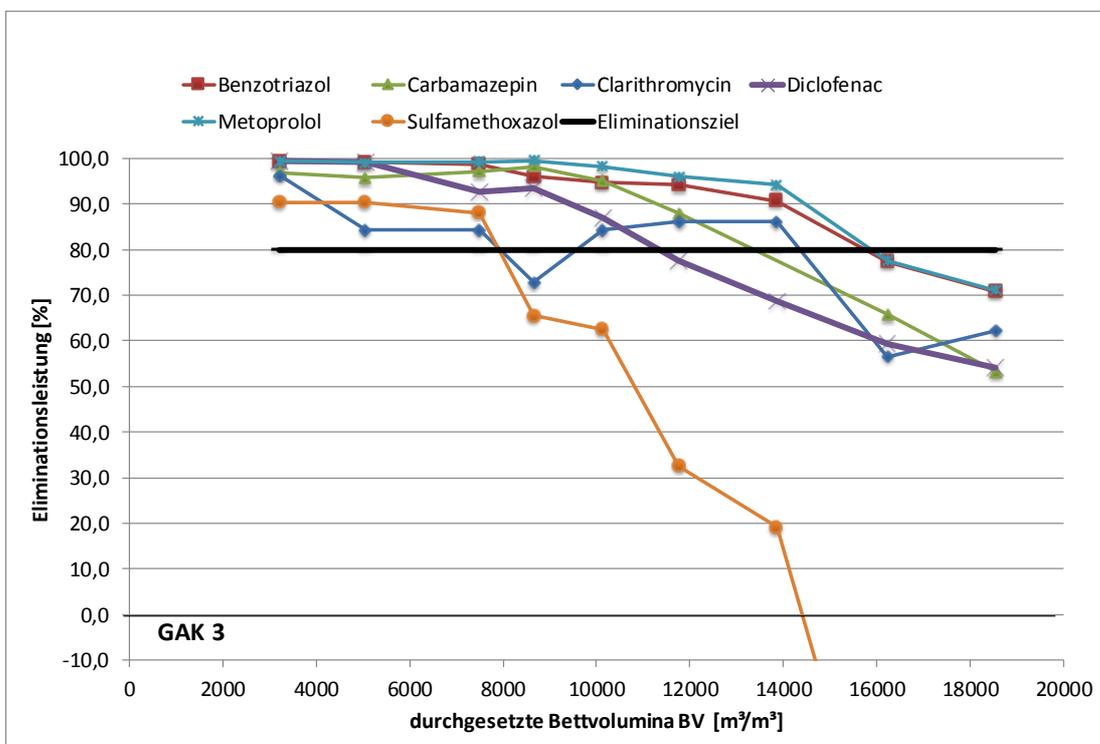


Abbildung 25: Eliminationsleistung des GAK 3 bezogen auf die sechs Leitparameter der vierzehn Mikroverunreinigungen und ihren spezifischen Durchsatz (BV)

Die Mikroverunreinigungen Benzotriazol, Bezafibrat, Bisoprolol, Carbamazepin, Diclofenac, Clarithromycin (in den Filtraten von BAK 1 und BAK 2) nicht nachweisbar, Metoprolol, Naproxen, Oxazepam, Phenazon, Sulfamethoxazol, Sotalol sowie Terbutryn sind Eliminationen in BAK 1 und BAK 2 oberhalb von 80 % erreicht worden. Die Ausreißer sind als Messungenauigkeiten zu bewerten. Der Referenzfilter zeigt mit zunehmender Filterstandzeit einen abnehmenden Trend gegenüber dem Rückhalt der Mikroverunreinigungen. Am Ende der Versuchsdauer und einem durchgesetzten Bettvolumen von 18.551 BV wird eine Elimination oberhalb von 80 % für keinen der untersuchten Mikroverunreinigungen mehr nachgewiesen. Ferner ist für das Antibiotikum Sulfamethoxazol das Auftreten eines Desorptionseffekts nach ca. 14.000 BV zu erkennen.

Die Eliminationsleistung der vorgeschalteten Ozonung ist bei einer Dosierung von 2 mg Ozon/l als annähernd konstant anzunehmen. Durch schwankende Zulaufkonzentrationen des DOC, CSB, Ammonium und auch AFS sowie einer fehlerhaften Ozonerzeugung/-dosierung können Schwankungen der mittleren Eliminationsleistung auftreten, wie der Abbildung 26 anhand der spezifischen Ozondosis ($z_{\text{spez.}}$) zu entnehmen ist.

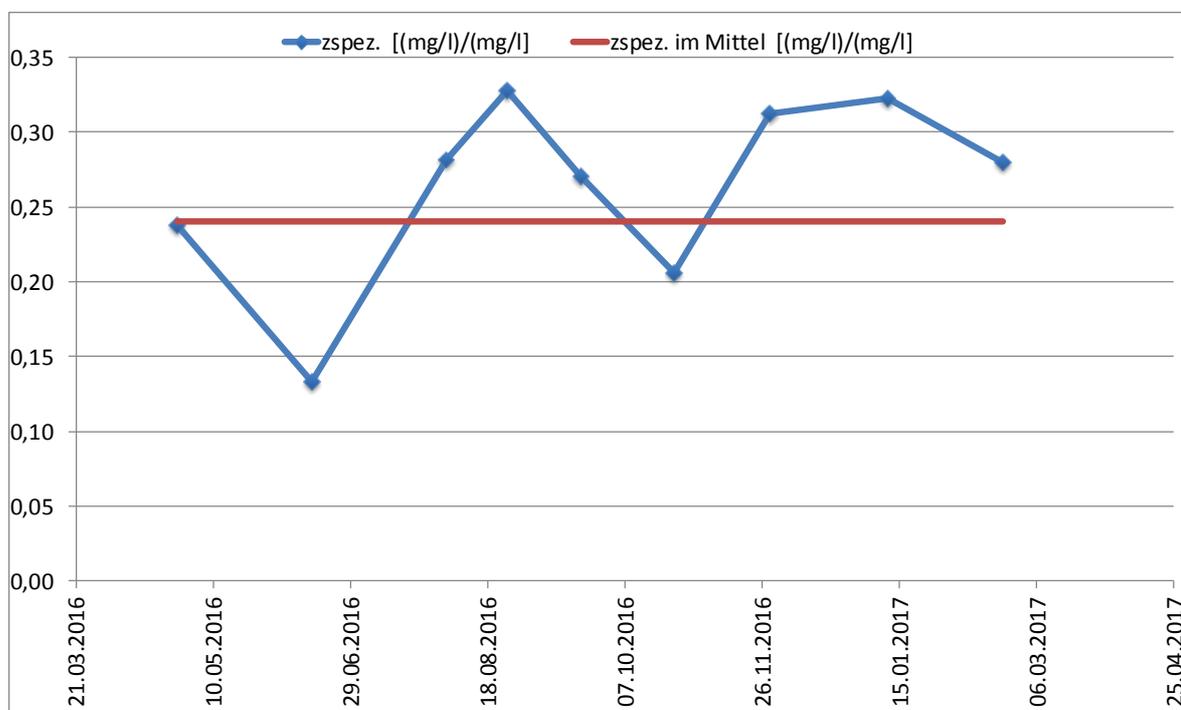


Abbildung 26: Spezifische Ozondosis im Verlauf des Betrachtungszeitraumes und mittlere spezifische Ozondosis (0,24 mg O₃/mg DOC)

Da die Ozonung im Zusammenwirken mit den nachgeschalteten BAK-Filtern steht, ist eine Gesamtbetrachtung beider Stufen vorzunehmen. Wird die Eliminationsleistung der Ozonung betrachtet, so ist eine mittlere Jahreselimination von gut 50 % ein gutes Ergebnis für einen Wert von $z_{\text{spez.}} = 0,24$ mg O₃/mg DOC. Aufgrund der hohen Transformation vieler Stoffe durch die Ozonung werden die BAK-Filter geringer belastet und erlangen dadurch höhere Standzeiten. Es ist zu erkennen, dass diese Vor-Transformation einen positiven Einfluss auf das Leistungsvermögen der nachgeschalteten Aktivkohlefilter hat:

Der BAK 1 mit einer Leerbettkontaktzeit von 50 min erlangt nach 9.386 BV eine mittlere Elimination von 89 % bezogen auf den Zulauf der Pilotanlage bzw. Ozonung. Dahingegen gelang dem BAK 2 mit 25 min Kontaktzeit eine minimal geringe Elimination von 82 % bei 18.176 durchgesetzten Bettvolumina. Der GAK 3, welcher direkt mit dem Ablauf der Flockungsfiltration beschickt wurde, eliminierte die 14 Parameter im Mittel um 71,2 % während 18.551 BV durchgesetzt wurden.

In Tabelle 32 ist eine Zusammenstellung ausgewählter Eliminationsanlagen für Mikroverunreinigungen mit ihren Verfahren sowie erreichter Eliminationsleistung gegenüber ausgewählten Mikroverunreinigungen dargestellt. Da die sechs möglichen Leitparameter Benzotriazol, Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac, Metoprolol sowie Sulfamethoxazol überwiegend auf allen Anlagen in für die Auswertung ausreichender Konzentration vorkommen, werden diese im Folgenden näher betrachtet. Die Beurteilung der Kombination von Ozon mit nachgeschalteten granulierten Aktivkohlefiltern wird auf das Erreichen der Eliminationsleistung dieser sechs Stoffe bezogen. Ferner wird die Reaktivität der einzelnen Stoffe mit Ozon und GAK dargestellt. Lediglich ein Vergleich zwischen den auch in Detmold bei reiner Ozonung erhaltenen Versuchsergebnisse (Austermann-Haun et al., 2014) und den aktuell gewonnenen Ergebnissen ist für alle 14 nachgewiesenen Stoffe möglich. Die Ergebnisse für Amidotrizoesäure werden in diesem Zusammenhang vorab vorgestellt, da sie als Beispiel für organische Verbindungen dienen sollen, die sehr schlecht adsorbierbar sind.

Amidotrizoesäure

Die Amidotrizoesäure wird sowohl mit Ozon als auch mit Aktivkohle als schwer zu eliminierend eingestuft. In Abbildung 27 ist zu erkennen, dass Amidotrizoesäure durch das oxidative Verfahren nicht eliminiert wird, sondern ein Konzentrationsanstieg stattfindet. Mit einer Ozondosis von 2 mg/l und 15 min Aufenthaltszeit wird eine mittlere negative Elimination von 5 % erreicht. Grünebaum et al. (2011) erhielten auf der Kläranlage Bad Sassendorf negative Eliminationsleistungen von bis zu 7 % bei einer Dosierung von 2 mg O₃/l. Austermann-Haun et al. (2014) erlangten bei der Erhöhung der Ozondosis auf 7,5 mg/l eine Reduzierung der Amidotrizoesäure von 44 %. Die ARGE Spurenstoffe NRW TP 6 (2014) stellte bei der Erhöhung der Ozondosis auf 7 mg/l und einer Aufenthaltszeit von 20 min eine mittlere Elimination von 30 % fest. Es ist erkennbar, dass aus einer Steigerung der Ozondosis eine Erhöhung der Elimination der Amidotrizoesäure resultiert. Aus den erlangten Erkenntnissen lässt sich schlussfolgern, dass Amidotrizoesäure besser adsorbiert als oxidiert wird. Der Referenzfilter GAK 3 weist eine Elimination von 27 % gegenüber dem Röntgenkontrastmittel bei 18.551 durchgesetzten Bettvolumina und 25 min Leerbettkontaktzeit auf. Ähnliche Ergebnisse erhalten Alt et al. (2014) auf dem Verbandsklärwerk „Obere Lutter“ und Nahrstedt et al. (2016) auf der Kläranlage Gütersloh-Putzhagen. Alt et al. (2014) beobachteten eine Reduzierung von 22 % bei 75 min Leerbettkontaktzeit sowie 12.300 BV. Auf der Kläranlage Gütersloh-Putzhagen wurde eine Elimination < 50 % bei 12.668 BV und 30 min Kontaktzeit festgestellt. Die erste messbare Konzentration im Ablauf eines Filters wurde nach 7.831 BV im BAK 2 (EBCT = 25 min) festgestellt. Nach dieser ersten Messung stieg die Ablaufkonzentration stetig an. Daraus resultiert für den BAK 2 eine leicht negativ bilanzierte Elimination gegenüber Amidotrizoesäure. Im BAK 1 (EBCT = 50 min) wurde das Röntgenkontrastmittel erst nach

8.232 BV nachgewiesen. Am Ende des Versuchszeitraums wurde eine mittlere Eliminationsleistung des BAK 1 von 57 % erreicht. Diese hohe Elimination in Kombination von 9.386 durchgesetzten Bettvolumina wurde weder bei Alt et al. (2014) noch bei Nahrstedt et al. (2016) beschrieben. So ist ein positiver Einfluss der geringen Vorozonung und langen Kontaktzeit im BAK 1 von 50 min zu erkennen. Bei der Amidotrizoesäure ist ein langer Rückhalt relevanter, als die vollständige Elimination.

In der folgenden Abbildung 27 ist die Eliminationsleistung der Amidotrizoesäure durch die einzelnen Versuchsverfahren vorgeschaltete Ozonung mit BAK 1 und BAK 2 sowie des Referenzfilters GAK 3 im Verlauf des Versuchszeitraums zu erkennen. Ferner wird das durchgesetzte Bettvolumen betrachtet.

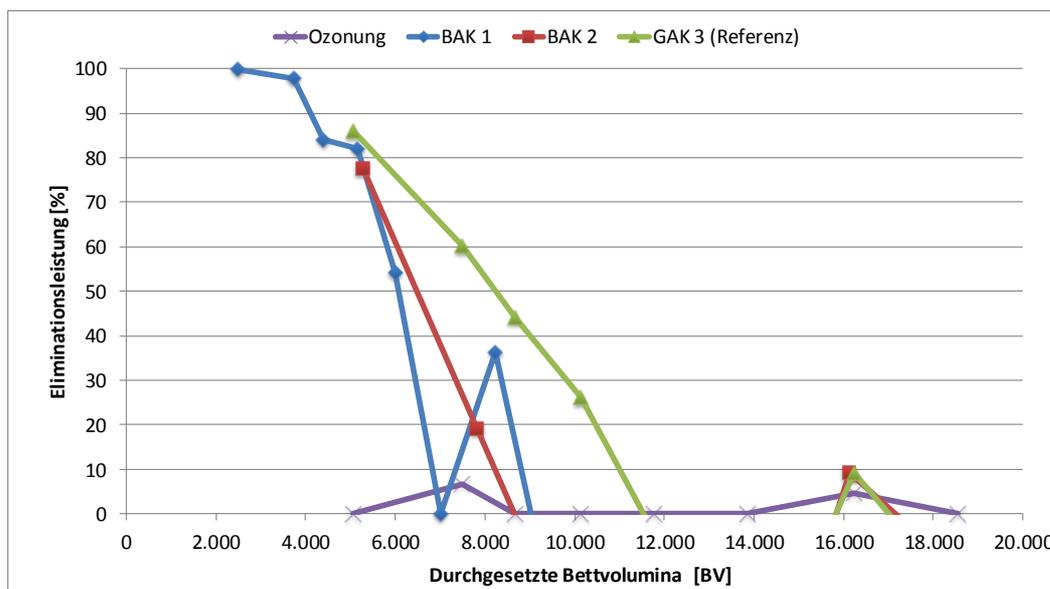


Abbildung 27: Elimination von Amidotrizoesäure durch die Ozonung bei 2 mg O_3/l , $z_{spez.} = 0,24$ mg O_3/mg DOC und den nachgeschalteten BAK-Filtern 1 und 2 sowie dem Referenzfilter GAK in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumina

Anhand der Abbildung 27 ist die Rückhaltedauer der einzelnen Adsorptionsstufen sowie der Eliminationsanteil der vorgeschalteten Ozonung bei einer mittleren spezifischen Dosierung von 0,24 mg Ozon/mg DOC zu erkennen. Amidotrizoesäure wird durch den Referenzfilter GAK 3 mit 11.764 BV am längsten eliminiert. Die Kombination von Ozon mit dem BAK 1 und 2 schaffen das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure lediglich 8.232 BV bzw. 7.821 BV zurückzuhalten. Diese Ergebnisse stützen die Vermutung von Jekel und Dott (2013), dass Amidotrizoesäure besser adsorbiert wird. Ferner ist zu erkennen, dass die geringe Ozondosis (2 mg Ozon/l) keinen ausschlaggebenden Einfluss auf die Elimination der Amidotrizoesäure besitzt.

In Abbildung 28 sind die Durchbruchkurven der Filter BAK 1 + 2 sowie des GAK 3 für das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure aufgetragen. Zusätzlich sind vergleichbare normierte Ablaufkonzentrationen von Aktivkohlefiltern großtechnischer Anlagen auf den Kläranlagen Obere Lutter, Gütersloh-Putzhagen, Bad Oeynhausen und Harsewinkel aufgetragen (Alt et al., 2014; Nahrstedt et al., 2015 und 2016). Anders als bei den

Kläranlagen Obere Lutter, Gütersloh-Putzhagen sowie Bad Oeynhausen ergab sich in Detmold ein parabelförmiger Verlauf der Durchbruchskurve. Die Durchbruchskurven haben zudem einen deutlich flacheren Verlauf als bei den Vergleichsanlagen. Dieser Verlauf deutet auf höhere Filterstandzeiten gegenüber dem Röntgenkontrastmittel, auch für den GAK 3, der ohne eine Vorbehandlung durch Ozon betrieben wird. Dieses Ergebnis kann eventuell durch die in Detmold vergleichsweise hohen Konzentrationen von Amidotrizoesäure hervorgerufen werden, wie bereits im Vorprojekt festgestellt wurde (Austermann-Haun et al, 2014). Außer im BAK 1 kommt es in allen Anlagen zu einer Desorption von Amidotrizoesäure. Abschließend lässt sich festhalten, dass Amidotrizoesäure nicht als Leitparameter geeignet ist, da eine ausreichende Elimination nach dem aktuellen Stand der Forschung unwirtschaftlich ist. Das Röntgenkontrastmittel kann lediglich als Charakterisierungsmerkmal der Funktionsweise eines GAK-Filters fungieren.

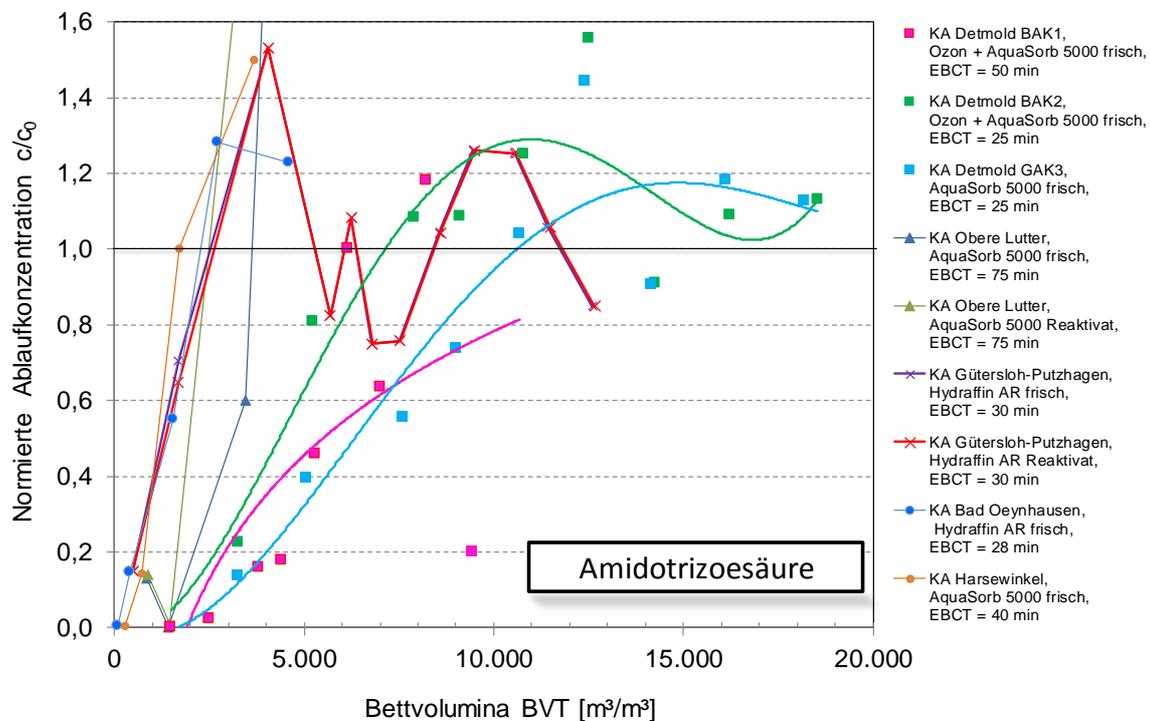


Abbildung 28: Vergleich der Abhängigkeit normierter Ablaufkonzentrationen c/c_0 für Amidotrizoesäure von den durchgesetzten Bettvolumina der großtechnischen GAK-Adsorber auf den kommunalen Kläranlagen Obere Lutter, Gütersloh-Putzhagen, Bad Oeynhausen und Harsewinkel mit den hier pilotierten GAK und BAK auf der Kläranlage Detmold

Benzotriazol

Ein weiterer, im Ablauf gemessener Parameter, also durchgebrochener Parameter, ist Benzotriazol. Im Vergleich zu Amidotrizoesäure wird Benzotriazol laut Jekel und Dott (2013) als mittelmäßig oxidierbar eingestuft. Abegglen et al. (2009) klassifizieren dessen kinetischen Konstanten zur mittelschnellen Reaktion auf dem Ozonpfad und zur schnellen Reaktion auf dem OH-Radikalpfad. Die mittlere Elimination durch die vorhandene Ozonung beträgt 22 % (s. Abbildung 29) und bestätigt damit Aussagen aus der Literatur.

Die ARGE Spurenstoffe NRW TP 6 (2014) erreicht bei einer höheren Aufenthaltszeit von 20 min lediglich eine Reduzierung von Benzotriazol von 20 %. Grünebaum et al. (2011) erhielten bei 2 mg O₃/l eine mittlere Elimination von 26-37 %. Fleiner et al. (2015) erreichten dagegen eine 90 %ige Elimination von Benzotriazol auf der ARA Neugut bei einer Ozondosis von 2 bis 3 mg/l. Diese gute Eliminationsleistung erreichte ebenfalls die ARGE Spurenstoffe NRW TP 6 (2014) bei 5 mg O₃/l auf der Kläranlage Duisburg-Vierlinden, wohingegen Grünebaum et al. (2011) lediglich eine Elimination von 74 % erhielten bei der Dosierung von 5 mg O₃/l. Austermann-Haun et al. (2014) erlangten eine Reduzierung von 88 % mit 7,5 mg O₃/l. Eine geringfügigere Eliminationsleistung von 80 % erhielt die ARGE Spurenstoffe NRW TP 6 (2014) bei einer Dosierung von 7 mg O₃/l. Die von Jekel und Dott (2013) beschriebene mittelmäßige Elimination durch die Ozonung wird hier bestätigt. Die Höhe der Eliminationsleistung steht in direktem Zusammenhang mit der Höhe der Ozondosis.

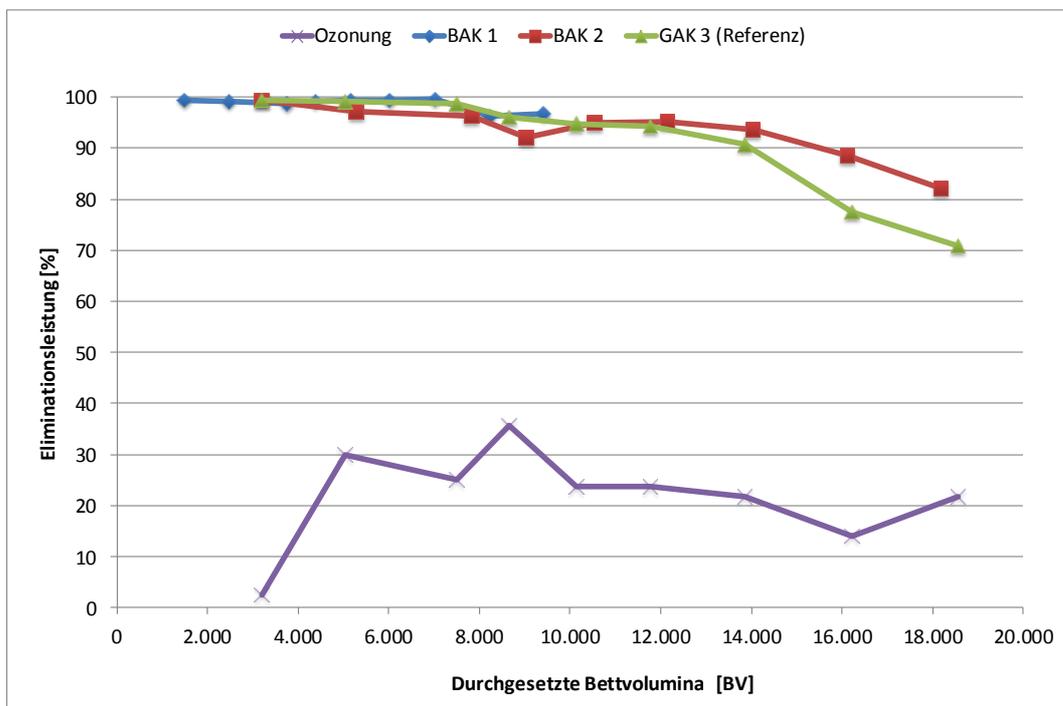


Abbildung 29: Elimination von Benzotriazol durch die Ozonung bei 2 mg O₃/l, $Z_{spez.} = 0,24$ mg O₃/mg DOC und den nachgeschalteten BAK-Filtern 1 und 2 sowie dem Referenzfilter GAK 3 in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumina

Ferner sagen Jekel und Dott (2013) Benzotriazol eine gute Adsorbierbarkeit an Aktivkohle nach. Diese Eigenschaft wird in Abbildung 29 bestätigt. Benzotriazol ist in allen Filtern durchgebrochen, allerdings erzielen die Filter weiterhin hohe Eliminationsleistungen mit einer mittleren Elimination von knapp 99 % für BAK 1, 93 % für BAK 2 und 91 % für den Referenzfilter GAK 3. Im BAK 1 wurde die erste nachweisbare Konzentration während der vorletzten Probe nach 8.232 BV im Ablauf gemessen. Daraus resultiert eine mittlere Elimination von knapp 99 % für diesen Filter. Trotz des früheren Vorkommens des Benzotriazol im Filtrat von BAK 2 nach 5.275 BV wird lediglich eine mittlere Ablaufkonzentration von 0,28 µg/l im Versuchszeitraum gemessen. Der GAK 3 setzt 8.659 Bettvolumen durch, bevor dieser durchbricht. Die Zulaufkonzentration des GAK 3

von 3,58 µg/l wird im Mittel auf 0,59 µg/l reduziert. Alle drei Filter bestätigen die von Jekel und Dott (2013) beschriebene gute Adsorbierbarkeit. Alt et al. (2014), Nahrstedt et al. (2016 und 2015) sowie das BMLFUW (2015) erreichen ähnlich gute Eliminationsraten von 80 bis 95 %.

In Abbildung 30 sind wieder die im Rahmen dieses Projektes gewonnenen Ergebnisse bezüglich normierter Ablaufkonzentrationen mit denen großtechnischer Anlagen (Obere Lutter, Gütersloh-Putzhagen, Bad Oeynhausen und Harsewinkel) verglichen. Der Referenzfilter GAK 3 mit EBCT von 25 Minuten zeigt ein besseres Verhalten als bei der KA Obere Lutter (EBCT = 75 min) trotz wesentlich geringerer EBCT und gleicher Aktivkohle. Es wird ferner deutlich, dass die Kombination von Ozon und BAK in der Regel zu einen langsameren Anstieg der normierten Ablaufkonzentrationen führt als in den meisten großtechnischen Anlagen mit ausschließlicher Aktivkohleadsorption. Lediglich bei der Kläranlage Bad Oeynhausen steigen die Ablaufkonzentrationen langsamer an. Aus der Grafik ist abzulesen, dass die Eliminationsleistung von 80 %, also $c/c_0 = 0,2$ für BAK 2 bei etwa 20.000 Bettvolumina erreicht sein wird und bei BAK 1 erst deutlich später.

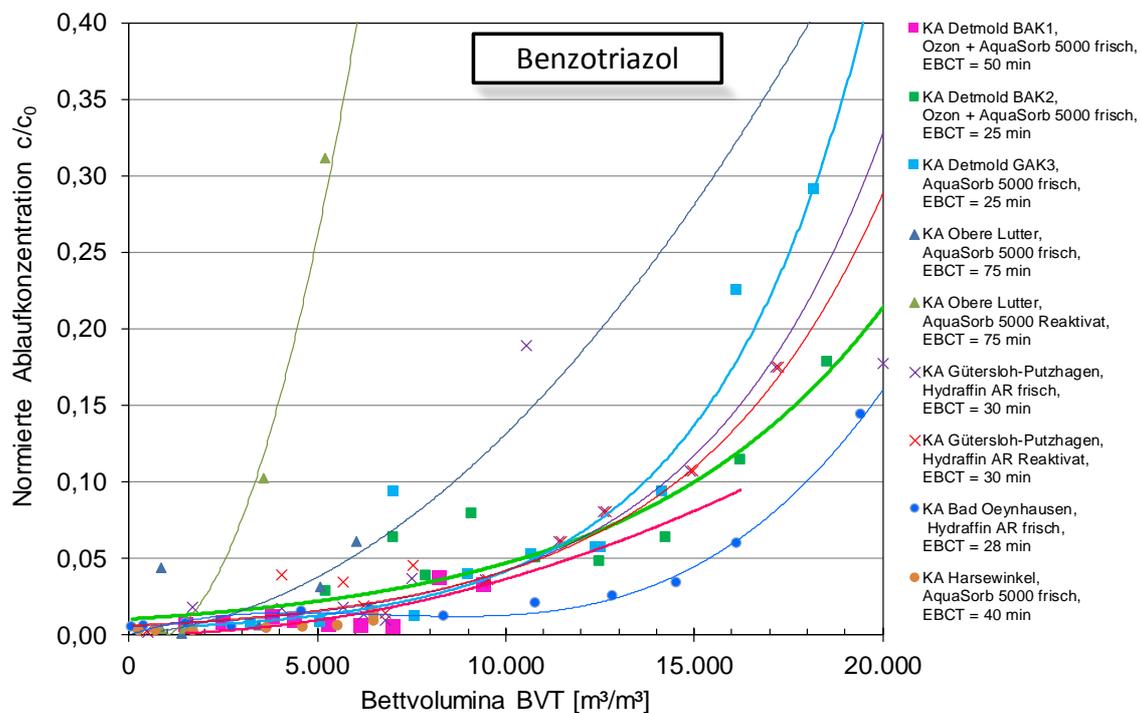


Abbildung 30: Vergleich der Abhängigkeit normierter Ablaufkonzentrationen c/c_0 für Benzotriazol von den durchgesetzten Bettvolumina der großtechnischen GAK-Adsorber auf den kommunalen Kläranlagen Obere Lutter, Gütersloh-Putzhagen, Bad Oeynhausen und Harsewinkel mit den hier pilotierten GAK und BAK auf der Kläranlage Detmold

Carbamazepin

Carbamazepin reagiert sowohl mit Ozon als auch mit Aktivkohle besonders gut. Abegglen et al. (2009) klassifizieren beide kinetischen Konstanten (Ozonpfad und OH-Radikalpfad)

als schnell. Die mittlere Eliminationsleistung bei Carbamazepin beträgt 87 % bei 2 mg O₃/l und einem z_{spez.} von 0,24 mg O₃/mg DOC. Grünebaum et al. (2011) erreichten eine mittlere Elimination von knapp 87 % bei der gleichen Ozonmenge, also identische Ergebnisse. Fleiner et al. (2015) konnten Eliminationsleistungen von 95 % bei 2 bis 3 mg O₃/l feststellen. 90 % Elimination wurde auf der Kläranlage in Wien erreicht (BMLFUW, 2015). Auf der Kläranlage Duisburg-Vierlinden betrug die Eliminationsleistung lediglich 30 % bei 2 mg O₃/l und einer Aufenthaltszeit von 30 min (ARGE Spurenstoffe NRW TP 6, 2014). Auffällig ist, dass mit steigender Aufenthaltszeit eine geringere Elimination bei niedrigen Ozondosen stattfindet (s. Tabelle 32). Austermann-Haun et al. (2014) stellten keine signifikante Erhöhung der Eliminationsleistung bei einer Anhebung der Ozondosis auf 10 mg/l fest.

Durch den guten Abbau des Antiepileptikums bei bereits geringen Ozondosen (s. Abbildung 31) wird die Adsorptionsstufe mit geringeren Konzentrationen beaufschlagt. Daraus resultiert, dass Carbamazepin bei BAK 1 auch nach über 9.000 BV noch nicht durchgebrochen ist und ein Durchbruch bei BAK 2 erst bei 18.000 BV erstmals gemessen wurde. Die Eliminationsleistung des Referenzfilters GAK 3 geht ab 8.000 Bettvolumina drastisch zurück und weist nach über 18.500 BV eine Eliminationsleistung von nur noch 53 % auf. Hier wird der positive Effekt durch die Vorbehandlung mit Ozon besonders deutlich.

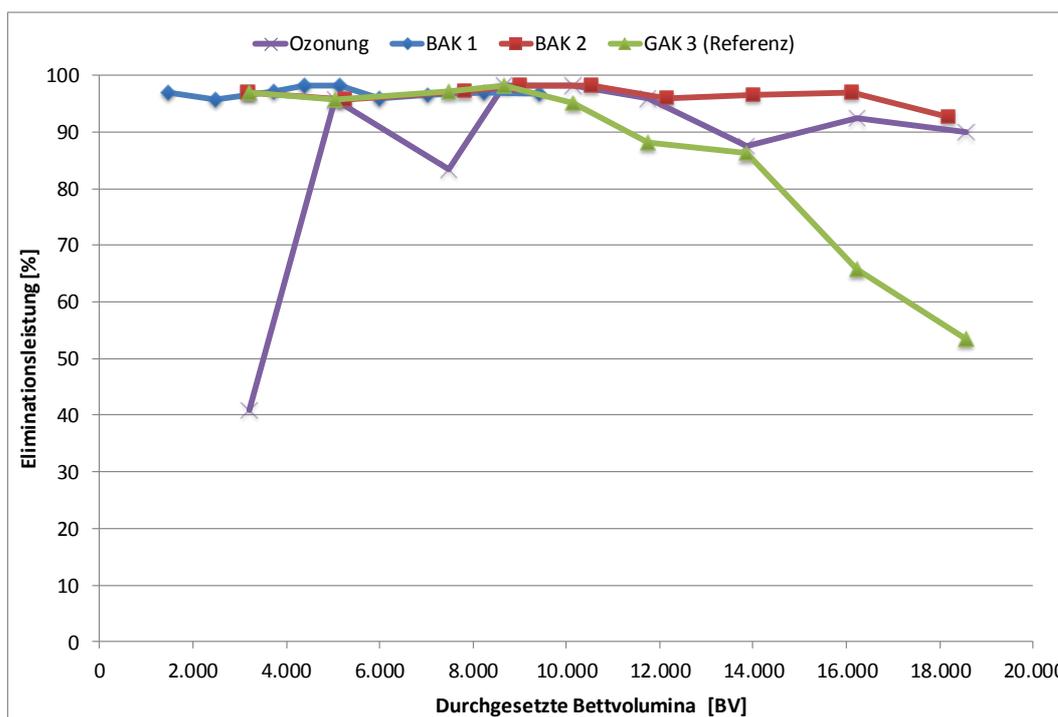


Abbildung 31: Elimination von Carbamazepin durch die Ozonung bei 2 mg O₃/l, z_{spez.} = 0,24 mg O₃/mg DOC und den nachgeschalteten BAK-Filtern 1 und 2 sowie dem Referenzfilter GAK 3 in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumina

GAK 3 erzielte eine Reduzierung im Mittel von 86 % bei einem Bettvolumen von 18.552 BV. Bornemann et al. (2015) sowie Nahrstedt et al. (2016) stellten bei vergleichbaren Kontaktzeiten zu der des GAK 3 (EBCT = 25 min) Eliminationsraten um die 80 % fest. Alt

et al. (2014) berichteten von einer mittleren Elimination von 90 % nach 75 min Kontaktzeit. So ist eine Abhängigkeit der Kontaktzeit von der Eliminationsleistung zu erkennen. Dies wird durch die Erkenntnisse von Nahrstedt et al. (2015) auf der Kläranlage Harsewinkel verdeutlicht. Bei einer EBCT = 40 min wurden 95 % des im Zulauf vorkommenden Carbamazepin eliminiert, wohingegen lediglich 62 % bei einer EBCT von 20 min eliminiert wurden.

Clarithromycin

Clarithromycin war im Zulauf der Pilotanlage nur mit vergleichsweise geringen Konzentrationen nachweisbar, in etwa vergleichbar mit Sulfamethoxazol. Abegglen et al. (2009) stufen die kinetischen Konstanten von Clarithromycin zur schnellen Reaktion auf dem Ozonpfad und zur schnellen Reaktion auf dem OH-Radikalpfad. Es wurde bei der Ozonung im Mittel zu 46 % transformiert. Zudem ist Clarithromycin gut adsorbierbar und wurde daher in den Filtraten von BAK 1 und BAK 2 während der gesamten Laufzeit nicht nachgewiesen. Die mittleren Eliminationen für die Verfahrenskombination mit Ozon wurde aufgrund des Ansatzes der Konzentrationen in den Filtraten mit halber Nachweisgrenze nur mit 88 % identisch für BAK 1 und BAK 2 berechnet. GAK 3 erzielte nur 68 %.

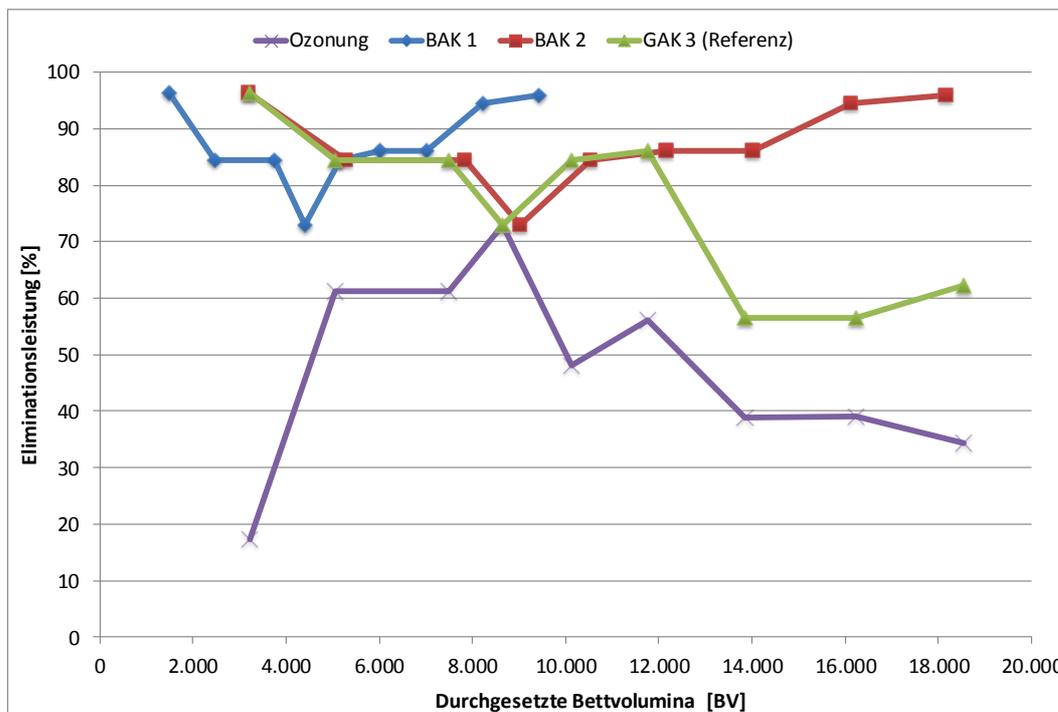


Abbildung 32: Elimination von Clarithromycin durch die Ozonung bei 2 mg O₃/l, z_{spez.} = 0,24 mg O₃/mg DOC und den nachgeschalteten BAK-Filtern 1 und 2 sowie dem Referenzfilter GAK 3 in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumina

Diclofenac

Neben Carbamazepin wird Diclofenac bereits durch geringe Ozonkonzentrationen sehr gut eliminiert (Grünebaum et al., 2011). Abegglen et al. (2009) stufen auch hier beide kinetischen Konstanten in die Klasse der schnellen Reaktionen ein, was auch die Daten in Abbildung 33 bestätigen. Eine mittlere Elimination von Diclofenac allein durch Ozon beträgt 93 %. Grünebaum et al. (2011) sowie Fleiner et al. (2015) kommen zu diesen

hohen Eliminationsleistungen bei geringen Ozondosen mit Reduzierungen > 90 %. Ferner berichten Fleiner et al. (2015), dass die Elimination von Diclofenac bei 99 % liegt mit einer Ozondosis von 2 bis 3 mg/l.

Die Reduzierung des Diclofenac nach der Voroxidation durch Ozon liegt bei 99 % sowohl für den BAK 1 als auch für BAK 2. Während des gesamten betrachteten Versuchszeitraums war nur ein einziger Durchbruch der Filter zu erkennen, und zwar bei BAK 2 bei der letzten Probenahme nach 18.176 Bettvolumina. Aufgrund der hohen Zulaufkonzentration zum GAK 3 von 3,5 µg/l ist ein erster Durchbruch des Diclofenac nach 7.489 BV festzustellen; dessen ungeachtet lag die mittlere Eliminationsleistung bei 81 %.

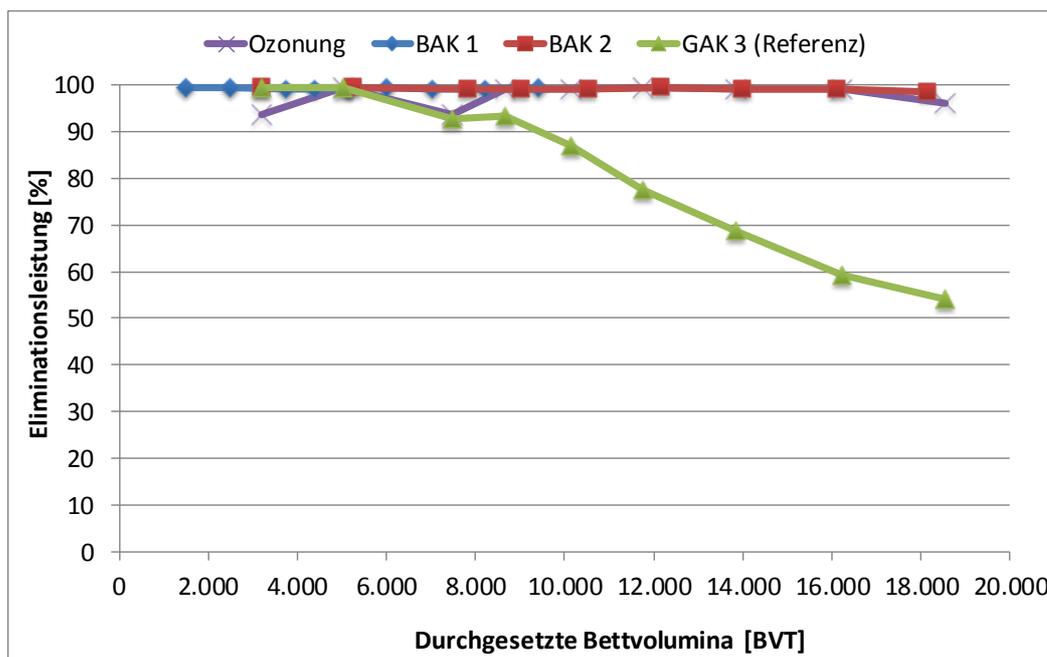


Abbildung 33: Elimination von Diclofenac durch die Ozonung bei 2 mg O₃/l, z_{spez.} = 0,24 mg O₃/mg DOC und den nachgeschalteten BAK-Filtern 1 und 2 sowie dem Referenzfilter GAK 3 in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumina

Bornemann et al. (2015) stellen eine Eliminationsleistung gegenüber Diclofenac von 75 % fest bei einer Filterstandzeit von 21.069 BV. Nahrstedt et al. (2015) beschreiben die gleiche Abhängigkeit der Adsorptionseigenschaft des Diclofenac, welche bei Carbamazepin bereits festgestellt wurde.

Metoprolol

Der Betablocker Metoprolol ist ähnlich vom Verhalten gegenüber Ozon wie Benzotriazol zu bewerten. Er wird bevorzugt adsorbiert und nicht oxidiert. Dies bestätigt die mittlere Elimination durch die Ozonung des Metoprolol von 34 %. Die schlechte Reaktivität bei geringen Ozondosen wird in Abbildung 34 deutlich. Grünebaum et al. (2011) sowie Austermann-Haun et al. (2014) stellten bei der Steigerung der Ozondosis auf 5 mg/l bzw. 7,5 mg/l einen Anstieg der Eliminationsleistung von ca. 35 % auf über 90 % fest. Fleiner et al. (2015) beobachteten auf der ARA Neugut eine gute Reaktivität des Metoprolol bei geringen Ozondosen von 2 - 3 mg/l. Sie erzielten eine Eliminationsleistung um 95 %.

Festzuhalten bleibt, dass mit Erhöhung der Ozondosis eine gute Elimination des Metoprolol erreicht werden kann.

Die Vorozonung des Abwassers hat positive Auswirkungen auf das Adsorptionsverhalten von Metoprolol. Beim BAK 1 wurde ein erster Durchbruch bei 4.388 BV nachgewiesen. Der gemessene Wert war exakt die Bestimmungsgrenze. Danach lag die Ablaufkonzentration wieder unter der Bestimmungsgrenze. Ein richtiger Durchbruch wurde nach 8.232 Bettvolumina festgestellt. Bei der darauf folgenden Probenahme bei 9.386 Bettvolumina lag die Ablaufkonzentration wieder unter der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l. Bei BAK 2 mit der Hälfte der EBCT wurde ein erster Durchbruch bei 9.023 BV festgestellt. Im Ablauf des Referenzfilters GAK 3 wird eine erste Metoprolol-Konzentration, d.h. ein Durchbruch, nach 10.137 BV gemessen. Die Elimination liegt nach den Durchbrüchen aber jeweils weiterhin relativ hoch, so dass die Eliminationsleistung im Mittel 99 % für BAK 1 und 97 % für BAK 2 beträgt. Beim Referenzfilter GAK 3 beträgt die mittlere Elimination über den Versuchszeitraum betrachtet 93 %.

Alt et al. (2014) sowie Bornemann et al. (2015) bestätigen die guten Eliminationsleistungen von > 90 % der GAK-Filter. Die gewonnenen Ergebnisse sowie die Ergebnisse aus der Literatur beschreiben eine gute Adsorbierbarkeit des Metoprolol. Die Eliminationsleistung des GAK 3 beträgt etwas mehr als 70 % zum Ende des Versuchszeitraums bei 18.550 Bettvolumina. Nach Angaben von Nahrstedt (2017) ist dieser Wert für GAK-Filter bezüglich Metoprolol plausibel und wird immer wieder bei Versuchen festgestellt.

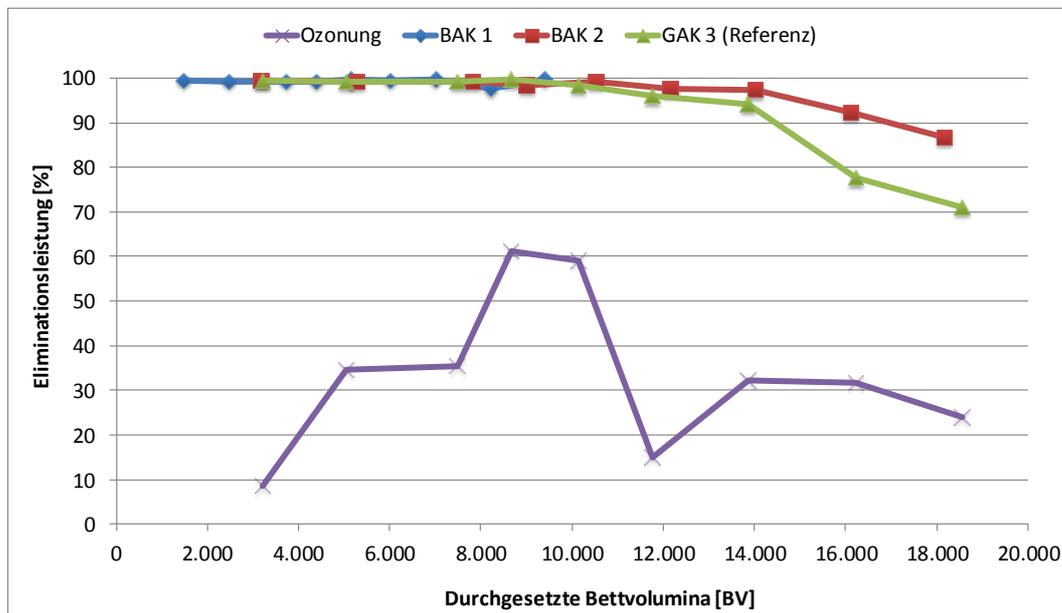


Abbildung 34: Elimination von Metoprolol durch die Ozonung bei 2 mg O₃/l, z_{spez.} = 0,24 mg O₃/mg DOC und den nachgeschalteten BAK-Filtern 1 und 2 sowie dem Referenzfilter GAK 3 in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumina

In Abbildung 35 sind wieder die Versuchsergebnisse auf der Kläranlage Detmold mit denen anderer Kläranlagen verglichen. Der Referenzfilter GAK 3 zeigt ein sehr ähnliches Durchbruchverhalten wie in Bad Oeynhausens mit einer nahezu identischen EBCT. Bei

Metoprolol wird der positive Effekt der Vorbehandlung mit Ozon besonders deutlich. Die Durchbruchkurven sind sowohl bei BAK 1 als auch bei BAK 2 wesentlich flacher als bei allen anderen Anlagen und lassen eine deutlich längere Filterstandzeit erwarten.

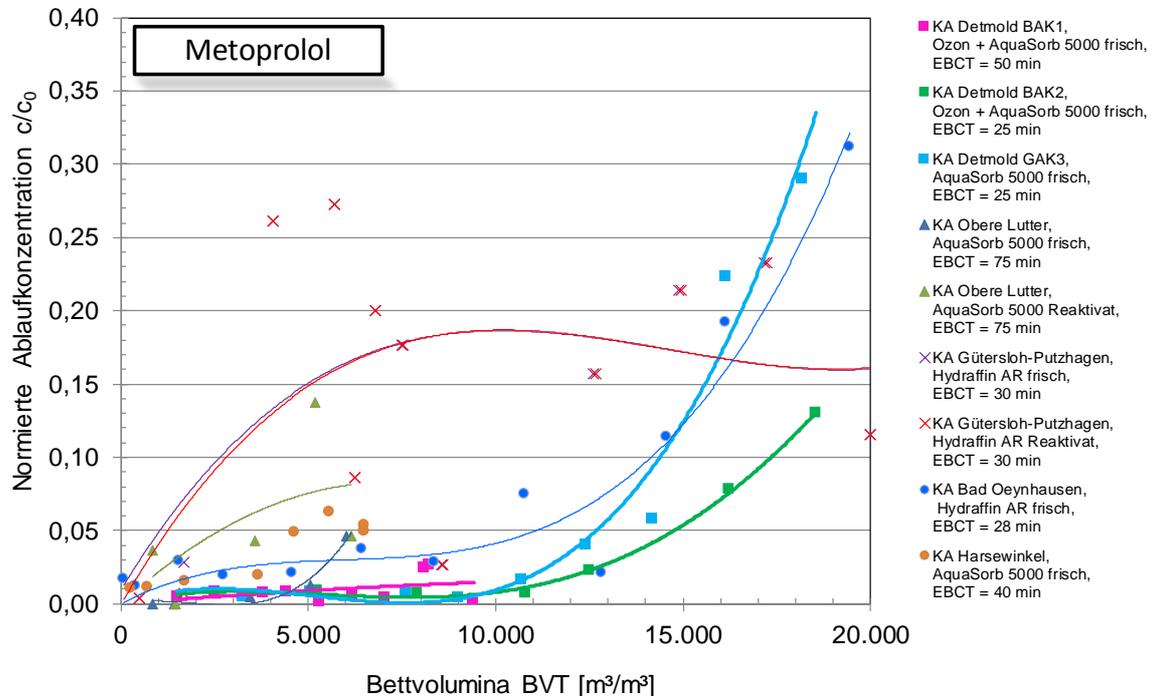


Abbildung 35: Vergleich der Abhängigkeit normierter Ablaufkonzentrationen c/c_0 für Metoprolol von den durchgesetzten Bettvolumina der Großtechnischen GAK-Adsorber auf den kommunalen Kläranlagen Obere Lutter, Gütersloh-Putzhagen, Bad Oeynhausen und Harsewinkel mit den hier pilotierten GAK und BAK auf der Kläranlage Detmold

Sulfamethoxazol

Für das Antibiotikum Sulfamethoxazol wird seine gute Reaktivität mit Ozon bereits bei geringen Ozondosen bestätigt. Durch die Ozonung wurde eine mittlere Eliminationsleistung von 43 % erzielt. Grünebaum et al. (2011) sowie die ARGE Spurenstoffe NRW TP 6 (2014) beschreiben eine Steigerung der Eliminationsleistung bei gleichzeitiger Erhöhung der Ozondosis auf über 90 %. Austermann-Haun et al. (2014) stellten lediglich eine Elimination von 60 % bei einer Ozondosis von 7,5 mg/l fest. Abegglen et al. (2009) klassifizieren beide kinetischen Konstanten (Ozon- und OH-Radikalreaktion) in die Klasse der schnellen Reaktionen ein.

Die Vorbehandlung lässt auf eine Verbesserung der von Jekel und Dott (2013) als mittel bis schlecht beschriebene Adsorptionseigenschaft schließen. Die mittlere Eliminationsleistung beträgt bei BAK 1 (EBCT = 50 min) 90 % und BAK 2 (EBCT = 25 min) 79 %; demgegenüber beträgt sie bei dem Referenzfilter GAK 3 (EBCT = 25 min) nur 23 %. Die Vorozonung hat hier deutlich positive Effekte. Bei der vorletzten Probe ist der Chromatographieeffekt mit einer Konzentrationsüberhöhung im Filtrat bzw. negativer

Elimination für den Referenzfilter GAK 3 vorhanden (s. Tabelle 30). Bei BAK 2 zeichnet sich ein steiler Abfall der Eliminationsleistung bis auf 40 % bei dem letzten Probenahmetermin ab, was insgesamt eine im Vergleich schlechte Adsorbierbarkeit des Sulfamethoxazol unterstreicht. Dies geht jedoch auch einher mit einer geringeren Eliminationsleistung durch die Ozonung. Dieses unlogische Ergebnis kann seine Ursache in einer nachgelassenen Ozonzugabe oder erhöhten Feststoffgehalten im Zulauf der Versuchsanlage infolge einer defekten Fällmittelpumpe haben.

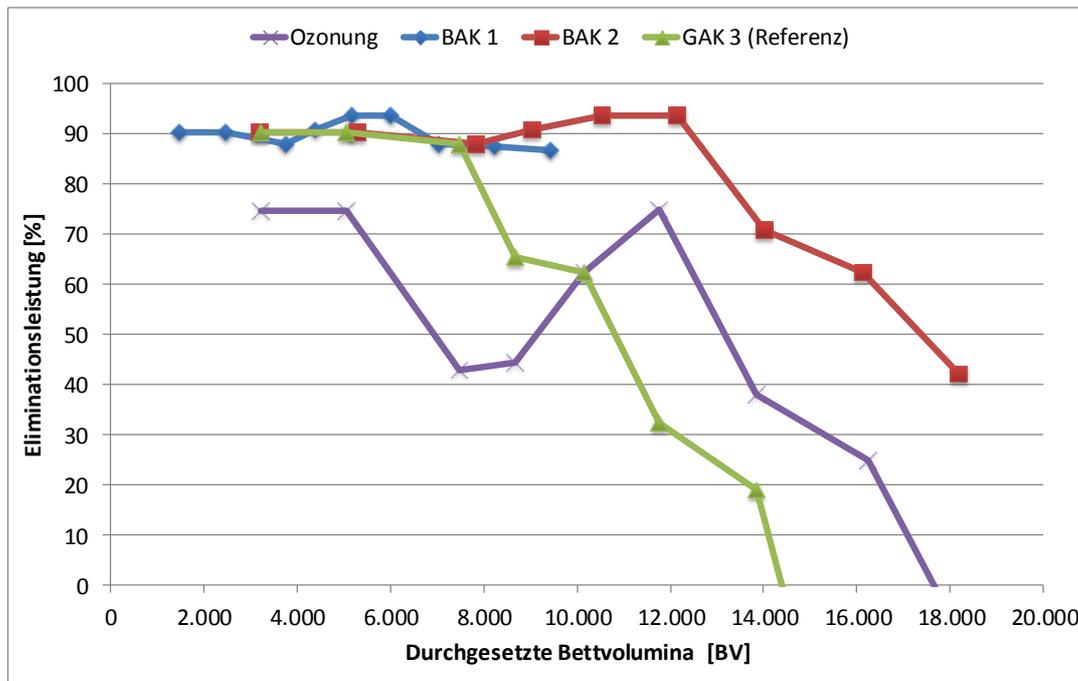


Abbildung 36: Elimination von Sulfamethoxazol durch die Ozonung bei 2 mg O₃/l, z_{spez.} = 0,24 mg O₃/mg DOC und den nachgeschalteten BAK-Filtern 1 und 2 sowie dem Referenzfilter GAK 3 in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumina

Die mittlere Elimination liegt bei der Verfahrenskombination mit BAK 1 bei 90 %, wobei bei der gesamten Filterstandzeit von 9.386 BV kein Durchbruch festzustellen ist. Der BAK 2 erreicht nach 14.025 BV den ersten Durchbruch, jedoch ist die gemessene Konzentration so nah an der Bestimmungsgrenze, dass von einer Messungenauigkeit ausgegangen werden kann. Dennoch erzielt der BAK 2 im Untersuchungszeitraum eine mittlere Eliminationsleistung von 79 %.

Bei dem GAK 3 ist die schwere Adsorbierbarkeit des Sulfamethoxazol am deutlichsten zu erkennen. GAK 3 erzielt aufgrund der Konzentrationsüberhöhungen im Filtrat lediglich eine mittlere Elimination von nur 23 %. Bornemann et al. (2015) sowie Nahrstedt et al. (2015 und 2016) berichten von Reduzierungen durch GAK-Filter gegenüber Sulfamethoxazol von 50 %. Der erzielte Eliminationswert ist nach dem Vergleich der Literatur als normal einzuordnen. In Tabelle 32 ist die ermittelte Eliminationsleistung aus mehreren einzelnen Projekten mit ihren Eliminationsverfahren aufgelistet. Diese Tabelle soll einen Überblick verschaffen und die Möglichkeit geben, die erzielten Ergebnisse einzuordnen.

In dem vorangegangenen Projekt war in Detmold der alleinige Einsatz von Ozon mit unterschiedlichen Ozongaben und Aufenthaltszeiten getestet worden. Als sinnvollste Lösung war für die Kläranlage Detmold für die Auslegung der großtechnischen Anlage eine Ozondosis 7,5 mg Ozon/l ($z_{\text{spez.}} = 1,12 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$) und 15 min Aufenthaltszeit herausgearbeitet worden. In der Tabelle 32, Teil 1, sind einige Ergebnisse des vorangegangenen Projekts mit aufgenommen. Vergleicht man diese Zahlen mit der erreichten Eliminationsleistung dieses Projektes mit einer Ozongabe von 2 mg O_3/l ($z_{\text{spez.}} = 0,24 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$, EBCT 15 min), so werden signifikante Unterschiede deutlich. Bei Amidotrizoesäure, Benzotriazol, Carbamazepin, Metoprolol, Bezafibrat, Bisoprolol, Oxazepam, Phenazon und Terbutryn sind die Eliminationsleistungen 10 bis 30 % geringer.

In Abbildung 37 sind die Eliminationsleistungen der einzelnen Verfahrensstufen Ozon, BAK 1, BAK 2 sowie GAK 3, bezogen auf alle 14 nachgewiesenen Mikroverunreinigungen dargestellt. Darüber hinaus sind die erzielten Ergebnisse des Vorgängerprojektes von Austermann-Haun et al. (2014) beim alleinigen Einsatz von Ozon (7,5 mg O_3/l , $z_{\text{spez.}} = 1,12 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$, EBCT 15 min,) auf der Kläranlage Detmold eingetragen. Zur Orientierung und Einordnung der erreichten Eliminationen ist das Eliminationsziel von 80 % markiert. Werden in dieser Abbildung 37 die mittleren Eliminationsleistungen der BAK 1 und BAK 2 in Verbindung mit der vorgeschalteten Ozonung miteinander verglichen, so ist festzustellen, dass durch Veränderung der Leerbettkontaktzeit von 50 min für BAK 1 gegenüber 25 min für BAK 2 keine signifikanten Abweichungen zu erkennen sind. Werden die erzielten Eliminationsleistungen von BAK 1 und BAK 2 nunmehr mit dem vorangegangenen Projekt in Detmold, in dem die reine Ozonung getestet wurde, verglichen (Austermann-Haun et al., 2014), so ist zu erkennen, dass die Eliminationsraten bei der Kombination von Ozon und BAK nach einjährigem Betrieb bei 13 der 14 gefundenen Mikroverunreinigungen ca. 10 % höhere Eliminationsleistungen erbringt. Signifikant besser sind die Eliminationsleistungen bei Sulfamethoxazol. Eine Ausnahme bildet lediglich Phenazon, hier war die Eliminationsleistung bei der reinen Ozongabe ca. 5 % besser gegenüber BAK 1 und BAK 2.

Die Bestimmung eines Abbruchkriteriums im Ablauf der vierten Reinigungsstufe beinhaltet die Definierung von Leitparametern. Die eingangs beschriebenen möglichen Leitparameter Metoprolol, Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac, Sulfamethoxazol und 1H-Benzotriazol (s. Tabelle 7) können sowohl für die alleinige Ozonung, welche im vorherigen Projekt auf der Kläranlage Detmold untersucht wurde (Austermann-Haun et al., 2014), als auch für die Kombination dieser mit nachgeschalteten BAK-Filtern verwendet werden. Zusammenfassend bleibt zu sagen, dass der Nachweis einzelner Stoffe im Ablauf eines Filters nicht als Abbruchkriterium geeignet ist. Lediglich der Durchbruch in Verbindung mit einer definierten Mindesteliminationsleistung dient als aussagekräftiges Abbruchkriterium für den Austausch der Aktivkohleschüttung.

Fortsetzung Tabelle 32: Vergleich der Eliminationsleistung verschiedener Verfahren [%]- Mittelwerte

	Amidotrizoensäure	Benzotriazol	Carbamazepin	Diclofenac	Metoprolol	Sulfamethoxazol	Bezafibrat	Bisoprolol	Clarithromycin	Naproxen	Oxazepam	Phenazon	Sotalol	Terbutryn	Quelle
Duisburg-Vierlinden O ₃ : 2 mg/l; 30 min	0	20	30	30	10	15	-	-	-	-	-	-	-	-	ARGE Spurenstoffe NRW, TP6, 2014
O ₃ : 5 mg/l; 30 min	10	90	97	98	65	90	-	-	-	-	-	-	-	-	
O ₃ : 7 mg/l; 30 min	30	80	99	99	90	95	-	-	-	-	-	-	-	-	
Bad Sassendorf O ₃ : 2 mg/l; 13 min	(-7)-6	26-37	87	92	26-34	78	-	-	-	-	-	-	-	-	Grünebaum et al., 2011
O ₃ : 5 mg/l; 13 min	2	74	98	93	94	97	-	-	-	-	-	-	-	-	
ARA Neugut O ₃ : 2-3 mg/l; -	-	90	95	99	95	-	-	-	95	-	-	-	-	-	Fleiner et al., 2015
Obere Lutter GAK: EBCT = 75 min BV = 12.300	22	93-95	90	79	91	-	77	-	-	84	-	-	42-47	-	Alt et al., 2014
Gütersloh- Putzhagen GAK: EBCT = 30 min BV = 12.668	< 50	> 80	> 80	> 80	> 80	< 50	> 80	> 80	> 50	> 80	> 80	-	-	> 50	Nahrstedt et al., 2016

Fortsetzung Tabelle 32: Vergleich der Eliminationsleistung verschiedener Verfahren [%] - Mittelwerte

	Amidotrizoessäure	Benzotriazol	Carbamazepin	Diclofenac	Metoprolol	Sulfamethoxazol	Bezafibrat	Bisoprolol	Clarithromycin	Naproxen	Oxazepam	Phenazon	Sotalol	Terbutryn	Quelle
Wuppertal-Buchenhofen GAK: EBCT = 23 min BV = 18.212 BV = 21.069	-	-	84	74	91	55	-	-	68	-	-	-	-	-	Bornemann et al., 2015
	-	-	85	75	92	59	-	-	66	-	-	-	-	-	
Harsewinkel GAK EBCT = 40 min BV = 8.350 EBCT = 20 min BV = 19.150	-	98	95	96	95	-	87	88	-	91	79	92	90	80	Nahrstedt et al., 2015
	-	86	62	68	83	59	73	71	59	80	58	76	75	40	
Wien O ₃ : 0,6-0,7 mg O ₃ /mg DOC; 11 min	25	20	95	95	60	90	40	-	-	-	-	-	-	-	BMLFUW, 2015
GAK EBCT= 13 min BV = 11.357	45	80	60	75	70	55	90	-	-	-	-	-	-	-	

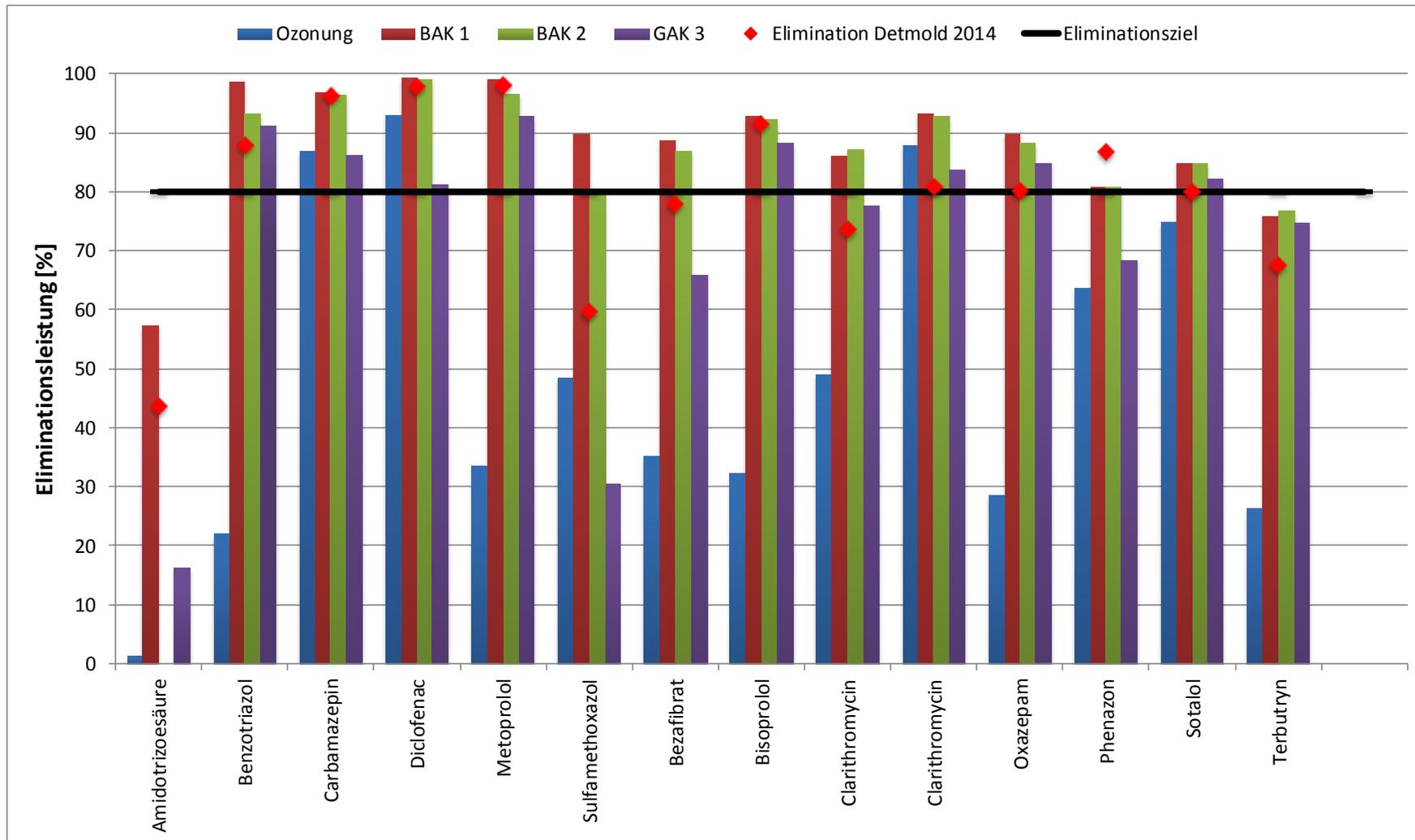


Abbildung 37: Gesamtelimination Detmold 2016/17 im Vergleich mit Detmold 2014 mit 7,5 mg/l Ozon und 15 min Aufenthaltszeit (Austermann-Haun et al.) und einer 80 %-Eliminationsgrenze - Mittelwerte

4.5 Untersuchung der Spülwässer von BAK 1, BAK 2 und GAK 3

Bei der Interpretation der Messdaten für die in Abbildung 40 aufgetragenen Parameter der Spülwässer aller drei Adsorptionsfilter ist zu berücksichtigen, dass BAK 2 und GAK 3 im Vergleich zu BAK 1 mit der doppelten Filtergeschwindigkeit und bei gleicher Filtrationszeit mit dem doppelten Durchsatz beaufschlagt wurden. Legt man nur die Abscheidung des im Pilotanlagenzulauf befindlichen TS zugrunde und vernachlässigt den Einfluss der unterschiedlichen Filtergeschwindigkeit auf den Abscheidegrad, so ergäben sich für BAK 2 und GAK 3 in etwa identische Messwerte, die für BAK 1 nur etwa halb so groß ausfallen würden.

Doch der Wert von BAK 2 für den Parameter Trockensubstanz (TS) liegt um das 3,2-fache höher als der von GAK 3 (siehe Abbildung 38). Die jeweilige Differenz (oTS) zum Glührückstand des TS (anorg.TS), die als organischer Anteil des TS interpretiert werden kann, liegt sogar um das 5,8-fache höher. Selbst der Messwert von BAK 1 übertrifft beim Parameter oTS denjenigen von GAK 3 um den Faktor 2,7. Zum einen überführt die Ozonung gelöste Wasserinhaltsstoffe in ungelöste. Zum anderen entstabilisiert Ozon einen Teil ungelöster Wasserinhaltsstoffe so, dass sie besser abscheidbar werden (Ladungseffekte an der Partikel- oder Kolloidoberfläche) und daher trotz der identischen Filtergeschwindigkeit in BAK 2 zurückgehalten werden, während sie GAK 3 passieren können. Dieser Effekt wird mittels Vorozonung vor Filtration bei der Trinkwasseraufbereitung gezielt genutzt. Zum Dritten führt die hohe biologische Aktivität von BAK 2 infolge vorheriger Ozonung dazu, dass im Filterbett während der Filtration aus den gelösten Wasserinhaltsstoffen deutlich mehr Biomasse aufgebaut wird (siehe Unterschied der Messwerte für den Parameter oTS in Abbildung 40 zwischen BAK 2 und GAK 3).

Die Eingangs diskutierten gleichen Werte für BAK 2 und GAK 3 sowie die nur halb so hohen Werte für BAK 1 treten hingegen für den Parameter anorganische TS auf.

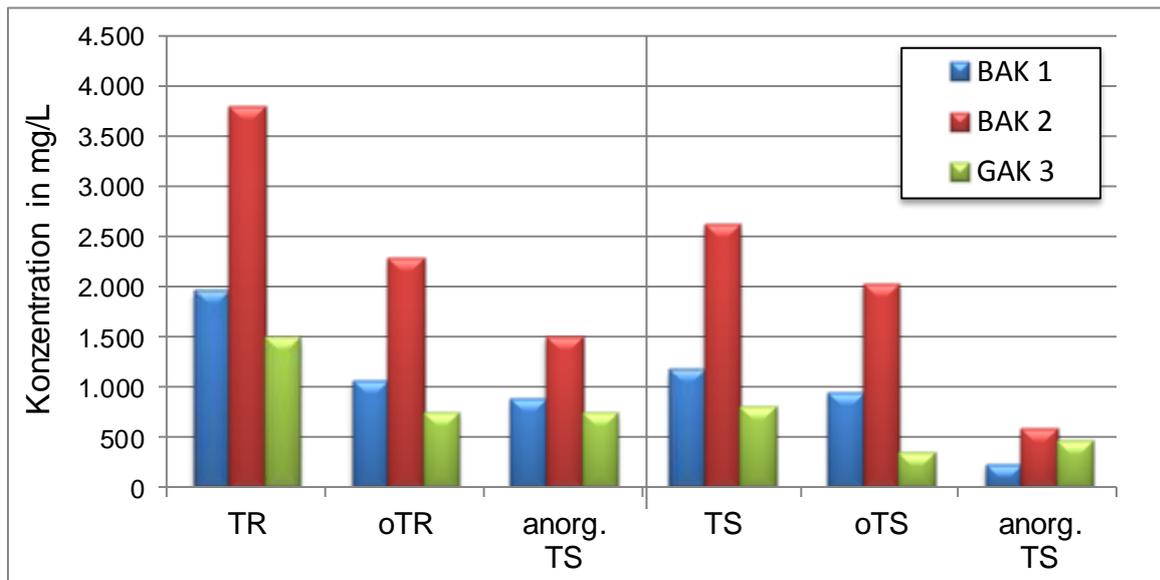


Abbildung 38: Messdaten der Parameter Trockenrückstand (TR), dessen Glührückstand (anorganischer Trockenrückstand, anorg.TR), die Differenz daraus für organische Bestandteile (oTR) sowie der Parameter Trockensubstanz (TZ), deren Glührückstand (anorganische Trockensubstanz, anorg.TS), die Differenz daraus für organische Bestandteile (oTR) für die drei Spülwasser der Filter vom 14.11.2016

5 Großtechnische Auslegung und Kostenvergleich

5.1 Berechnung durchsetzbarer Bettvolumina der GAK in der Verfahrenskombination mit Ozon

Aus den Messdaten für die Konzentrationen der Leitparameter Metoprolol, Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac, Sulfamethoxazol und 1H-Benzotriazol (siehe Stoffliste Tabelle 7) im Zulauf der Pilotanlage und in den Filtraten von BAK 1 und BAK 2 wurden Eliminationen berechnet und für alle Leitparameter arithmetisch gemittelt. Die analoge Vorgehensweise wurde auch auf die Messwerte für den Ablauf der Ozonung angewandt. Den Verlauf dieser gemittelten Eliminationen unter der Hinzuziehung durchgesetzter Bettvolumina zeigt Abbildung 39.

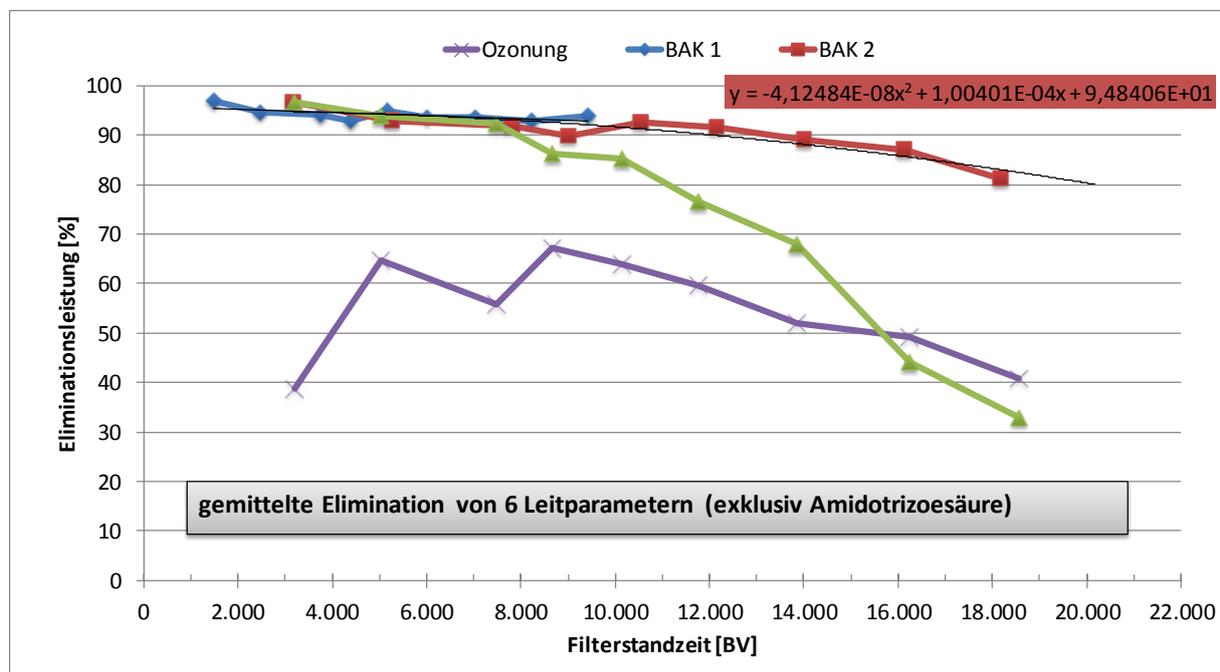


Abbildung 39: Elimination als Mittelwert der Einzeleliminationen für die definierten 6 Leitparameter durch die Ozonung bei 2 mg O₃/l, z_{spez.} = 0,24 mg O₃/mg DOC und den nachgeschalteten BAK-Filtern 1 und 2 sowie dem Referenzfilter GAK in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumina mit daran angepasster Trendlinie (siehe Polynom)

Der Kurvenverlauf von BAK 1 mit seiner idealer Weise sehr geringen Neigung erlaubt nur die Anpassung einer linearen Korrelation. Deren Extrapolation bis auf die 80%-Marge wäre allerdings sehr weitreichend und entsprechend ungenau (der Schnittpunkt läge oberhalb von 50.000 BV), so dass hierauf verzichtet wurde. An den Kurvenverlauf für BAK 2 wurde eine quadratische Ausgleichskurve (Korrelation rechts oben in Abbildung 39) angepasst und bis zum Erreichen der minimalen Marge für die Elimination von 80 % bei knapp 20.300 BV geringfügig extrapoliert.

Mit dieser Korrelation für BAK 2 wurden im Folgenden Modellrechnungen für die Auslegung der Großanlage mit dieser Verfahrenskombination durchgeführt. Die Planung sieht 8

Filterkessel mit Aktivkohle vor, die durch einen zeitlichen Versatz des erstmaligen Filtrationsstarts oder auch durch unterschiedliche Volumenströme für die Beschickung ganz gezielt gestufte Beladungszustände erreichen. Das Verhalten aller 8 Filter, d. h. das Abklingen der Elimination mit den durchgesetzten Bettvolumina lässt sich am besten mittels eines zeitversetzten Starts der Beschickung für alle 8 Einzelfilter berechnen (siehe Abbildung 40). Die Eliminationsleistung für das Sammelfiltrat ergibt sich durch eine Mischungsrechnung bzw. bei identischen Filtratvolumenströmen aller 8 Filter als Mittelwert (gelbe Kurve für das Sammelfiltrat in Abbildung 40).

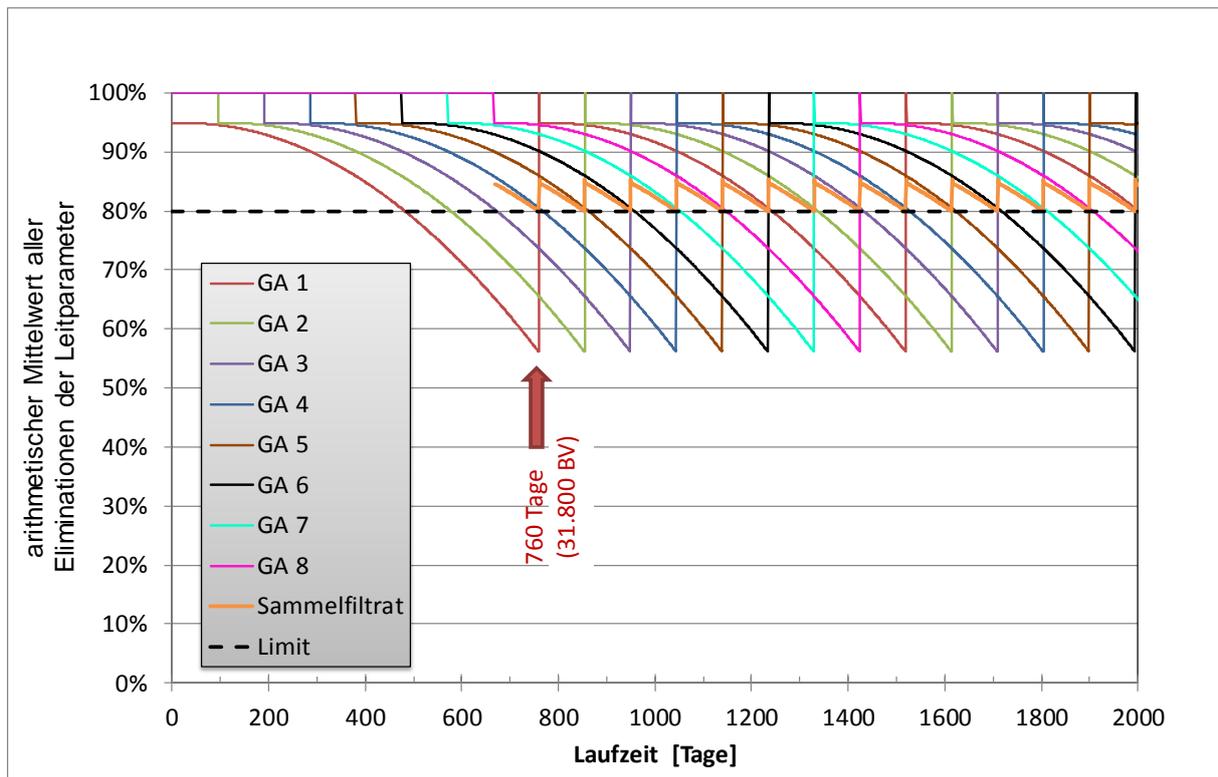


Abbildung 40: Elimination als Mittelwert der Einzeleliminationen für die definierten 6 Leitparameter für die Verfahrenskombination Ozonung ($z_{\text{spez.}} = 0,24 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$) und BAK 2

Während der Einzelfilter (z. B. rote Kurve für GA1 analog zu BAK 2) auch in diesem Szenario bereits nach knapp 20.300 BV eine Elimination von 80 % unterschreitet, erzeugen die übrigen 7 Filter jeweils Filtrate besserer Qualität, so dass das Sammelfiltrat aller Filter die Marge von 80 % einhält. Ein kritischer Zustand wird für das Sammelfiltrat erst dann erreicht, wenn die Eliminationsleistung eines Einzelfilters unter 57 % sinkt, da die übrigen Filter nicht mehr ausreichend Kompensation bieten können. Bis zu diesem Punkt werden aber 31.800 BV durch den Einzelfilter hindurchgesetzt, was einer Laufzeitverlängerung für die Aktivkohle der Einzelfilter von 480 auf 760 Tage entspricht (auf der Basis des Ansatzes für den aufzubereitenden Volumenstrom der 8 Filter im Folgekapitel).

Überträgt man diese Ergebnisse überschlägig auf das Laufzeitverhalten und die Standzeit einer Filterstufe aus 8 Filtern, die laufzeitversetzt gemäß BAK 1 betrieben werden, so lassen sich für die Einzelfilter etwa 35.000 bis 40.000 BV prognostizieren. Wählt man konservativ

den Wert von 35.000 BV, ist eine Standzeit der Aktivkohle der Einzelfilter von knapp 830 Tagen zu erwarten.

5.2 Klärtechnische Bemessung

Für die Entscheidung der wirtschaftlichsten Variante bei der Errichtung einer Großanlage zur Spurenstoffelimination auf der Kläranlage Detmold werden die aus den Pilotanlagen Ozonung und Ozonung/BAK ermittelten Kennwerte für die Dimensionierung der Anlagenteile zu Grunde gelegt. Diese Auslegung wird nachfolgend erläutert.

Der zu behandelnde Abwasserteilstrom für eine großtechnische Anlage wurde bereits im Rahmen der Machbarkeitsstudie (Hydro-Ingenieure, 2012) abgeschätzt. Die maximale Teilstrommenge beträgt demzufolge 200 l/s, die mittlere Behandlungsmenge beträgt 163 l/s.

Kenndaten für eine Spurenstoffbehandlung mit einer Abwasserozonung (siehe auch Abschlussbericht vom 03.12.2014):

- Mittlere erforderliche Ozondosis: 7,5 mg/l
- Kontaktzeit im Kontaktbecken: 15 min

Der Teilstrom wird im Ablauf der Nachklärung entnommen und der Ozonanlage zugeführt. Der Ablauf der Ozonanlage fließt der vorhandenen Filteranlage zur Nachbehandlung zu. Bei einer Kontaktzeit von 15 min ergibt sich ein erforderliches Kontaktbecken mit einem Nettovolumen von 180 m³. Für die Kostenschätzung wird die Aufstellung eines Ozongenerators mit einer maximalen Ozondosierleistung von 10 mgO₃/l berücksichtigt.

Kenndaten für eine Spurenstoffbehandlung mit einer Abwasserozonung und nachgeschaltetem BAK-Reaktor angepasst an die Pilotanlage OZON/BAK:

- Mittlere erforderliche Ozondosis: 2 mg/l
- Kontaktzeit im Kontaktbecken: 15 min
- Filterbetthöhe: 3 m
- Filterdurchmesser: 4,2 m
- Filteranzahl: 8 Behälter
- Filtervolumen BAK gesamt.: 333,60 m³
- Filtergeschwindigkeit bei maximalem Zufluss: 7 m/h
- Filtergeschwindigkeit bei mittlerem Zufluss: 5,3 m/h
- Leerbettkontaktzeit EBCT bei maximalem Zufluss: 28 min
- Leerbettkontaktzeit EBCT bei mittlerem Zufluss: 34 min

5.3 Kostenvergleich

Die Klärtechnische Berechnung liegt als Anhang 8.3 bei. Für die Planung einer Großanlage in Detmold mit 8 BAK-Filtern, die auslastungsgestaffelt mit einer unterschiedlichen Beladung gefahren werden, wird auf der Basis der Berechnungen in Kapitel 5.1 unter Einhaltung der Minimal-Marge für die Elimination von 80 % (als Mittelwert des Parametersatzes für die Leitsubstanzen) von einem erreichbaren Bettvolumen von 35.000 m³/m³ BV ausgegangen. Dieser Ansatz kann als auf der sicheren Seite liegend betrachtet werden, da im vorgegangenen Kapitel 5.1 eine erreichbare Schwankungsbreite des Bettvolumens von 35.000 bis 40.000 m³/m³ prognostiziert wurde. Damit ergibt sich ein jährlicher Verbrauch an granulierter Aktivkohle von ca. 43 t/a. Der Preis für eine Tonne granuliert Aktivkohle schwankt von Anbieter zu Anbieter. Als spezifischer Nettopreis wird in der Betriebskostenschätzung von 1.260 €/t ausgegangen, der ebenfalls als konservativ eingeschätzt werden kann. Die mögliche Kostenoptimierung mit günstigeren spezifischen Ansätzen anhand reaktivierter Granulatkohle wurde im vorliegenden Projekt nicht untersucht und kann Bestandteil zukünftiger Forschung werden.

Basierend auf dieser Auslegung wurden die Investitionskosten (siehe Tabelle 33) und die Betriebskosten (siehe Tabelle 34) der Verfahrensstufen für eine reine Ozonung und der Kombination Ozonung + BAK abgeschätzt und einander gegenübergestellt. Alle Berechnungen erfolgen ohne die Berücksichtigung eventueller Fördersummen und auch ohne Verrechnungen mit der Abwasserabgabe und ermöglichen damit einen realen Wirtschaftlichkeitsvergleich zweier unterschiedlicher Verfahrensansätze, die zukünftig an Bedeutung zunehmen werden.

Tabelle 33: Übersicht Investitionskosten

Pos.		Variante Ozonung	Variante Ozonung / BAK
1	Bau	427.985,00 €	672.315,17 €
2	Maschinentechnik	720.905,00 €	1.267.208,38 €
3	EMSR-Technik	161.209,00 €	290.000,00 €
	Investkosten netto	1.310.099,00 €	2.229.523,54 €
	+ 19 % MwSt.	<u>248.918,81 €</u>	<u>423.609,47 €</u>
	Investkosten brutto	1.559.017,81 €	2.653.133,02 €

Tabelle 34: Übersicht Betriebskosten

Pos.		Variante Ozonung	Variante Ozonung/BAK
1	Personal	10.000,00 €	13.000,00 €
2	Energie	52.289,09 €	14.045,80 €
3	Chemikalien	69.195,20 €	78.721,20 €
4	Wartung/ Versicherungen	10.961,07 €	18.933,66 €
	Betriebskosten netto	142.445,35 €	124.700,66 €
	+ 19 % MwSt.	<u>27.064,62 €</u>	<u>23.693,13 €</u>
	Betriebskosten brutto	169.509,97 €	148.393,78 €

Bei einer ersten Betrachtung der Ergebnisse der Investitionskosten wird deutlich, dass die Kosten der alleinigen Ozonung etwa 40 % günstiger sind als die der Verfahrenskombination Ozon/granulierte Aktivkohle. Die Größenordnung überrascht nicht, da zwei grundsätzlich verschiedene Verfahrenstechnologien benötigt werden und beide Techniken jeweils komplett auf die hydraulisch relevante Teilstrommenge auszulegen sind. Das heißt, dass 2 mal 100 % Umfang an Infrastruktur, maschinentechnischen Anlagenkomponenten etc. benötigt werden. Das günstige Ergebnis lässt sich damit erklären, dass wesentliche Komponenten wie der Ozonerzeuger kleiner und damit auch deutlich günstiger (Auslegung nur auf 2 statt 7,5 mg O₃/l) und die GAK-Reaktoren mittlerweile mehrfach geplant und gebaut werden und hierdurch auch wirtschaftlichere Submissionsergebnisse anhand praktischer Erfahrungen vorliegen.

Der Vergleich der Betriebskosten lässt die Schlussfolgerung zu, dass der erwartete Optimierungseffekt in einer interessanten Größenordnung eintritt, der sich bei 10 bis 20 % kleineren Betriebskosten als mit der Lösung einer alleinigen Ozonung einordnen lässt. Bezogen auf die Ergebnisse der Tabelle 34 beträgt der rechnerische Kostenvorteil ca. 12,5 %, der mit optimistischeren Ansätzen durchaus 20 % und mehr erreichen kann. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass insbesondere die Personalkosten um 30 % gegenüber der Verfahrenstechnik der Ozonung erhöht und der Wartungskostenanteil fast um das Doppelte erhöht wurde, um den etwas höheren betrieblichen Anforderungen einer Verfahrenskombination Ozon/BAK gerecht zu werden. Zur belastbaren Überprüfung von noch größeren Betriebskostenvorteilen ist eine Fortsetzung des Projektes aufgrund der bisher sehr guten Ergebnisse erforderlich und zu empfehlen.

Für eine Jahreskostenberechnung wurden folgende Randbedingungen zugrunde gelegt:

- Betrachtungszeitraum: 40 Jahre
- Nutzungsdauer Bau: 40 Jahre
- Nutzungsdauer Maschinenteknik: 20 Jahre
- Nutzungsdauer EMSR-Technik: 10 Jahre
- Kalkulatorischer Zinssatz: 5 %
- Energiekosten: 12,3 cent/kWh
- Facharbeiter: 40.000 €/a

Aus dem nachfolgenden Vergleich der Jahreskosten in **Tabelle 35** ist zu erkennen, dass für die Kläranlage Detmold die Errichtung einer Ozonanlage zwischen Nachklärung und vorhandener Filtration die wirtschaftlichste Lösung darstellt. Die geringeren Betriebskosten der Verfahrenskombination Ozon + BAK können den deutlich höheren Kapitaldienst für die größeren Investitionskosten nicht kompensieren.

Der Vorteil der Jahreskosten der alleinigen Ozonung beträgt aufbauend auf den transparent dargelegten Grundlagen fast 20 % gegenüber der alternativen Konzeption der Ozon/BAK Lösung. Damit rückt die Verfahrenskombination für die Anwendung in Detmold nicht in eine wirtschaftliche Bandbreite, die die bisher favorisierte Ozonung nochmals in Frage stellen lässt. Im Gegenteil, die Ozonung ist für die Anwendung auf der Kläranlage Detmold die mit Sicherheit wirtschaftlich günstigere und aus weiteren betrieblichen Gesichtspunkten sinnvollere Lösung.

Das Ergebnis des Wirtschaftlichkeitsvergleiches macht aber auf der anderen Seite deutlich, wie nah die Ergebnisse der Betriebs- und auch der Jahreskosten der noch relativ neuen Verfahrenskombination an die konventionelle Lösung der Ozonung herankommt und damit für zukünftige Anwendungsfälle in NRW und darüber hinaus eine äußerst interessante und aus Sicht der Leistungsfähigkeit wie auch wirtschaftlichen Gesichtspunkten attraktive Verfahrensalternative zur Verfügung steht. Ohne auf weitere Aspekte an dieser Stelle detailliert einzugehen, wird anhand der hier vorgelegten Berechnungen deutlich, welche realistische Dimension an Kosten durch die Pilotierung in Detmold erreicht wurde und welche Optionen in der Zukunft planerisch und betrieblich möglich werden.

Abschließend wird in Zusammenhang der ökonomischen Seite der Verfahrenstechnologie der Ozon/BAK auf weitere Kosteneinsparpotentiale aufmerksam gemacht, die nicht unerwähnt bleiben sollte:

- Auslegung der GAK-Reaktoren in größeren Einheiten mit kreisförmiger wie auch rechteckiger Filtrationsfläche,
- Reduzierung der Mindestkontaktzeiten der GAK-Anlage von 30 auf 20 bis 25 Minuten,

- Ansatz eines höheren Bettvolumens anstatt die hier konservativ gewählten $35.000 \text{ m}^3/\text{m}^3$ infolge neuerer Pilotierungserkenntnisse, z.B. infolge geringerer Feststoff- und oder CSB-Belastung als in Detmold (Optimierung der Nachklärung/Filtration),
- Einbeziehung der biologischen Reinigungsstufe in die Überlegungen zur Filterstandzeit, d.h. die gemeinsame Erreichung des Eliminationsziels von 80 % bezogen auf die Leitparameter,
- Nutzung vorhandener Bausubstanz einer vorhandenen Filtrationsstufe unter Senkung der Kosten für Investition und Kapitaldienst,
- Abwassermatrix mit geringeren Konzentrationswerten der Mikroverunreinigungen, beispielsweise der Röntgenkontrastmittel,
- neue Erkenntnisse zu ausreichender Leistungsfähigkeit infolge geringerer Zugabekonzentration an Ozon von z.B. 1,5 statt 2,0 mg O_3/l ,
- energetische Optimierung der Verbraucher der Verfahrenskombination Ozon/BAK
- Weitgehende Automatisierung der Technologie und hierdurch bedingte geringere betriebliche Aufwendungen wie z.B. die im Laufe der Jahre erzielten positiven Erfahrungen der GAK und damit einhergehende Reduzierung der laufenden Personalkosten.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Reduzierung der Jahreskosten wie bereits gesagt eine Optimierung von 20 % und mehr erwarten lässt, die je nach Erkenntnisgewinn und weiterer Anwendungen kurz- bis mittelfristig erreicht werden kann.

Tabelle 35: Übersicht Jahreskosten		Variante Ozonung		Variante Ozonung/BAK	
		€/a		€/a	
Kapitalkosten					
1. Anteil Bau					
	Investitionskosten (€)	427.985 €	24.942 €/a	672.315 €	39.181 €/a
	Abschreibungsdauer (Jahre)	40		40	
	Verzinsung (%)	5,0		5,0	
	Kapitalwiedergew.-fakt.	0,0583		0,0583	
2. Anteil Maschinentechnik					
	Investitionskosten (€)	720.905 €	57.847 €/a	1.267.208 €	101.684 €/a
	Abschreibungsdauer (Jahre)	20		20	
	Verzinsung (%)	5,0		5,0	
	Kapitalwiedergew.-fakt.	0,0802		0,0802	
3. Anteil EMSR-Technik					
	Investitionskosten (€)	161.209 €	20.877 €/a	290.000 €	37.556 €/a
	Abschreibungsdauer	10		10	
	Verzinsung (%)	5,0		5,0	
	Kapitalwiedergew.-fakt.	0,1295		0,1295	
	Summe Investitionskosten (€)	1.310.099 €		2.229.524 €	
	Summe Kapitalkosten		103.667 €/a		178.422 €/a
	Betriebskosten Gesamt		142.445 €/a		124.701 €/a
	Jahreskosten (netto)		246.112 €/a		303.122 €/a
	+ 19 % MwSt.		46.761 €/a		57.593 €/a
	Jahreskosten (brutto)		292.873 €/a		360.716 €/a

6 Zusammenfassung

Im Auftrag der Stadt Detmold wurde als erster Schritt durch die Hydro-Ingenieure GmbH, Düsseldorf, eine Machbarkeitsuntersuchung für eine weitergehende Abwasserreinigung zur Spurenstoffelimination durchgeführt (Hydro-Ingenieure, 2012). Als Vorzugsvariante ergab sich der Bau einer Ozonanlage im Ablauf der Nachklärung. Als Basis zur Auslegung und Kostenoptimierung einer großtechnischen Ozonungsanlage wurde dann als zweiter Schritt ein mehrmonatiger Versuchsbetrieb mit einer Ozon-Pilotanlage auf der KA Detmold vollzogen (Austermann-Haun et al., 2014). Im Verlauf dieser Versuche ergaben sich mehrere Fragen, insbesondere, ob die Kombination von Ozonung mit einer nachgeschalteten Filtration über granulierte Aktivkohle eine betriebswirtschaftlich sinnvolle Lösung darstellen könnte. Bei dieser Kombination bildet sich ein Biofilm auf der Aktivkohleschüttung, so dass von biologisch aktivierter Aktivkohlefiltration, der sogenannten BAK-Filtration gesprochen wird. Im Rahmen dieses Vorhabens konnte eine höhere mikrobiologische Aktivität der Aktivkohle in BAK 1 und BAK 2 gegenüber GAK 3 mit Hilfe von Spülwasseruntersuchungen nachgewiesen werden.

Um eine wirtschaftlich interessante Lösung zu erhalten, ist es erforderlich die Ozon-Dosis möglichst gering zu wählen. Angestrebt wurde deshalb in diesen Versuchen eine Ozon-Dosis von 2 mg/l bei einem $z_{\text{spez.}}$ von 0,25 mg O₃/mg DOC; tatsächlich ergab sich ein mittleres $z_{\text{spez.}}$ von 0,24 mg O₃/mg DOC. Der Ozonung wurden zwei Aktivkohlefilter nachgeschaltet BAK 1 mit EBCT von 50 min und BAK 2 mit EBCT von 25 min. Zu Vergleichszwecken wurde ein Referenzfilter GAK 3 mit EBCT von 25 min betrieben, der direkt mit dem Ablauf aus der großtechnischen Filtration betrieben wurde.

Die Kläranlage Detmold arbeitet mit weitestgehender Nitrifikation und Denitrifikation und weist einen entsprechend niedrigen CSB im Kläranlagenablauf auf, der zwischen 19 und 26 mg/l liegt. Bei den letzten beiden Probenahmen im Januar und Februar wurden hohe Konzentrationen beim CSB und den abfiltrierbaren Stoffen in den Zulaufproben zur Versuchsanlage gemessen. Diese Werte decken sich nicht mit den Ablaufwerten der Großanlage. Ursächlich für die hohen Messwerte im Zulauf der Versuchsanlage ist eventuell die Lage der Zulaufpumpe vor einem Überfallwehr, bzw. ein 20 m langer Probenahmeschlauch, in dem über die einjährige Versuchsphase eine Biofilmbildung stattgefunden haben kann. Der Schlauch ist ausgetauscht. Die Beschickungspumpe der Versuchsanlage wird versetzt.

Als Ergebnis kann für die Standard-Abwasserparameter festgestellt werden, dass der CSB im Ablauf der BAK-Filter, sowohl bei BAK 1 als auch bei BAK 2 immer unter der Nachweisgrenze von 15 mg/l lag. Somit ist der Schwellenwert nach Abwasserabgabengesetz unterschritten, wodurch für diesen Parameter keine Abwasserabgabe zu zahlen wäre. Der GAK-Filter erreichte diese Schwellenwertunterschreitung nicht. Der Gehalt an abfiltrierbaren Stoffen lag im Ablauf der BAK-Filter nach der Einarbeitungsphase immer unter der Nachweisgrenze von 2 mg/l.

Die Monitoringliste umfasste 20 Mikroverunreinigungen. Bei den Auswertungen nicht mit einbezogen wurden der Betablocker Atenolol, die Pflanzenschutzmittel Diuron und

Isoproturon sowie die Röntgenkontrastmittel Iomeprol, Iopromid und Iopamidol da sie nur einmal oder einige wenige Male im Zulauf der Versuchsanlage nachgewiesen wurden. Die Auswertungen konzentrierten sich daher auf die folgenden 14 Parameter: Amidotrizoesäure, Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol, Bezafibrat, Bisoprolol, Clarithromycin, Naproxen, Oxazepam, Phenazon, Sotalol und Terbutryn.

Es ist deutlich geworden, dass Diclofenac, Naproxen, Carbamazepin und Sotalol trotz der geringen Ozondosis von 2 mg/l ($z_{\text{spez.}} = 0,24 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$) gut transformiert werden. Des Weiteren ist eine hohe Reaktivität von Clarithromycin und Phenazon mit dem gering dosierten Ozon festzustellen.

Bei BAK 1 (EBCT = 50 min) sind bis zu Versuchsende (9.386 BB) lediglich 3 von 14 Spurenstoffen durchgebrochen. Dies sind das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure, das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol und der Betablocker Metoprolol. Alle anderen Mikroverunreinigungen liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Bei BAK 2 (EBCT = 25 min) sind bis zur Erreichung von 16.125 Bettvolumina erst vier Spurenstoffe durchgebrochen und zwar zusätzlich zu den zuvor genannten Sulfamethoxazol. Bei der darauf folgenden Probenahme bei 18.176 Bettvolumina, sind zudem Carbamazepin, Diclofenac, Bezafibrat und Oxazepam im BAK 2 durchgebrochen. Im Referenzfilter GAK 3 (EBCT = 25 min) wurde nur für den Parameter Terbutryn bis zu Versuchsende (18.552 BV) kein Durchbruch festgestellt. Bei allen 14 Mikroverunreinigungen stiegen die Ablaufkonzentrationen über die Zeit an, bei der Amidotrizoesäure begann bei ca. 10.000 BV die Desorption. Der Referenzfilter GAK 3 weist damit den aus der Literatur (Alt et al., 2014; Bornemann et al., 2014; Nahrstedt et al., 2015) bekannten abnehmenden Trend mit zunehmender Filterstandzeit auf. Nach 16.234 durchgesetzten Bettvolumina steht der GAK-Filter vor der Ertüchtigung, d.h. Austausch der GAK-Schüttung, während das Ende der Filterstandzeit für BAK 1 und BAK 2 noch nicht erreicht ist.

Werden Vergleiche, zwischen den gewonnenen Ergebnissen des GAK 3 und dem Vorprojekt (Austermann-Haun et al., 2014) der Elimination mittels Ozonung angestellt, so ist kein signifikanter Vor- bzw. Nachteil gegenüber eines der beiden Verfahren zu erkennen. Während beiden Versuchsphasen wurden annähernd die gleichen Eliminationsleistungen erreicht. Lediglich das als schwer zu adsorbierend eingestufte Sulfamethoxazol wird mittels der Ozonung mit deutlich höheren Ozondosen besser eliminiert. Bei der Auslegung für den großtechnischen Maßstab ist lediglich der wirtschaftliche Aspekt relevant.

Die bis dato sehr gute Leistung der nachgeschalteten BAK geht über das bisher bekannte Maß für Anlagen mit granulierter Aktivkohle deutlich hinaus, wie Abbildung 42 beispielhaft für Metoprolol belegt. Metoprolol wird durch die geringe Ozondosis kaum transformiert, aber dennoch von BAK 2 extrem lange und sehr gut eliminiert. Besonders interessant ist der Vergleich mit der Kläranlage Obere Lutter bei der die gleiche Aktivkohle eingesetzt ist wie bei den hier durchgeführten Versuchen und bei der die Leerbettkontaktzeit um den Faktor 3 höher ist als bei BAK 2. Dennoch ist das Durchbruchverhalten bei der Kläranlage Obere Lutter deutlich schlechter als bei den BAK-Filtern. BAK 1 mit der

Leerbettkontaktzeit von 50 min zeigt eine sehr gute Rückhalteleistung. Die Durchbruchkurve lässt sich nicht extrapolieren, so dass keine Aussage getroffen werden kann wann die Eliminationsleistung auf 80 % zurückgegangen sein wird.

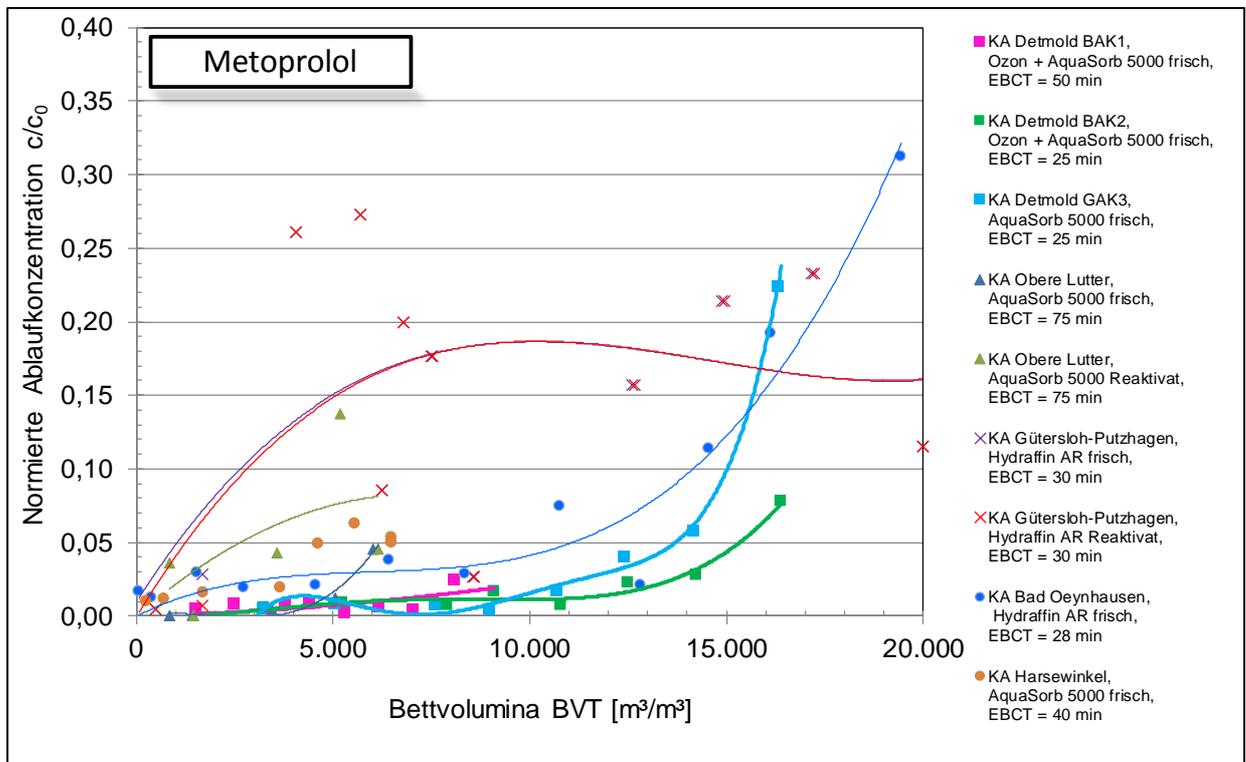


Abbildung 41: Vergleich der Abhängigkeit normierter Ablaufkonzentrationen c/c_0 für Metoprolol von den durchgesetzten Bettvolumina der großtechnischen GAK-Adsorber auf den kommunalen Kläranlagen Obere Lutter, Gütersloh-Putzhagen, Bad Oeynhhausen und Harsewinkel mit den hier pilotierten GAK und BAK auf der Kläranlage Detmold

Ähnlich positive Ergebnisse beim Vergleich mit den genannten großtechnischen Anlagen gibt es für die Parameter Amidotrizoesäure und Benzotriazol. Nur diese Parameter wurden vergleichend ausgewertet, da nur diese bei BAK 1 durchgebrochen sind.

Die Reduzierung des Diclofenac nach der Voroxidation durch Ozon liegt bei 99 % sowohl für den BAK 1 als auch für BAK 2. Während des gesamten betrachteten Versuchszeitraums war nur ein einziger Durchbruch der Filter zu erkennen, und zwar bei BAK 2 bei der letzten Probenahme nach 18.176 Bettvolumina. Aufgrund der hohen Zulaufkonzentration zum GAK 3 von $3,5 \mu\text{g/l}$ ist ein erster Durchbruch des Diclofenac nach 7.489 BV festzustellen; dessen ungeachtet lag die mittlere Eliminationsleistung bei 81 %.

Durch den guten Abbau des Antiepileptikums Carbamazepin bei bereits geringen Ozondosen wird die Adsorptionsstufe mit geringeren Konzentrationen beaufschlagt. Daraus resultiert, dass Carbamazepin bei BAK 1 auch nach über 9.000 BV noch nicht durchgebrochen ist und ein Durchbruch bei BAK 2 erst bei 18.000 BV erstmals gemessen wurde. Die Eliminationsleistung des Referenzfilters GAK 3 geht ab 8.000 Bettvolumina drastisch zurück und weist nach über 18.500 BV eine Eliminationsleistung von nur noch

53 % auf. Hier wird der positive Effekt durch die Vorbehandlung mit Ozon besonders deutlich.

Als Leitparameter wurden Metoprolol, Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac, Sulfamethoxazol und 1H-Benzotriazol herausgearbeitet. Unter Ansatz einer durchschnittlichen 80%-igen Elimination dieser Parameter ausschließlich in der 4. Reinigungsstufe, d.h. ohne Berücksichtigung der Eliminationsleistung durch die Biologie, ergibt sich nach den bisherigen Versuchsergebnissen eine Extrapolation auf etwa 20.300 Bettvolumina für die Kombination aus Ozon mit einem BAK-Filter mit EBCT = 25 min.

Die Planung sieht 8 Filterkessel mit Aktivkohle vor, die durch einen zeitlichen Versatz des erstmaligen Filtrationsstarts oder auch durch unterschiedliche Volumenströme für die Beschickung ganz gezielt gestufte Beladungszustände erreichen. Das Verhalten aller 8 Filter, d. h. das Abklingen der Elimination mit den durchgesetzten Bettvolumina wurde mittels eines zeitversetzten Starts der Beschickung für alle 8 Einzelfilter berechnet. Die Eliminationsleistung für das Sammelfiltrat ergibt sich durch eine Mischungsrechnung bzw. bei identischen Filtratvolumenströmen aller 8 Filter als Mittelwert. Hiermit lässt sich die Filterstandzeit eines Einzelfilters auf etwa 35.000 bis 40.000 BV prognostizieren. Die Filterstandzeit von 35.000 BV wurde konservativ als Basis für die Ermittlung der Betriebskosten herangezogen.

Nach erfolgter Auslegung einer reinen Ozonung, der vergleichend die Kombination von Ozon und BAK gegenüber gestellt wurde, ergab sich einen Netto-Investitionsbedarf von ca. 1,3 Mio. € für die Ozonung (7,5 mg/l, HRT = 15 min) gegenüber ca. 2,2 Mio. € für Ozon und BAK. Bei den Netto-Betriebskosten ergaben sich Kostenvorteile für die Kombination von Ozon + BAK gegenüber der reinen Ozonung, wobei weder die Kapitalkosten, noch der Wegfall der zu zahlenden Abwasserabgabe für den Parameter CSB eingerechnet wurde. Die Netto-Betriebskosten wurden für die Kläranlage Detmold für die reine Ozonung zu ca. 142.000 €/a und für die Verfahrenskombination von Ozon + BAK zu ca. 125.000 €/a ermittelt. Die Netto-Jahreskosten ergeben sich für die Ozon-Variante zu ca. 246.000 €/a, während sie infolge der höheren Investitionskosten bei ca. 303.000 €/a liegen. Nicht eingerechnet wurden hierbei finanzielle Förderungen bei den Investitionen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Kombination einer Ozonung mit nachgeschalteter BAK-Filtration eine positive Auswirkung sowohl auf die Standard-Abwasserparameter als auch auf die Mikroverunreinigungen besitzt. Für die Planung einer großtechnischen Anlage würde sich, bei einer reinen Betrachtung der Eliminationsleistung aller Verfahren (O_3 , GAK, O_3 +BAK), die Kombination aus Ozonung mit nachgeschalteten BAK-Filtern als vorteilhaftestes und wirtschaftlich sehr interessante Variante zur Elimination von Mikroverunreinigungen darstellen. Das Optimierungspotential der Verfahrenskombination Ozon/BAK ist von enormer Bedeutung für eine Projektanwendung in Nordrhein-Westfalen und kann nach derzeitiger Einschätzung aufgrund der positiven Pilotierungserfahrungen als Verfahrenstechnik mit herausragenden Zukunftschancen bezeichnet werden. Es böte sich verfahrenstechnisch die Möglichkeit, die Vorteile beider Technologien der Ozonung und dem Einsatz von granulierter

Aktivkohle zu verbinden und die Synergien einer Kombinationslösung auszuloten. Hierbei ist auf die alternative Nutzung von vorhandenen Flockungsfilteranlagen hinzuweisen, die bei zukünftig verbesserter Abscheidewirkung der Feststoffe von Nachklärbecken durch Optimierungsmaßnahmen (CFD Simulation, Einsatz höhenverstellbare Einlaufbauwerke etc.) noch mehr Bedeutung erhalten wird. Erste aktuelle Überprüfungen von zu optimierenden Praxisbeispielen zeigen, dass die Nutzung bestehender Filterzellen auch für die Verfahrenskombination Ozon/BAK sehr gut geeignet und wirtschaftlich interessant sein können. Hierdurch wird ein Weg für eine Zukunftslösung einer Technologie möglich, deren Potential und Chance an verbesserter Nachhaltigkeit/Reduzierung an CO₂-Emissionen noch nicht ermessen werden kann.

7 Literaturverzeichnis

- Abegglen, C. 2009 Spurenstoffe eliminieren, Kläranlagentechnik. Eawag-News, Anthropogene Spurenstoffe im Wasser Effekte - Risiken - Maßnahmen, 67d, Juni 2009, S. 25- 27
- Abegglen, C.;
Eschwer, B.;
Hollender, J.;
Siegrist, H.;
von Gunten, U.;
Zimmermann, S.;
Hänger, A.;
Ort, C.;
Schärer, M. 2009 Ozonung von gereinigtem Abwasser - Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf. Studie der Eawag im Auftrag des Bundesamts für Umwelt BAFU und des AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft des Kantons Zürich, in enger Zusammenarbeit mit BMG Engineering AG und Hunziker-Betatech AG, http://www.spurenstoffelimination.de/files/Ozonung_Abwasser_Schlussbericht_Regensdorf.pdf
- Abegglen, C.;
Eschwer, B.;
Hollender, J.;
Siegrist, H.;
von Gunten, U.;
Zimmermann, S.;
Hänger, A.;
Ort, C.;
Schärer, M. 2010 Ozonung von gereinigtem Abwasser zur Elimination von organischen Spurenstoffen. Großtechnischer Pilotversuch Regensdorf (Schweiz). KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 02 (57), S. 155-160
- Abegglen, C.;
Siegrist, H. 2012 Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen. Hrsg. Bundesamt für Umwelt (BAFU), Umwelt - Wissen Nr. 1214: 210 S. Bern, Schweiz
- AbwAG 2016 Abwasserabgabengesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 18. Januar 2005 (BGBl. I S. 114), das zuletzt durch Artikel 2 der Verordnung vom 1. Juni 2016 (BGBl. I S. 1290) geändert ist
- Alt, K.;
Mauer, C.;
Nahrstedt, A.;
Burbaum, H.;
Fritzsche, J.;
Sürder, T. 2014 Einsatz granulierter Aktivkohle auf dem Verbandsklärwerk „Obere Lutter“. Korrespondenz Abwasser, 61. Jahrgang Nr. 5, S. 408-426
- Anders, G. 2014 Umsetzung der 4. Reinigungsstufe auf der Kläranlage Lahr. Vortrag beim KomS - Technologieforum Spurenstoffe am 17. Juli 2014, Neu-Ulm
- AOL-Abwasserverband 2011 CSB- und Spurenstoffadsorption am Aktivkohlefestbett. Abschlussbericht des AOL-Abwasserverbandes Obere Lutter, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
- ARA Neugut 2014 Ozonung in der Abwasserreinigung - ARA Neugut/Eawag. Realisierung und Praxis Ozonung, Übersicht biologische Nachbehandlungen, Fachtagung 7./14. November 2014
- ARGE Spurenstoffe NRW, TP 6 2013 Abschlussbericht zur Phase 2: Elimination von Arzneimittelrückstände in kommunalen Kläranlagen, Teilprojekt 6. Gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, September 2013

- ARGE Spurenstoffe NRW, TP 6 2014 Abschlussbericht zur Phase 2: Elimination von Arzneimittlrückstände in kommunalen Kläranlagen, Teilprojekt 6. Gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. September 2013
- Austermann-Haun, U.; Meier, J.F.; Kuhlmann, S.; Alt, K. 2014 Pilotprojekt zur Mikroschadstoffelimination mittels Ozon auf der ZKA Detmold. Abschlussbericht des F&E-Vorhabens, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), Hochschule Ostwestfalen-Lippe, Detmold
- Austermann-Haun, U.; Alt, K.; Voigt, A.; Koppmann, M.; Firk, J.; Nahrstedt, A. 2016 Einsatz von Ozonung in Kombination mit granulierter Aktivkohle auf den Kläranlagen Detmold und Paderborn. Tagung "Arzneimittel und Mikroschadstoffe in Gewässern – Elimination im Spannungsfeld ökologischer Anforderungen und technischer Innovation, 19./20.09.2016, Düsseldorf
- BAFU 2008 Maßnahmen in ARA zur weitergehenden Elimination von Mikroverunreinigungen - Kostenstudie. Bundesamt für Umwelt, Bern, 2008
https://www.micropoll.ch/fileadmin/user_upload/Redaktion/Dokumente/01_Berichte/04_Kosten/2008_BAFU_Mikroverunreinigungen_Kostenstudie.pdf
- BAFU 2012 Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Bundesamt für Umwelt, Bern, 2012
https://www.micropoll.ch/fileadmin/user_upload/Redaktion/Dokumente/01_Berichte/03_Projektierungshilfen/2012_BAFU_Mikroverunreinigungen_aus_kommunalem_Abwasser.pdf
- BAFU 2016a Erläuternder Bericht zur Verordnung des UVEK - Überprüfung des Reinigungseffektes von Maßnahmen zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei Abwasserreinigungsanlagen. Bundesamt für Umwelt, Bern, Aktenzeichen: O434-3565
- BAFU 2016b Verordnung des UVEK - Überprüfung des Reinigungseffektes von Maßnahmen zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei Abwasserreinigungsanlagen, Entwurf. Bundesamt für Umwelt, Bern
- Barjenbruch, M.; Firk, W. 2014 Möglichkeiten der Elimination von Spurenstoffen auf kommunalen Kläranlagen, In: Korrespondenz Abwasser, Abfall. 61. Jahrgang, Nr. 10, S. 861-875
- Barjenbruch, M.; Firk, W.; Peter-Fröhlich, A. 2014 Möglichkeit der Elimination von anthropogenen Spurenstoffen auf kommunalen Kläranlagen. In: KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 61 (10), S. 861-875. DOI: 10.3242/kae2014.10.001
- Bartnik, P.; Metzner, K. 2014 Machbarkeitsstudie zur Elimination von Mikroschadstoffen auf der Kläranlage Grundsteinheim. Gefördert durch: Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen Kennziffer: M-02/13-Pb. Lichtenau, 2014
- Baus, C.; Sacher, F.; Brauch, D. 2004 Oxidation of iodinated X-ray contrast media in water samples – results of laboratory scale experiments. Tagungsband zur Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker, GDCh, Bad Saarow, S. 63-66, 2004.

- Benstöm, F.;
Keysers, C.;
Limmemann, V.;
Bresslingen, J.;
Pinnekamp, J.;
Niehoff, H.;
Mauer, C.;
Armbruster, M.;
Dittmann, R.;
Rotzsche, I.;
Hartenberger, M.;
Bauer, B.;
PoSe, A.;
Bomba, A.
- 2013 Umrüstung der Kölner BIOFOR-Flockungsfilter auf Spurenstoffelimination (AdOx Köln) – Abschlussbericht Phase 1, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV)
- Benstöm, F.;
Stepkes, H.;
Rolfes, T.;
Montag, D.;
Pinnekamp, J.
- 2014 Untersuchung einer bestehenden Filterstufe mit dem Einsatz von Aktivkohle zur Entfernung organischer Restverschmutzung auf der Kläranlage Düren-Merken, Abschlussbericht, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV)
- BMLFUW
- 2015 Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer mit Ozon sowie Aktivkohle für die Entfernung organischer Spurenstoffe. KOMOZAK Endbericht des Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (BMLFUW). Wien, Österreich
- Böhler, M.
- 2017 Persönliche Mitteilung des Mitarbeiters der Eawag, Dübendorf, Schweiz, am 09.02.201
- Böhler, M.;
Wittmer, A.;
Heisele, A.;
Wohlhauser, A.;
Salhi, L.;
von Gunten, U.;
Mc Ardell, C.;
Longrée, P.;
Beck, P.;
Siegrist, H.
- 2013 Berichterstattung - Ergänzende Untersuchungen zur Elimination von Mikroverunreinigungen auf der Ara Neugut, (Hrsg. Bundesamt für Umwelt), Bern
https://www.micropoll.ch/fileadmin/user_upload/Redaktion/Dokumente/01_Berichte/02_Technische_Verfahren/03_Aktivkohle/2013_GAK_Eawag_Neugut.pdf
- Böhm, F.
- 2016 Fachgespräch bei Hydro-Ingenieure GmbH, Düsseldorf
- Boll, R.;
Rohlfing, R.;
Müller-Schaper, J.
- 2015 Studie zur Spurenstoffelimination auf dem Klärwerk Brake. PFI Planungsgemeinschaft GbR, Bochum
https://www.lanuv.nrw.de/uploads/tx_mmkresearchprojects/Studie_zur_Spurenstoffelimination_auf_dem_Klw._Brake.pdf
- Bornemann, C.;
Alt, K.;
Böhm, F.;
Hachenberg, M.;
Kolisch, G.;
Nahrstedt, A.;
Taudien, Y.
- 2015 Technische Erprobung des Aktivkohleeinsatzes zur Elimination von Spurenstoffen in Verbindung mit vorhandenen Filteranlagen „Filter AK+“, Abschlussbericht, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV). Oktober 2015
- Buffel, M.O.
- 2005 Mechanistic Investigation Initial Phase of Ozone Decomposition in Drinking Water and Wastewater, Dissertation an der ETH, Zürich, Schweiz, No. 16266

- Buffle, M.-O.; Schumacher, J.; Salhi, E.; Jekel, M.; von Gunten, U. 2006 Measurement of the initial phase of ozone decomposition in water and wastewater by means of a continuous quench-flow system: Application to disinfection and pharmaceutical oxidation. *Water Research* 40 (9), S. 1884-1894
- Cecen, F.; Aktas, Ö. 2001 Powdered activated carbon-assisted biotreatment of a chemical synthesis wastewater. In "Journal of Chemical Technology & Biotechnology" 76, S.1249-1259
- Christ, O.; Mitsdoerffer, R. 2013 Weitergehende Reduzierung von Mikroverunreinigungen auf der Kläranlage Espelkamp. Studie im Auftrag der Stadtwerke Espelkamp, GFM Beratende Ingenieure GmbH, München https://www.lanuv.nrw.de/uploads/tx_mmkresearchprojects/Studie-Espelkamp.pdf
- DIN 19603 1999 Aktivkohlen zur Wasseraufbereitung; Technische Lieferbedingungen. Beuth Verlag GmbH, Berlin
- Dodd, M. 2008 Characterization of Ozon-Based Oxidative Treatment as a Means of Eliminating the Target-Specific Biological Activities of Municipal Wastewater-Borne Antibacterial Compounds, Dissertation an der ETH, Zürich, Schweiz, No. 17934
- DVGW W 225 (A) 2002 Ozon in der Wasseraufbereitung, Technisches Regelwerk des DVGW, Mai 2002 - Arbeitsblatt, DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V. - Technisch-wissenschaftlicher Verein, Bonn
- DVGW W 239 (A) 2011 Entfernung organischer Stoffe bei der Trinkwasseraufbereitung durch Adsorption an Aktivkohle. Technische Regel - Arbeitsblatt, DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V. - Technisch-wissenschaftlicher Verein, Bonn
- DWA 2008 Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf - Arzneistoffe. DWA-Themen, DWA e.V., Hennef
- DWA 2014 Bedeutung von Transformationsprodukten für den Wasserkreislauf. DWA-Themen, DWA e.V., Hennef
- DWA-FA KA-3 2013 Anthropogene Spurenstoffe in Indirekteinleitungen -Bedeutung und Handlungsbedarf aus Sicht der Abwasserbeseitigungspflichtigen Einleitung von Abwasser aus gewerblichen und industriellen Betrieben in eine öffentliche Abwasseranlage. *Korrespondenz Abwasser*. Jg. 60, H. 1, S. 26-29
- Eawag 2009 Ozonung von gereinigtem Abwasser. Schlussbericht Pilotversuche Regensdorf, Studie für das Bundesamt für Umwelt (BAFU) und das Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft (AWEL) des Kantons Zürich, Schweiz
- Eawag 2012 Ergänzende Untersuchungen zur Elimination von Mikroverunreinigungen auf der Ara Neugut. Eawag - Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, im Auftrag für das Bundesamt für Umwelt (BAFU), Bern, Schweiz
- Eawag 2016 Arzneimittel und Mikroschadstoffe in Gewässern - Elimination im Spannungsfeld ökologischer Anforderungen und technischer Innovation. Fachtagung Mikroschadstoffelimination, 19. und 20. September 2016, Düsseldorf

- UVEK 2016 Erläuternder Bericht zur Verordnung des Eidgenössischen Department für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK - zur Überprüfung des Reinigungseffektes von Maßnahmen zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei Abwasserreinigungsanlagen. Referenz / Aktenzeichen: O434-3565
- EU Parlament und Rat 2000 Richtlinie [2000/60/EG](#) des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik
- Firk, W.;
Barjenbruch, M. 2014 Möglichkeiten der Elimination von anthropogenen Spurenstoffen auf kommunalen Kläranlagen. In: Korrespondenz Abwasser 2014. (61) Nr. 10, S. 861-875
- Fleiner, J.;
Wittmer, A.;
Böhler, M.;
McArdell, C.S.;
Teichler, R.;
Bourgin, M.;
Schachtler, M.;
Siegrist, H. 2015 Ozonung ARA Neugut, Dübendorf - Großtechnische Optimierung der Ozondosierung. Schlussbericht UTF-Projekt-Nr.: 358.38.10/IDM 2006.2423.308, Eawag 85341, Dübendorf, Schweiz, 11. Dezember 2015
- Gälli, R.;
Ort, C.;
Schärer, M. 2009 Mikroverunreinigungen in den Gewässern. Bewertung und Reduktion der Schadstoffbelastung aus der Siedlungsentwässerung. Umweltwissen Nr. 0917. Bundesamt für Umwelt, Bern, Schweiz
- Golloch, A.;
von Sonntag, C.;
Nöthe, T. 2004 Einsatz oxidativer Verfahren (vornehmlich von Ozon) bei der Nachbehandlung von Abwasser aus kommunalen Kläranlagen - Chemische Aspekte, Literaturstudie. Dortmund
- Google Maps 2017 <https://www.google.de/maps/place/Wittekindstraße,+Detmold/@51.946045,8.8619582,597m/data=!3m1!1e3!4m5!3m4!1s0x47ba437f71c6c8fd:0x41c3d8173d842566!8m2!3d51.9457805!4d8.8655738?hl=de>
- Götz, Ch.;
Otto, J.;
Singer, H. 2015 Überprüfung des Reinigungseffektes - Auswahl geeigneter organischer Spurenstoffe, Fachartikel. Aqua & Gas, 95 (2), S. 34-40
- Grünebaum, T. 2011 Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen. Abschlussbericht zur Phase 1, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
- Günthert, F. W.;
Rödel, S. 2013 Bewertung vorhandener Technologien für die Elimination anthropogener Spurenstoffe auf kommunalen Kläranlagen. Abschlussbericht, Institut für Wasserwesen, Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität der Bundeswehr München, Neubiberg
- Herbst, H.;
Hilbig, R. 2012 InfraStruktur Neuss - Einbindung einer Anlage zur Spurenstoffelimination mittels Aktivkohle in die Abwasserfiltration der Kläranlage Neuss-Ost, Machbarkeitsstudie, Grontmij mbH, Köln
- Herbst, H.;
Maus, C. 2013 Spurenstoffelimination auf der Kläranlage Warburg. Machbarkeitsstudie im Auftrag des Kommunalunternehmens der Stadt Warburg. Grontmij mbH, Köln

- Herbst, H.;
Maus, C.;
Sasse, R. 2014 Abwasserozonung - Optimierte Auslegung auf Basis mehrjähriger Betriebserfahrung. 15. Kölner Kanal und Kläranlagen Kolloquium am 1. und 2. Oktober 2014, Köln
- Hertel, M.;
Maurer, P.;
Steinmetz, H. 2014 Auswahl und Überprüfung granulierter Aktivkohlen (GAK) für den Einsatz in kontinuierlich gespülten Filtern. Wasser und Abfall, 16. Jahrgang, Heft 11, S. 40 - 45
- Hillenbrand, T;
Tettenborn, F;
Menger-Krug, E;
Marscheider-Weidmann, F;
Fuchs, S;
Toshovski, S;
Kittlaus, S;
Metzger, S;
Tjoeng, I;
Wermter, P;
Kersting, M;
Abegglen, C. 2015 Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer. Texte 86/2014. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau
- Hiller, C. 2016 Pulveraktivkohle zur Entfernung von Mikroverunreinigungen. Praxisbeispiel „Klärwerk Steinhäule“ in Ulm/Neu-Ulm. In: KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 63, 02.2016 (2), S. 103-107.
- Huber, M.M. 2004 Elimination of pharmaceuticals during oxidative treatment of drinking water and wastewater: application of ozone and chlorine dioxide, Dissertation an der ETH, Zürich, Schweiz, No. 15768
- Hydro-Ingenieure 2012 Zentralkläranlage Detmold, Einsatz von Aktivkohle / Alternative Verfahrenstechniken. Machbarkeitsstudie, Hydro-Ingenieure Planungsgesellschaft für Siedlungswasserwirtschaft mbH, Düsseldorf, im Auftrag der Stadt Detmold
- Hydro-Ingenieure 2016 Fachgespräch bei Hydro-Ingenieure Planungsgesellschaft für Siedlungswasserwirtschaft mbH, Düsseldorf, am 24.11.2016
- Jagemann, P.;
Lyko, S.;
Herbst, H.;
Türk, J. 2012 Ergebnisse der großtechnischen Versuche zur Entfernung von Mikroverunreinigungen auf den Kläranlagen Bad Sassendorf und Duisburg-Vierlinden. Vortrag auf der 45. Essener Tagung 2012, 16. März 2012, Essen, Gewässerschutz · Wasser · Abwasser, Band 230, Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e.V. Aachen
- Jedele, K. 2015 Persönliche Mitteilung durch den Geschäftsführer der Dr.-Ing. Jedele & Partner GmbH, Herrn Dr.-Ing. Klaus Jedele, am 08.06.2015
- Jedele, K.;
Müller, M. 2015a Technologien zur Entfernung von Spurenstoffen und Keimen. Eine Bewertung der in Schussen Aktivplus realisierten Methoden aus Sicht des Ingenieurs, Fachvortrag auf der Abschlussveranstaltung des BMBF-Verbundprojektes Schussen Aktivplus, 22.04.2015, Langenargen
- Jedele, K.;
Müller, M. 2015b Bilanzierung und Kosten - Nutzen - Abschätzungen für das Einzugsgebiet der Schussen auf der Basis von Expositions- und Wirkdaten. Fachvortrag auf der Abschlussveranstaltung des BMBF - Verbundprojektes Schussen Aktivplus, 22.04.2015, Langenargen

- Jekel, M.;
Altmann, J.;
Ruhl, A. S.;
Sperlich, A.;
Schaller, J.;
Gnirß, R.;
Miehe, U.;
Stapf, M.;
Remy, Ch.;
Mutz, D. 2016 Integration der Spurenstoffentfernung in Technologieansätzen der 4. Reinigungsstufe in Klärwerken. Hrsg. Jekel und Ruhl, Universitätsverlag der TU Berlin. Identisch mit Abschlussbericht zum Projekt: Vergleich verschiedener Verfahrensvarianten der weitergehenden Abwasserreinigung zur Entlastung der Berliner Gewässer – Integration der Spurenstoffentfernung in Technologieansätze der 4. Reinigungsstufe bei Klärwerken. Gefördert im Umweltentlastungsprogramm II (UEP II) der Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umwelt Berlin, kofinanziert durch die Europäische Union, Projektnummer 11325UEPII/2
- Jekel, M.;
Dott, W. 2013 Leitfaden, Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf Ergebnisse des Querschnittsthemas, Indikatorsubstanzen, NaWaM - RiSKWa, Bundesministerium für Bildung und Forschung, DECHEMA e.V., Frankfurt am Main
- Joss, A. 2015 Biologische Reinigung und Aktivkohlebehandlung von Abwässern. Fachvortrag vom Eawag Infotag am 03.09.2015, Lausanne, Schweiz
- Kaub, J. M.;
Biebersdorf, N. 2014 Kläranlage Wesel - 4. Reinigungsstufe zur Elimination von Mikroschadstoffen. Machbarkeitsstudie im Auftrag der Stadtwerke Wesel. Tutthahs & Meyer Ingenieurgesellschaft mbH, Bochum
https://www.lanuv.nrw.de/uploads/tx_mmkresearchprojects/01_Studie_4_Stufe_20140514.pdf
- Klaer, K.;
Montag, D.;
Pinnekamp, P.;
Veith, M.;
Stürznickel, K.-H. 2013 Spurenstoffelimination durch den kombinierten Einsatz von granulierter Aktivkohle und Ozon am Beispiel der Kläranlage Leverkusen. 10. Aachener Tagung Wasser und Membranen vom 29.10. bis 30.10.2013, Aachen, Konferenzbeiträge S. 245 bis 256
- Knollmann, J.;
Hübner, H. 2013 Ertüchtigung der Zentralkläranlage Rietberg zur Elimination von Spurenstoffen. Variantenbetrachtung und Machbarkeitsstudie im Auftrag der Stadt Rietberg - Abwasserbetrieb
- KOM-M.NRW 2016a Website des Kompetenzzentrums Mikroschadstoffe.NRW. <http://www.masterplan-wasser.nrw.de>, zuletzt aufgerufen am 01.03.2017
- KOM-M.NRW 2016b Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination. Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW, Stand 01.09.2016
- KOM-M.NRW 2015 Mikroschadstoffelimination machbar? - Zusammenstellung wesentlicher Inhalte einer Machbarkeitsstudie für Anlagen zur Mikroschadstoffelimination. Stand: 07.04.2015
- KomS.BW 2014 Handlungsempfehlungen zur Vergleichskontrolle und zur Betriebsüberwachung der 4. Reinigungsstufe. Hg. V. Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg, zuletzt geprüft 27.01.2017
- KomS.BW 2017 Website des Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg. <http://www.koms-bw.de/>, aufgerufen am 27.01.2017
- Kuch, B. 2015 Indikatorparameter für die 4. Reinigungsstufe. AQS-Jahrestagung 2014/15. Stuttgart.

- Kuhlmann, S.;
Böhm, F. 2016 Planung der 4. Reinigungsstufe. wwt Wasserwirtschaft Wassertechnik, 66 (2016) 9, S. 41-45
- LiSeverband 2016 Den Spurenstoffen auf der Spur in Dülmen – Herkunftsanalyse und Sensibilisierung zur Vermeidung des Eintrages von Spurenstoffen in Dülmen. Abschlussbericht des F&E-Vorhabens, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), AZ 500-8657198/0001.F
- LUBW 2014 Spurenstoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg. LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg. Karlsruhe
- Lyko, S. 2014 Aktuelle Erkenntnisse bei Planung Betrieb von Ozonanlagen. Fachvortrag beim Praxisseminar „Strategien zur Spurenstoff-elimination auf Kläranlagen“ des DWA-Landesverbandes NRW am 21.05.2014 in Köln
- Margot, J. 2015 Betriebsüberwachung von Anlagen zur Behandlung von Mikroverunreinigungen. VSA-Seminar: Elimination von Mikroverunreinigungen. Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute. Bern, 11.11.2015
- Margot, J.;
Kienle, C.;
Magnet, A.;
Weil, M.;
Rossi, L.;
De Alencastro, L.F.;
Abegglen, C.;
Thonney, D.;
Chèvre, N.;
Schärer, M.;
Barry, D.A. 2013 Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon. Sci. Total Environ., Vol. 461-462, pp. 480-498
- Maus, C.;
Ante, S. 2016 Mikroschadstoffelimination auf der Kläranlage Münster-Geist, Machbarkeitsstudie. Grontmij GmbH, Köln
- Meda, A. 2012 Einsatz von Biofiltern für die Wasser- und Nährstoffwiederverwendung und für die weitergehende Abwasserreinigung zur Spurenstoffentfernung. Dissertation. TU Darmstadt
- Meier, J. F.;
Austermann-Haun, U.;
Alt, K.;
Kuhlmann, S. 2016 Pilotprojekt zur Mikroschadstoffelimination mittels Ozonung auf der ZKA Detmold. KA Korrespondenz Abwasser Abfall 63 (2016) 1, S. 28-36
- Metzger, S. 2010 Einsatz von Pulveraktivkohle zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser, Dissertation, Oldenbourg Industrieverlag GmbH, München
- Metzger, S.;
Rößler, A.;
Türk, J.;
Antakyali, D.;
Schulz, J.;
Wunderlin, P.;
Meier, A. 2016 Status quo der Erweiterung von Kläranlagen um eine Stufe zur gezielten Spurenstoffelimination. In: Modernisierungsreport - Sonderausgabe der Fachzeitschrift WWT 2015/2016

- MKULNV NRW 2014 Leitfaden Monitoring Oberflächengewässer - Teil D, www.flussgebiete.nrw.de/index.php/Leit-faden_Monitoring_Oberflächengewässer_Teil_D_/Anlage_4. Stand 2014, aufgerufen 17.01.2017
- Nahrstedt, A.;
Alt, K.;
Schlösser, F.;
Austermann, H.;
Roderfeld, H.;
Sürder, T. 2015 Großtechnische Versuche zur Elimination von Spurenstoffen auf der Kläranlage Harsewinkel – Einsatz granulierter Aktivkohle. IWW Mülheim an der Ruhr, Förderkennziffer Bez.-Reg. Detmold 01/13-HA
- Nahrstedt, A.;
Rohn, A.;
Alt, K.;
Wu, X.;
Schlösser, F.;
Merten, M.;
Müller, M.;
Giskow, R.;
Sürder, T. 2016 Mikroschadstoffelimination mittels granulierter Aktivkohle im Ablauf der Kläranlage Gütersloh-Putzhagen. Abschlussbericht, IWW Mülheim an der Ruhr, Förderkennziffer Bez.-Reg. Detmold M-03/12 Gt, gefördert durch das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Mai 2016
- Nordic Water 2017 Persönliche Mitteilung am 20.1.2017
- Pinnekamp, J.;
Beier, S.;
Cramer, C.;
Schröder, H. Fr.;
Mauer, C.;
Selke, D. 2009 Eliminierung von Spurenstoffen aus Krankenhausabwässern mit Membrantechnik und weitergehenden Behandlungsverfahren - Pilotprojekt Kreiskrankenhaus Waldbröl. Abschlussbericht, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
- Pinnekamp, J.;
Bornemann, C. 2012 Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen, insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch den Einsatz von Aktivkohle (MIKROFlock). Abschlussbericht, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV)
- Reungoat, J.;
Macova, M.;
Escher, B.I.;
Carswell, S.;
Keller, J. 2010 Removal of micropollutants and reduction of biological activity in a full scale reclamation plant using ozonation and activated carbon filtration, Water Research, Volume 44, Issue 2, pp. 625-637
- Reungoat, J.;
Escher, B.I.;
Macova, M.;
Argaud, F.X.;
Gernjak, W.;
Keller, J. 2012 Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents. Water research 46 (2012), S. 863-872
- Reungoat, J.;
Escher, B.I.;
Macova, M.;
Keller, J. 2011 Biofiltration of wastewater treatment plant effluent: Effective removal of pharmaceuticals and personal care products and reduction of toxicity. Water Research, Volume 45, Issue 9. S. 2751-2762
- Riße, H.;
Gredigk-Hoffmann, S;
Palmowski, L;
Veltmann, K;
Mauer, C;
Simsheuser, C. 2011 Energiebedarf von Verfahren zur Elimination von organischen Spurenstoffen – Phase I. Hg. V. RWTH Aachen. Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Aachen, zuletzt geprüft am 30.10.2016

- Roeske, W. 2007 Trinkwasser Desinfektion. 2. Auflage. Hrsg. Klaus Ritter. Oldenbourg Industieverlag München
- Rößler, A.; Kapp, H. 2012 Verminderung von estrogen wirksamen Substanzen im Abwasser durch den Einsatz von Pulveraktivkohle - Überprüfung der Wirksamkeit anhand einen Fischmonitorings sowie begleitender Analytik. Hochschule Biberach, Oktober 2012. www.koms-bw.de/pulsepro/data/img/uploads/Adsorptionsstufe_Fischmonitoring.pdf
- Rummler, M.; Harmjanßen, K. 2014a Möglichkeiten der Elimination prioritärer Stoffe in der Kläranlage Greven. Abschlussbericht, im Auftrag für die Technischen Betriebe Greven, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
- Rummler, M.; Harmjanßen, K. 2014b Möglichkeiten der Elimination prioritärer Stoffe in der Kläranlage Stadtlohn. Abschlussbericht, gefördert durch das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Havixbeck, Mai 2014.
- Schaar, H.; Kreuzinger, N.; Ferk, F.; Misik, M.; Sommer, R.; Schürhagl, R.; Grillitsch, B.; Altmann, D.; Möstl, E.; Bartel, C. 2011 KomOzon - Technische Umsetzung und Implementierung einer Ozonungsstufe für nach dem Stand der Technik gereinigtes kommunales Abwasser - Heranführung an den Stand der Technik. Endbericht. Lebensmittelministerium, Wien, Österreich iw.tuwien.ac.at/fileadmin/mediapool.../KomOzon/KomOzon_Endbericht.pdf
- Schröder K.-H.; Grömping, M. 2013 Einsatz von Aktivkohle auf der Kläranlage Gütersloh-Putzhagen. Fachvortrag auf dem DWA-Praxisseminar „Strategien zur Spurenstoffelimination auf Kläranlagen“, Kläranlage Obere Lutter, Gütersloh, 03.07.2013
- Schumacher, J. 2006 Ozonung zur weitergehenden Aufbereitung kommunaler Kläranlagenabläufe. Dissertation, Technischen Universität Berlin, Berlin.
- SchussenAktivplus 2015 Webaufttritt des Projektes Schussen Aktivplus. <http://schussenaktivplus.de/>, aufgerufen am 20.05.2015
- Simpson, D.R. 2008 Biofilm processes in biologically active carbon water purification. Water Research, Volume 42, Issue 12, pp. 2839-2848
- Sistig, J. 2016 Spurenstoffentfernung - Vergleich der Eliminationsleistungen verschiedener Technologien im Hinblick auf aktuelle Leitparameter. Masterarbeit an der FH Aachen
- Sontheimer, H.; Frick, B.R.; Fettig, J.; Hörner, G.; Hubele, C.; Zimmer, G. 1985 Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)
- Stetter, D.; Rohn, A. 2015 persönliche Mitteilung. Mitarbeiter des IWW, Mülheim an der Ruhr

- | | | |
|---------------------------|-------|---|
| Ternes, T.A.;
Joss, A. | 2006 | Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances -
The challenge of micropollutants in urban water management.
IWA publishing, London, ISBN 9781843390930 |
| Triebkorn, R. | 2012 | Modellstudie zur Effizienz der Reduktion der Gehalte an
anthropogenen Spurenstoffen durch Aktivkohle in Kläranlagen:
Monitoring vor Inbetriebnahme der Adsorptionsstufe auf der
Kläranlage Langwiese „SchussenAktiv“, UVM-Vorhaben
Nr. 306/2010. Abschlussbericht an das Ministerium für Umwelt,
Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg |
| TrinkwV | 2001 | Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen
Gebrauch (Trinkwasserverordnung). in der Fassung der
Bekanntmachung vom 10. März 2016 (BGBl. I S. 459), die durch
Artikel 4 Absatz 21 des Gesetzes vom 18. Juli 2016 (BGBl. I S.
1666) geändert worden ist" |
| UBA | 2009 | Identifizierung und Bewertung ausgewählter Arzneimittel und
ihrer Metaboliten (Ab- und Umbauprodukte) im Wasserkreislauf.
Projektbericht. FKZ 206 61 202. Freiburg. März 2009 |
| von Gunten, U. | 2003a | Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and
product formation. Water Research 37 (7), S. 1443-1467 |
| von Gunten, U. | 2003b | Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product
formation in presence of bromide, iodide or chlorine. Water
Research 37 (7), S. 1469-1487 |

8 Anhang

8.1 Machbarkeitsstudien in Nordrhein-Westfalen

Stand: 07.01.2016, LANUV NRW, F&E-Projekte zur Abwasserbeseitigung

Tabelle 36: Auflistung von Machbarkeitsstudien des LANUV NRW von 2011 - 2016

Projektbezeichnung	Jahr	Projektbezeichnung	Jahr
Kläranlage Gütersloh-Putzhagen	2011	Kläranlage Sendenhorst-Brock	2015
Kläranlage Neuss-Ost	2012	Kläranlage Schloß Holte-Stukenbrock	2015
Kläranlage Bad Oeynhausen:	2012	Kläranlage Metelen	2015
Kläranlage Harsewinkel	2012	Kläranlage Mettingen	2015
Gruppenklärwerk Paderborn- Sande	2013	Kläranlage Südlohn	2015
Zentralkläranlage Rietberg	2013	ZKA Detmold	2015
Kläranlage Warburg	2013	Kläranlage Wuppertal- Buchenhofen	2015
Kläranlage Neuss-Ost – Phase II	2013	Kläranlage Bielefeld-Brake	2015
Kläranlage Rheda-Wiedenbrück	2013	Kläranlage Dülmen	2015
Kläranlage Minden	2013	Kläranlage Salzkotten-Verne	2015
Kläranlage Löhne	2013	Kläranlage Lengerich	2015
Kläranlage Ochtrup	2013	Kläranlage Saerbeck	2015
Kläranlage Borken	2014	Kläranlage Harsewinkel-	2015
Kläranlage Espelkamp	2014	Kläranlage Barntrup-Testphase 2014	2015
Kläranlage Bad Lipspringe	2014	Kläranlage Ennigerloh	2015
Kläranlage Wesel	2014	Zentralkläwerk Ahaus	2015
Kläranlage Barntrup	2014	Kläranlage Rheine-Nord	2015
Kläranlage Herford	2014	Kläranlage Legden	2015
Kläranlage Greven	2014	Kläranlage Neuenkirchen/Wettringen	2015
Kläranlage Lemgo	2014	Kläranlage Lübbecke	2015
Kläranlage Duisburg-Hochfeld	2014	Kläranlage Grundsteinheim	2015
Kläranlage Drensteinfurt	2014	Kläranlage Velen	2015
Kläranlage Höxter	2014	Kläranlage Gütersloh-Putzhagen	2016
Kläranlage Emmerich	2014	Kläranlage Siegen	2016
Kläranlage Stadtlohn	2014	Kläranlage Münster-Geist	2016
Kläranlage Rhede	2015		
Kläranlage Ahlen	2015		
Kläranlage Heiden	2015		
Kläranlage Wesseling-Rodderweg	2015		

Übersichtskarte von Machbarkeitsstudien in NRW

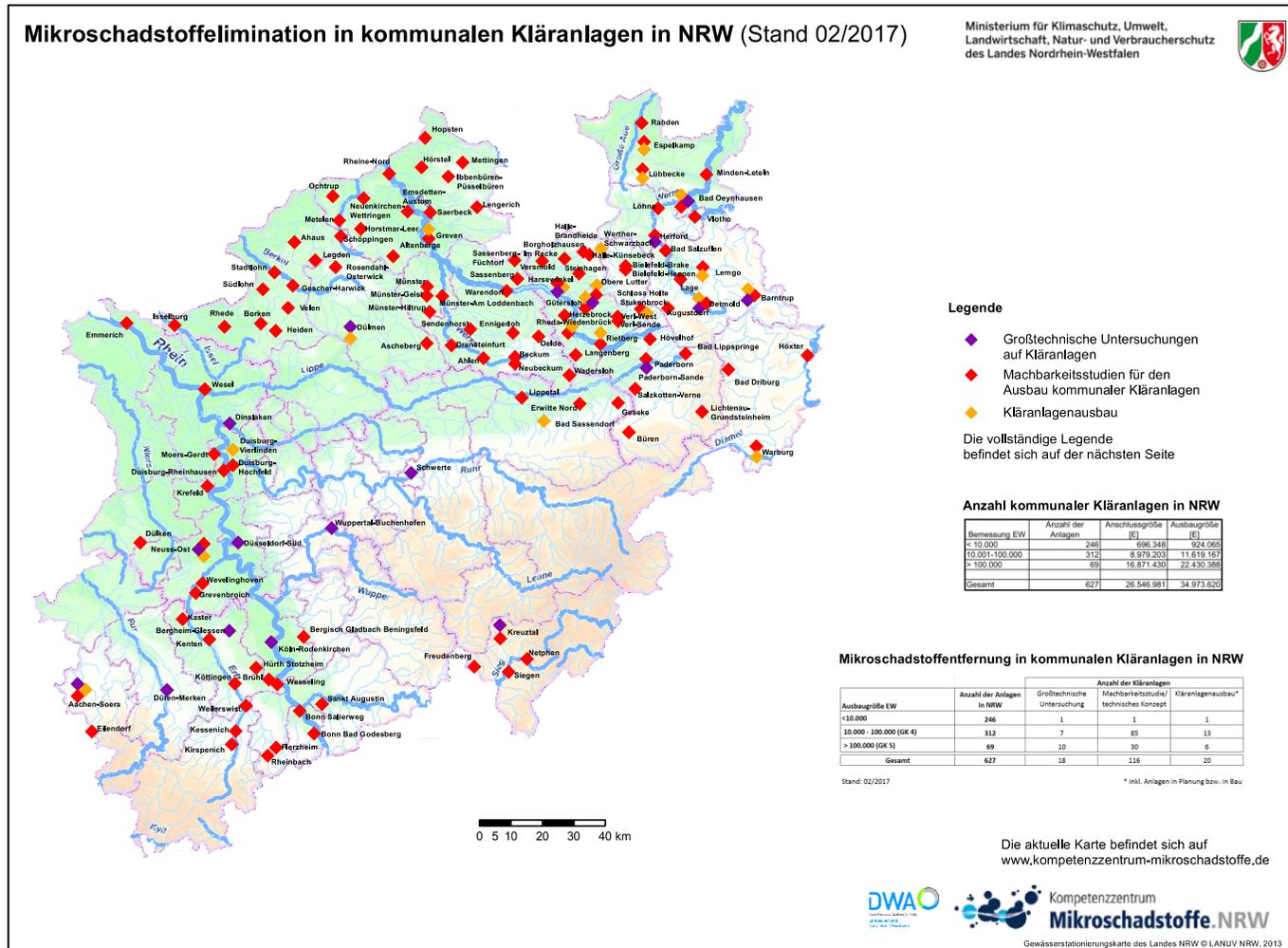


Abbildung 42: Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen in NRW (Stand 02/2017) (KOM-M.NRW 2017)

8.2 Zu- und Ablaufkonzentrationen an den einzelnen Probetagen

Tabelle 37: Messergebnisse Probenahmetag 1 (27.4.2016)

Parameter	Einheit	Zulauf Gesamt	Ablauf GAK	Ablauf Ozonung	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2
AFS	mg/l	8	4	12	2	9
NO ₃ -N	mg/l	1,0	0,41	2,4	2,2	3,6
NO ₂ -N	mg/l	2,53	1,42	2	0,211	0,367
NH ₄ -N	mg/l	3,5	3,8	2,4	0,99	0,93
TN _b	mg/l	7	6	7	4	6
DOC	mg/l	8,5	4,2	8,4	1,9	3,9
TOC	mg/l	8,3	4,4	15	2,3	4,1
CSB	mg/l	27	< 15	23	< 15	< 15
Amidotrizoesäure	µg/l	11,5	1,6	12,6	< 0,05	2,6
Atenolol	µg/l	0,094	< 0,05	0,075	< 0,05	< 0,05
Benzotriazol	µg/l	3,9	< 0,05	3,8	< 0,05	< 0,05
Bezafibrat	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Bisoprolol	µg/l	0,37	< 0,05	0,32	< 0,05	< 0,05
Carbamazepin	µg/l	0,83	< 0,05	0,49	< 0,05	< 0,05
Clarithromycin	µg/l	0,69	< 0,05	0,57	< 0,05	< 0,05
Diclofenac	µg/l	4,4	< 0,05	2,1	< 0,05	< 0,05
Diuron	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Iomeprol	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Iopamidol	µg/l	0,1	< 0,05	0,11	< 0,05	< 0,05
Iopromid	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Isoproturon	µg/l	0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Metoprolol	µg/l	4,7	< 0,05	4,3	< 0,05	< 0,05
Naproxen	µg/l	0,77	< 0,05	0,39	< 0,05	< 0,05
Oxazepam	µg/l	0,23	< 0,05	0,23	< 0,05	< 0,05
Phenazon	µg/l	0,47	< 0,05	0,23	< 0,05	< 0,05
Sotalol	µg/l	0,16	< 0,05	0,11	< 0,05	< 0,05
Sulfamethoxazol	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Terbutryn	µg/l	0,066	< 0,05	0,055	< 0,05	< 0,05

Tabelle 38: Messergebnisse Probenahmetag 2 (15.06.2016)

Parameter	Einheit	Zulauf Gesamt	Ablauf GAK	Ablauf Ozonung	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2
AFS	mg/l	4	2	3	< 2	< 2
NO ₃ -N	mg/l	< 1,2	< 1,2	< 1,2	1,6	1,4
NO ₂ -N	mg/l	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
NH ₄ -N	mg/l	0,09	0,27	0,09	< 0,04	< 0,04
TN _b	mg/l	3	3	3	3	3
DOC	mg/l	12	12	15	10	15
TOC	mg/l	11	7,3	13	6,5	13
CSB	mg/l	< 15	< 15	< 15	< 15	< 15
Amidotrizesäure	µg/l	12,1	4,8	11,3	0,27	9,8
Atenolol	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzotriazol	µg/l	3	< 0,05	2,1	< 0,05	0,084
Bezafibrat	µg/l	0,16	< 0,05	0,089	< 0,05	< 0,05
Bisoprolol	µg/l	0,2	< 0,05	0,13	< 0,05	< 0,05
Carbamazepin	µg/l	0,59	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Clarithromycin	µg/l	0,16	< 0,05	0,062	< 0,05	< 0,05
Diclofenac	µg/l	3,5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Diuron	µg/l	0,055	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
lomeprol	µg/l	0,15	< 0,05	0,1	< 0,05	< 0,05
Iopamidol	µg/l	< 0,05	< 0,05	0,07	< 0,05	0,12
Iopromid	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Isoproturon	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Metoprolol	µg/l	2,9	< 0,05	1,9	< 0,05	< 0,05
Naproxen	µg/l	0,46	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Oxazepam	µg/l	0,16	< 0,05	0,089	< 0,05	< 0,05
Phenazon	µg/l	0,12	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sotalol	µg/l	0,093	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sulfamethoxazol	µg/l	0,26	< 0,05	0,066	< 0,05	< 0,05
Terbutryn	µg/l	0,081	< 0,05	0,067	< 0,05	< 0,05

Tabelle 39: Messergebnisse Probenahmetag 3 (11.07.2016)

Parameter	Einheit	Zulauf Gesamt	Ablauf GAK	Ablauf Ozonung	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2
AFS	mg/l	4				
NO ₃ -N	mg/l	1,8				
NO ₂ -N	mg/l	< 0,03				
NH ₄ -N	mg/l	< 0,39				
TN _b	mg/l	3				
DOC	mg/l	9,3				
TOC	mg/l	10				
CSB	mg/l	25				
Amidotrizoesäure	µg/l	19				
Atenolol	µg/l	< 0,05				
Benzotriazol	µg/l	3,1				
Bezafibrat	µg/l	0,07				
Bisoprolol	µg/l	0,3				
Carbamazepin	µg/l	1,1				
Clarithromycin	µg/l	0,07				
Diclofenac	µg/l	2,2				
Diuron	µg/l	< 0,05				
lomeprol	µg/l	< 0,05				
Iopamidol	µg/l	0,95				
Iopromid	µg/l	< 0,05				
Isoproturon	µg/l	0,084				
Metoprolol	µg/l	6				
Naproxen	µg/l	0,31				
Oxazepam	µg/l	0,26				
Phenazon	µg/l	0,19				
Sotalol	µg/l	0,2				
Sulfamethoxazol	µg/l	0,41				
Terbutryn	µg/l	0,16				

Es ist ausschließlich die Zulaufprobe analysiert worden wegen Ausfall der Ozonanlage.

Tabelle 40: Messergebnisse Probenahmetag 4 (03.08.2016)

Parameter	Einheit	Zulauf Gesamt	Ablauf GAK	Ablauf Ozonung	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2
AFS	mg/l	4	4	3	< 2	< 2
NO ₃ -N	mg/l	< 1,13	< 1,13	< 1,13	1,5813	1,3554
NO ₂ -N	mg/l	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
NH ₄ -N	mg/l	0,70	0,78	0,39	< 0,39	< 0,39
TN _b	mg/l	2	2	2	2	1
DOC	mg/l	7,9	5,4	7,1	2,3	4,2
TOC	mg/l	8,3	5,7	7,7	2,5	4,4
CSB	mg/l	24	17	17	< 15	< 15
Amidotrizesäure	µg/l	12	6,7	13	1,9	13
Atenolol	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzotriazol	µg/l	2	< 0,05	1,5	< 0,05	0,077
Bezafibrat	µg/l	0,16	< 0,05	0,1	< 0,05	< 0,05
Bisoprolol	µg/l	0,32	< 0,05	0,18	< 0,05	< 0,05
Carbamazepin	µg/l	0,9	< 0,05	0,15	< 0,05	< 0,05
Clarithromycin	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Diclofenac	µg/l	3	0,22	0,19	< 0,05	< 0,05
Diuron	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Iomeprol	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Iopamidol	µg/l	< 0,05	0,25	< 0,05	< 0,05	0,45
Iopromid	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Isoproturon	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Metoprolol	µg/l	3,4	< 0,05	2,2	< 0,05	< 0,05
Naproxen	µg/l	0,22	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Oxazepam	µg/l	0,28	< 0,05	0,19	< 0,05	< 0,05
Phenazon	µg/l	0,11	< 0,05	0,056	< 0,05	< 0,05
Sotalol	µg/l	0,18	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sulfamethoxazol	µg/l	0,21	< 0,05	0,12	< 0,05	< 0,05
Terbutryn	µg/l	0,24	< 0,05	0,16	< 0,05	< 0,05

Tabelle 41: Messergebnisse Probenahmetag 5 (25.08.2016)

Parameter	Einheit	Zulauf Gesamt	Ablauf GAK	Ablauf Ozonung	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2
AFS	mg/l	< 2	< 2	5	< 2	< 2
NO ₃ -N	mg/l	< 1,13	< 1,13	1,1	1,6	2,3
NO ₂ -N	mg/l	< 0,03	< 0,03	0,19	< 0,03	< 0,03
NH ₄ -N	mg/l	1,1	1,0	0,54	< 0,39	< 0,39
TN _b	mg/l	3	2	2	2	2
DOC	mg/l	6,4	4,3	6,1	2,3	6,8
TOC	mg/l	7,0	4,5	6,3	2,4	5,2
CSB	mg/l	18	< 15	25	< 15	< 15
Amidotrizoensäure	µg/l	23	17	23	4,1	25
Atenolol	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzotriazol	µg/l	2,8	0,11	1,8	< 0,05	0,22
Bezafibrat	µg/l	0,18	< 0,05	0,1	< 0,05	< 0,05
Bisoprolol	µg/l	0,34	< 0,05	0,2	< 0,05	< 0,05
Carbamazepin	µg/l	1,4	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Clarithromycin	µg/l	0,092	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Diclofenac	µg/l	3,2	0,21	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Diuron	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
lomeprol	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Iopamidol	µg/l	0,56	0,49	0,64	0,062	0,48
Iopromid	µg/l	0,1	< 0,05	0,054	< 0,05	< 0,05
Isoproturon	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Metoprolol	µg/l	6,2	< 0,05	2,4	0,053	0,1
Naproxen	µg/l	0,25	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Oxazepam	µg/l	0,26	< 0,05	0,17	< 0,05	< 0,05
Phenazon	µg/l	0,18	< 0,05	0,063	< 0,05	< 0,05
Sotalol	µg/l	0,18	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sulfamethoxazol	µg/l	0,27	0,093	0,15	< 0,05	< 0,05
Terbutryn	µg/l	0,17	< 0,05	0,12	< 0,05	< 0,05

Tabelle 42: Messergebnisse Probenahmetag 6 (21.09.2016)

Parameter	Einheit	Zulauf Gesamt	Ablauf GAK	Ablauf Ozonung	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2
AFS	mg/l	6	2	5	< 2	< 2
NO ₃ -N	mg/l	6,6	5,6	6,8	6,1	6,8
NO ₂ -N	mg/l	0,17	< 0,03	0,40	< 0,03	< 0,03
NH ₄ -N	mg/l	1,09	1,24	0,39	< 0,39	< 0,39
TN _b	mg/l	8	8	9	8	9
DOC	mg/l	7,9	5,4	7,4	2,9	4,8
TOC	mg/l	8,8	5,8	7,5	3,0	4,9
CSB	mg/l	23	18	20	< 15	< 15
Amidotrizesäure	µg/l	24	25	28	11	30
Atenolol	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzotriazol	µg/l	3,8	0,2	2,9	< 0,05	0,19
Bezafibrat	µg/l	0,18	< 0,05	0,1	< 0,05	< 0,05
Bisoprolol	µg/l	0,39	< 0,05	0,27	< 0,05	< 0,05
Carbamazepin	µg/l	1,3	0,063	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Clarithromycin	µg/l	0,16	< 0,05	0,083	< 0,05	< 0,05
Diclofenac	µg/l	3,4	0,44	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Diuron	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Iomeprol	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Iopamidol	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Iopromid	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Isoproturon	µg/l	0,056	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Metoprolol	µg/l	12	0,2	4,9	< 0,05	0,089
Naproxen	µg/l	0,49	0,065	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Oxazepam	µg/l	0,35	< 0,05	0,22	< 0,05	< 0,05
Phenazon	µg/l	0,25	0,054	0,077	< 0,05	< 0,05
Sotalol	µg/l	0,28	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sulfamethoxazol	µg/l	0,4	0,15	0,15	< 0,05	< 0,05
Terbutryn	µg/l	0,17	< 0,05	0,11	< 0,05	< 0,05

Tabelle 43: Messergebnisse Probenahmetag 7 (25.10.2016)

Parameter	Einheit	Zulauf Gesamt	Ablauf GAK	Ablauf Ozonung	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2
AFS	mg/l	5	3	3	< 2	< 2
NO ₃ -N	mg/l	1,4	1,4	2,3	3,6	4,7
NO ₂ -N	mg/l	0,32	0,16	0,53	0,06	0,04
NH ₄ -N	mg/l	2,3	2,3	1,6	< 0,39	< 0,39
TN _b	mg/l	5	4	4	4	5
DOC	mg/l	7,7	7,7	9,7	4,1	5,2
TOC	mg/l	11	7,7	8,6	3,7	5,2
CSB	mg/l	28	22	21	< 15	< 15
Amidotrizoesäure	µg/l	9	13	9	9	14
Atenolol	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzotriazol	µg/l	4,2	0,24	3,2	< 0,05	0,2
Bezafibrat	µg/l	0,4	0,09	0,27	< 0,05	< 0,05
Bisoprolol	µg/l	0,31	< 0,05	0,2	< 0,05	< 0,05
Carbamazepin	µg/l	0,61	0,073	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Clarithromycin	µg/l	0,18	< 0,05	0,079	< 0,05	< 0,05
Diclofenac	µg/l	4	0,9	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Diuron	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Iomeprol	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Iopamidol	µg/l	< 0,05	0,33	< 0,05	< 0,05	0,31
Iopromid	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Isoproturon	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Metoprolol	µg/l	4	0,16	3,4	< 0,05	0,091
Naproxen	µg/l	0,45	0,09	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Oxazepam	µg/l	0,23	< 0,05	0,17	< 0,05	< 0,05
Phenazon	µg/l	0,091	0,054	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sotalol	µg/l	0,15	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sulfamethoxazol	µg/l	0,4	0,27	0,1	< 0,05	< 0,05
Terbutryn	µg/l	0,091	< 0,05	0,06	< 0,05	< 0,05

Tabelle 44: Messergebnisse Probenahmetag 8 (29.11.2016)

Parameter	Einheit	Zulauf Gesamt	Ablauf GAK	Ablauf Ozonung	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2
AFS	mg/l	5	4	2	< 2	< 2
NO ₃ -N	mg/l	3,4	3,4	3,6	5	5
NO ₂ -N	mg/l	0,064	< 0,03	0,311	< 0,03	< 0,03
NH ₄ -N	mg/l	1,5	1,5 (*)	1,1	< 0,4	< 0,4
TN _b	mg/l	6	4	6	7	7
DOC	mg/l	6,7	5,2	6,4	2,8	4,3
TOC	mg/l	7,5	5,7	6,7	3,4	4,4
CSB	mg/l	64	15	16	< 15	< 15
Amidotrizesäure	µg/l	22	20	21	14	20
Atenolol	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Benzotriazol	µg/l	4,6	0,43	3,6	<0,05	0,29
Bezafibrat	µg/l	<0,05	0,060	0,10	<0,05	<0,05
Bisoprolol	µg/l	0,29	<0,05	0,21	<0,05	<0,05
Carbamazepin	µg/l	0,73	0,10	0,091	<0,05	<0,05
Clarithromycin	µg/l	0,18	0,18	0,11	<0,05	<0,05
Diclofenac	µg/l	3,2	1,0	<0,05	<0,05	<0,05
Diuron	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Iomeprol	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Iopamidol	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Iopromid	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Isoproturon	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Metoprolol	µg/l	6,2	0,36	4,2	<0,05	0,17
Naproxen	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Oxazepam	µg/l	0,35	0,072	0,23	<0,05	<0,05
Phenazon	µg/l	0,13	0,084	0,079	<0,05	<0,05
Sotalol	µg/l	0,14	<0,05	0,054	<0,05	<0,05
Sulfamethoxazol	µg/l	0,21	0,17	0,13	<0,05	0,061
Terbutryn	µg/l	0,093	<0,05	0,071	<0,05	<0,05

* = plausibel im Rahmen der Messunsicherheit

Tabelle 45: Messergebnisse Probenahmetag 9 (11.01.2017)

Parameter	Einheit	Zulauf Gesamt	Ablauf GAK	Ablauf Ozonung	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2
AFS	mg/l	15	< 2	7	< 2	< 2
NO ₃ -N	mg/l	5,6	5,2	6,3	7,2	6,8
NO ₂ -N	mg/l	0,088	< 0,03	0,204	< 0,03	< 0,03
NH ₄ -N	mg/l	1,1	1,8	0,8	< 0,4	< 0,4
TN _b	mg/l	7	6	7	7	7
DOC	mg/l	6,4	5,2	6,2	3,9	4,7
TOC	mg/l	7,3	5,4	8,3	4,5	4,8
CSB	mg/l	23	25	18	< 15	< 15
Amidotrizesäure	µg/l	11	13	12	13	12
Atenolol	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzotriazol	µg/l	4,3	0,97	3,7	0,16	0,49
Bezafibrat	µg/l	0,32	0,16	0,25	< 0,05	< 0,05
Bisoprolol	µg/l	0,64	0,13	0,46	< 0,05	< 0,05
Carbamazepin	µg/l	0,79	0,27	0,060	< 0,05	< 0,05
Clarithromycin	µg/l	0,46	0,20	0,28	< 0,05	< 0,05
Diclofenac	µg/l	3,2	1,3	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Diuron	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
lomeprol	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Iopamidol	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Iopromid	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Isoproturon	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Metoprolol	µg/l	7,6	1,7	5,2	0,19	0,59
Naproxen	µg/l	0,32	0,12	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Oxazepam	µg/l	0,26	0,11	0,21	< 0,05	< 0,05
Phenazon	µg/l	0,096	0,068	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sotalol	µg/l	0,22	0,067	0,062	< 0,05	< 0,05
Sulfamethoxazol	µg/l	0,20	0,33	0,15	< 0,05	0,075
Terbutryn	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Tabelle 46: Messergebnisse Probenahmetag 10 (22.02.2017)

Parameter	Einheit	Zulauf Gesamt	Ablauf GAK	Ablauf Ozonung	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2
AFS	mg/l	95	2	4	< 2	< 2
NO ₃ -N	mg/l	3,2	2,9	4,1	4,7	4,7
NO ₂ -N	mg/l	0,082	< 0,03	0,344	< 0,03	< 0,03
NH ₄ -N	mg/l	1,5	1,7	1,2	< 0,4	< 0,4
TN _b	mg/l	5	5	6	5	6
DOC	mg/l	7,1	6,3	7,2	1,9	4,7
TOC	mg/l	24	6,5	7,2	1,8	4,9
CSB	mg/l	57	< 15	< 15	< 15	< 15
Amidotrizoesäure	µg/l	15	17	15	3	17
Atenolol	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzotriazol	µg/l	5,5	1,6	4,3	0,18	0,98
Bezafibrat	µg/l	0,48	0,29	0,41	< 0,05	0,098
Bisoprolol	µg/l	0,62	0,17	0,4	< 0,05	0,05
Carbamazepin	µg/l	0,75	0,35	0,075	< 0,05	0,055
Clarithromycin	µg/l	0,61	0,23	0,4	< 0,05	< 0,05
Diclofenac	µg/l	3,7	1,7	0,15	< 0,05	0,06
Diuron	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Iomeprol	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Iopamidol	µg/l	0,21	0,23	0,16	< 0,05	0,2
Iopromid	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Isoproturon	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Metoprolol	µg/l	8,3	2,4	6,3	< 0,05	1,1
Naproxen	µg/l	0,37	0,11	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Oxazepam	µg/l	0,23	0,1	0,16	< 0,05	0,059
Phenazon	µg/l	0,093	0,069	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sotalol	µg/l	0,24	0,074	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sulfamethoxazol	µg/l	0,19	0,4	0,22	< 0,05	0,11
Terbutryn	µg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

8.3 Klärtechnische Berechnung

Variante Ozonung

Der Klärwerkszulauf von $Q = 200 \text{ l/s}$ wird nach einer Auswertung im Jahr 2011 durch die Hydro Ingenieure in ca. 73% aller Meßwerte unterschritten. Diese Abwassermenge soll zukünftig mit einer Ozonanlage weiter gereinigt werden.

Hydraulische Daten:

Teilstrom zur Ozon-Anlage:

$Q_{\max} =$	200 l/s	
	720 m ³ /h	
	entspricht 70 - 73% der Jahresabwassermenge	
$Q_{\text{mittel}} =$	163 l/s	

Zulauf Kläranlage gesamt

$Q_{\text{TW}} =$	187 l/s	als Mittelwert aller TW-Zuflüsse
$Q_{\text{TW}} =$	301 l/s	85 Prozent aller Zuflüsse
$Q_{\text{RW}} =$	771 l/s	max Abfluss gemäß Bescheid

Zulauf Filter

$Q_{\text{RW}} =$	771 l/s
$Q_{\text{Filterspülwasser}} =$	56 l/s
$Q_{\text{maxFilter}} =$	827 l/s

1. Bemessung des Ozonungsreaktors

Aufenthaltszeit bei Q_{\max}	$t =$	15,0 min
erf. Volumen des Beckens	$V =$	180,0 m ³
gewähltes Volumen des Beckens	$V =$	180,0 m ³
gewählte Tiefe	$h =$	4,5 m
Oberfläche	$A =$	40,0 m ²
gewählte Länge	$L =$	11,4 m
gewählte Breite	$B =$	3,5 m

Ozonungsreaktor ausgebildet als einstraßige Kaskade

2. Bemessung Ozondosierung

Dosierrate	min	7,5 mgO ₃ /l
	mittel	7,5 mgO ₃ /l
Dosierrate	max	10,0 mgO ₃ /l

Berechnung der maximalen Dosiermenge

maximaler Zulauf zur Ozon-Anlage	200,0 l/s
maximale Dosierrate	10,0 mgO ₃ /l
maximale Dosiermenge	2,0 gO ₃ /s
	7,2 kg/h
	172,8 kg/d
	63.072,0 kg/a

Berechnung der durchschnittlichen Dosiermenge

mittlerer Abwasserzulauf zur Ozon-Anlage	163,0 l/s
mittlere Dosierrate	7,5 mgO ₃ /l
mittlere Dosiermenge	1,2 g/s
	4,4 kg/h
	105,6 kg/d
	38.552,8 kgOzon/a

3. Bemessung Sauerstoffbedarf

Zur Herstellung eines Kilogramms Ozon wird ca. die 10-fache Menge Sauerstoff benötigt.

Berechnung der maximalen Menge

72,0 kg/h
1.728,0 kg/d
630.720,0 kg/a

Berechnung der durchschnittlichen Menge

44,0 kg/h
1.056,2 kg/d
385.527,6 kgO₂/a

Energiebedarf	7 - 15 kWh/kgO ₃
---------------	-----------------------------

Variante Ozonung+BAK

Der Klärwerkszulauf von $Q = 200 \text{ l/s}$ wird nach einer Auswertung im Jahr 2011 durch die Hydro Ingenieure in ca. 73% aller Meßwerte unterschritten. Diese Abwassermenge soll zukünftig mit einer Ozonanlage weiter gereinigt werden.

Hydraulische Daten:

Teilstrom zur Ozon-Anlage:

$$\begin{aligned} Q_{\max} &= 200 \text{ l/s} \\ &= 720 \text{ m}^3/\text{h} \\ &\text{entspricht } 70 - 73\% \text{ der Jahresabwassermenge} \\ Q_{\text{mittel}} &= 163 \text{ l/s} \end{aligned}$$

Zulauf Kläranlage gesamt

$$\begin{aligned} Q_{\text{TW}} &= 187 \text{ l/s} && \text{als Mittelwert aller TW-Zuflüsse} \\ Q_{\text{TW}} &= 301 \text{ l/s} && 85 \text{ Prozent aller Zuflüsse} \\ Q_{\text{RW}} &= 771 \text{ l/s} && \text{max Abfluss gemäß Bescheid} \end{aligned}$$

Zulauf Filter

$$\begin{aligned} Q_{\text{RW}} &= 771 \text{ l/s} \\ Q_{\text{Filterspülwasser}} &= 56 \text{ l/s} \\ Q_{\text{maxFilter}} &= 827 \text{ l/s} \end{aligned}$$

1. Bemessung des Ozonungsreaktors

$$\begin{aligned} \text{Aufenthaltszeit bei } Q_{\max} & \quad t = & 15,0 \text{ min} \\ \text{erf. Volumen des Beckens} & \quad V = & 180,0 \text{ m}^3 \\ \text{gewähltes Volumen des Beckens} & \quad V = & 180,0 \text{ m}^3 \\ \text{gewählte Tiefe} & \quad h = & 4,5 \text{ m} \\ \text{Oberfläche} & \quad A = & 40,0 \text{ m}^2 \\ \text{gewählte Länge} & \quad L = & 11,4 \text{ m} \\ \text{gewählte Breite} & \quad B = & 3,5 \text{ m} \end{aligned}$$

Ozonungsreaktor ausgebildet als einstraßige Kaskade

2. Bemessung Ozondosierung

Dosierrate	min	1,0 mgO ₃ /l
	mittel	2,0 mgO ₃ /l
Dosierrate	max	3,0 mgO ₃ /l

Berechnung der maximalen Dosiermenge

maximaler Zulauf zur Ozon-Anlage	200,0 l/s
maximale Dosierrate	3,0 mgO ₃ /l
maximale Dosiermenge	0,6 gO ₃ /s
	2,2 kg/h
	51,8 kg/d
	18.921,6 kg/a

Berechnung der durchschnittlichen Dosiermenge

mittlerer Abwasserzulauf zur Ozon-Anlage	163,0 l/s
mittlere Dosierrate	2,0 mgO ₃ /l
mittlere Dosiermenge	0,3 g/s
	1,2 kg/h
	28,2 kg/d
	10.280,7 kgOzon/a

3. Bemessung Sauerstoffbedarf

Zur Herstellung eines Kilogramms Ozon wird ca. die 10-fache Menge Sauerstoff benötigt.

Berechnung der maximalen Menge

21,6 kg/h
518,4 kg/d
189.216,0 kg/a

Berechnung der durchschnittlichen Menge

11,7 kg/h
281,7 kg/d
102.807,4 kgO₂/a

Energiebedarf	7 - 15 kWh/kgO ₃
---------------	-----------------------------

4. Bemessung der BAK-Adsorber als Stahl-Druckfilter

maximale Filtergeschwindigkeit		10,0 m/h
gewählt (bei Q_{\max}):	$v =$	7 m/h
Filterbetthöhe		1,0 - 3,0 m
gewählt	$H =$	3,0 m
Filterhöhe gesamt	$H_{\text{ges}} =$	3,75 m
erf. Oberfläche	$A_{\text{ges}} =$	102,9 m ²
maximaler Durchmesser	$D =$	4,2 m
gewählter Durchmesser	$D =$	4,20 m
Oberfläche 1 Adsorber	$A =$	13,9 m ²
erf. Anzahl Adsorber	$n =$	7,4 Stck
gewählte Anzahl Filter	$n =$	8,0 Stck
Gesamtvolumen Adsorber	$V_{\text{ges}} =$	333,6 m ³
Kontaktzeit		10 - 30 min
errechnet:	$t =$	27,8 min

Nachweis Filtergeschwindigkeit bei $Q_{\max} (n - 1)$

Filtergeschwindigkeit	$v =$	7,4 m/h
-----------------------	-------	----------------

Nachweis Kontaktzeit bei $Q_{\max} (n - 1)$

Kontaktzeit	$t =$	24,3 min
-------------	-------	-----------------

Filtergeschwindigkeit bei $Q_{\text{mittel}} (n)$

	$v =$	5,3 m/h
--	-------	----------------

Filterlaufzeit/ Standzeit

Bettvolumina			
gewählt:		35.000 m³ Wasser/m³ GAK	
Standzeit			
	$t_f =$	829 d	mittlerer Zufluss
		27,6 Monate	
Dichte	$\rho =$	300 kg/m ³	Aquasorb 5000
Mittlerer Jahresverbrauch GAK		145 m ³ /a	
		43,46 t/a	
Erstbefüllung GAK		100 t	

5. Bemessung Spülwasserpumpen

maximale Spülgeschwindigkeit	v =	25 - 30 m/h
	v =	27 m/h
Spüldauer	t =	10 min
Spülintervall		1 mal wöchentlich
	Q =	375 m ³ /h 104 l/s
Gewählt		2 Pumpen, selbstansaugend + 1 Reservepumpe je 52 l/s Pumpen regelbar über FU
Spülwasserbecken	V=	63 m ³
Spülabwasserbecken	V=	63 m ³

6. Bemessung Spülluftgebläse

maximale Spülgeschwindigkeit	v =	60 m/h
	v =	60 m/h
Spüldauer		3 min
Spülintervall		1 mal wöchentlich
	Q =	834 m ³ /h
Gewählt		2 Gebläse + 1 Reservegebläse je 417 m ³ /h