

## Kurzbericht

# 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><b>Hydro</b> Ingenieure</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><b>Hochschule Ostwestfalen-Lippe</b> <i>University of Applied Sciences</i></p>	Hochschule Ostwestfalen-Lippe Labor für Siedlungswasserwirtschaft Prof. Dr.-Ing. Ute Austermann-Haun Dipl.-Ing. Jan Felix Meier Emilienstr. 45 32756 Detmold
 <p><b>IWW</b></p>	IWW – Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH Dr.-Ing. Andreas Nahrstedt Moritzstraße 26 45476 Mülheim an der Ruhr

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

## Kurzbericht

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde die Kombination von Ozonung mit einer nachgeschalteten Filtration über granulierten Aktivkohle auf der Kläranlage Detmold im halbertechnischen Versuchsmaßstab untersucht. Vorangegangen war diesen Versuchen als erster Schritt eine Machbarkeitsstudie zur Spurenstoffelimination, durchgeführt durch die Hydro-Ingenieure GmbH, Düsseldorf, im Auftrag der Stadt Detmold (Hydro-Ingenieure, 2012). Als Vorzugsvariante ergab sich der Bau einer Ozonanlage zwischen Nachklärung und vorhandener Filtrationsstufe. 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 granulierten Aktivkohle eine betriebswirtschaftlich sinnvolle Lösung darstellen könnte.

Bei dieser Kombination bildet sich ein Biofilm auf der Aktivkohleschüttung, so dass von biologisch aktivierter Aktivkohlefiltration (BAK), der sogenannten BAK-Filtration gesprochen wird. Im Rahmen dieses Vorhabens konnte diese erwartete höhere mikrobiologische Aktivität der Aktivkohle in BAK 1 und BAK 2 gegenüber GAK 3 (granulierte Aktivkohle) 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  $z_{\text{spez.}}$ <sup>1</sup> von 0,25 mg O<sub>3</sub>/mg DOC (gelöster organischer Kohlenstoff); tatsächlich ergab sich ein mittleres  $z_{\text{spez.}}$  von 0,24 mg O<sub>3</sub>/mg DOC. Der Ozonung wurden zwei Aktivkohlefilter nachgeschaltet: BAK 1 mit EBCT<sup>2</sup> 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

---

<sup>1</sup>  $z_{\text{spez.}}$  = Ozoneintragskonzentration bezogen auf die DOC-Konzentration im Zulauf (der Pilotanlage)

<sup>2</sup> EBCT = empty bed contact time (Leerbettkontaktzeit)

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 BV<sup>3</sup>) 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., 2015; 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.

---

<sup>3</sup> BV = Bettvolumen [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]

Die bis dato sehr gute Leistung der nachgeschalteten BAK geht über das bisher bekannte Maß für Anlagen mit granulierter Aktivkohle deutlich hinaus, wie Abbildung 1 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.

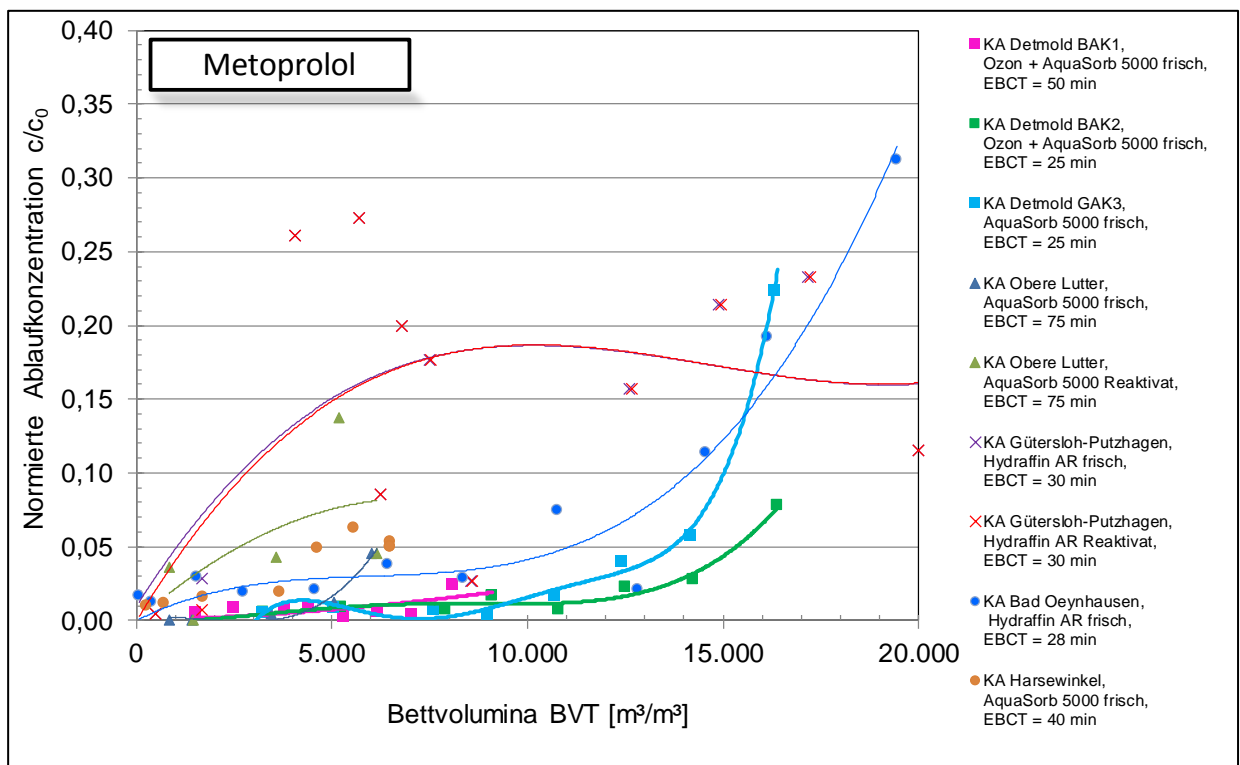


Abbildung 1: Vergleich der Abhängigkeit normierter Ablaufkonzentrationen  $c/c_0$  für Metoprolol von den durchgesetzten Bettvolumina der großtechnischen GAK-Adsorber auf den kommunalen Kläranlagen Obere Lutter, Gütersloh-Putzhagen, Bad Oeynhausens und Harsewinkel mit den hier pilotierten GAK und BAK 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,  $HRT^4 = 15$  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

---

<sup>4</sup> HRT = Hydraulische Aufenthaltszeit (hydraulic retention time)

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<sup>5</sup> 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 CO<sub>2</sub>-Emissionen noch nicht ermessen werden kann.

## Literaturverzeichnis

- |   |      |   |
|---|------|---|
| Alt, K.;<br>Mauer, C.;<br>Nahrstedt, A.;<br>Burbaum, H.;<br>Fritzsche, J.;<br>Sürder, T.                    | 2014 | Einsatz granulierter Aktivkohle auf dem Verbandsklärwerk „Obere Lutter“. Korrespondenz Abwasser, 61. Jahrgang Nr. 5, S. 408-426   |
| Austermann-Haun, U.;<br>Meier, J.F.;<br>Kuhlmann, S.;<br>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)  |
| Bornemann, C.;<br>Alt, K.;<br>Böhm, F.;<br>Hachenberg, M.;<br>Kolisch, G.;<br>Nahrstedt, A.;<br>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 |
| Hydro-Ingenieure  | 2012 | Zentralkläranlage Detmold, Einsatz von Aktivkohle / Alternative Verfahrenstechniken. Machbarkeitsstudie, Hydro-Ingenieure Planungsgesellschaft für Siedlungswasserwirtschaft mbH, Düsseldorf, im Auftrag der Stadt Detmold  |

---

<sup>5</sup> CFD = Computational Fluid Dynamics

---

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
---	------	---