

Abwasserbeseitigungsgesellschaft Lemgo GmbH (ALG)

Pilotanlage Ozon + BAK (zweite Laufzeitphase) auf der Kläranlage Detmold

Projektergebnisse im Rahmen des Zuwendungsbescheids
O-01/17-Le der Bezirksregierung Detmold

September 2018

Hochschule Ostwestfalen-Lippe
University of Applied Sciences

Hydro Ingenieure



Projektpartner

Antragsteller



Abwasserbeseitigungsgesellschaft Lemgo
GmbH
Heustraße 36-38
32657 Lemgo

Projektbeteiligte



Hydro-Ingenieure Planungsgesellschaft für
Siedlungswasserwirtschaft mbH
Beratende Ingenieure
Dipl.-Ing. Klaus Alt
Dipl.-Ing. Silke Kuhlmann
Stockkampstraße 10
40477 Düsseldorf

Hochschule Ostwestfalen-Lippe
University of Applied Sciences

Hochschule Ostwestfalen-Lippe
Labor für Siedlungswasserwirtschaft
Prof. Dr.-Ing. Ute Austermann-Haun
Dipl.-Ing. M.Sc. Heike Witte
Emilienstr. 45
32756 Detmold



IWW – Rheinisch-Westfälisches Institut für
Wasser
Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH
Dr.-Ing. Andreas Nahrstedt
Moritzstraße 26
45476 Mülheim an der Ruhr



Detmolder Abwasser GmbH
Herr Dowzanski
Marktplatz 5
32756 Detmold

Zitierweise:

Austermann-Haun, U.; Nahrstedt, A.; Witte, H.; Kuhlmann, S.; Alt, K. (2018):

Pilotanlage Ozon + BAK (zweite Laufzeitphase) auf der Kläranlage Detmold.

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 Umweltministerium des Landes NRW sowie für die fachliche und administrative Unterstützung durch die Bezirksregierung Detmold (Zuwendungsbescheid O-01/17-Le).

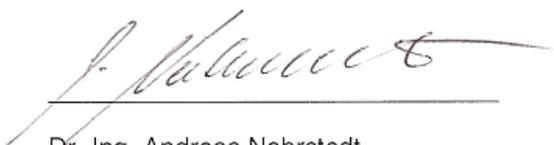
Wir bedanken uns bei der Detmolder Abwasser GmbH für die Möglichkeit der Versuchsdurchführung auf der Kläranlage Detmold und hier insbesondere für die Unterstützung durch das Personal der Kläranlage Detmold. Der Abwasserbeseitigungsgesellschaft Lemgo GmbH sei für die Antragstellung und die ausgesprochen gute Kooperation gedankt.



Prof. Dr.-Ing. Ute Austermann-Haun
Hochschule Ostwestfalen-Lippe



Dipl.-Ing. M.Sc. Heike Witte
Hochschule Ostwestfalen-Lippe



Dr.-Ing. Andreas Nahrstedt
IWW Zentrum Wasser



Dipl.-Ing. Klaus Alt
Hydro-Ingenieure GmbH



Dipl.-Ing. Silke Kuhlmann
Hydro-Ingenieure GmbH

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand des Wissens zur Kombination von Ozon und granulierter Aktivkohle	4
3	Material und Methoden	25
3.1	Analytik	25
3.2	Halbtechnische Versuchsanlage	26
3.2.1	Verfahrensschema	26
3.2.2	Ozonversuchsanlage	27
3.2.3	Aktivkohlefilter	31
4	Versuchsergebnisse und deren Diskussion	37
4.1	Grundsätzliches zur Auswertung	37
4.2	Auswertung der Standard-Abwasserparameter	38
4.3	Auswertung der Messdaten für die Mikroverunreinigungen	44
4.3.1	Indikatorsubstanzen	45
4.3.1.1	Carbamazepin	45
4.3.1.2	Diclofenac	47
4.3.1.3	1 H-Benzotriazol	48
4.3.1.4	Clarithromycin	50
4.3.1.5	Metoprolol	52
4.3.1.6	Sulfamethoxazol	54
4.3.2	Beurteilung der durchsetzbaren Bettvolumina anhand der Indikatorsubstanzen	56
4.3.3	Amidotrizoesäure	61
4.3.4	Sonstige Mikroverunreinigungen	62
4.3.5	Einfluss des Berechnungsansatzes für die Elimination	65
4.4	Vergleich der mit der Verfahrenskombination Ozon + BAK erzielten Ergebnisse mit reiner Ozonung	67
4.5	Leistungsgewinn durch sich ergänzende Mechanismen von biologischem Abbau und Sorption	69
5	Großtechnische Auslegung und Kostenvergleich	73

5.1	Kurzbeschreibung einer möglichen Konzeption vom Ozon und BAK auf der Kläranlage Lemgo	73
6	Zusammenfassung	81
7	Literaturverzeichnis	85
8	Anhang	92
8.1	Messwerte der Zu- und Ablaufkonzentrationen des Berichtszeitraumes (Versuchsphase 2) nach Probenahmetagen	92
8.2	Messwerte des Versuchsphasen 1 und 2 geordnet nach Art der Mikroverunreinigungen	101
8.3	Diagramme für Zulaufkonzentrationen zur Pilotanlage und Ablaufkonzentrationen einzelner Verfahrensstufen	108
8.4	116	
8.5	Klärtechnische Berechnung	119

Tabellenverzeichnis

TABELLE 1:	ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNGEN VON REUNGOAT ET AL. (2012) AN DER 4. REINIGUNGSSTUFE DREIER GROßTECHNISCHER KLÄRANLAGEN IN AUSTRALIEN; ELIMINATIONSLEISTUNGEN DURCH O ₃ + BAK (ELIMINATIONSLEISTUNGEN AUS GRAFIK ABGELESEN, DAHER CIRCA-ANGABEN)	6
TABELLE 2:	MITTLERE ELIMINATIONSLEISTUNG ALS ERGEBNIS HALBTECHNISCHER VERSUCHE AUF DER KA ERISKIRCH, ZAHLENWERTE AUS GRAFIK ABGELESEN DAHER CIRCA-ANGABEN (TRIEBSKORN, 2017)	8
TABELLE 3:	VERGLEICH DER ELIMINATIONSLEISTUNG [%] VON UNBELÜFTETEN UND BELÜFTETEN BIOFILTERN IM VERGLEICH ZU BELÜFTETEN UND UNBELÜFTETEN BAK-FILTERN (KNOPP UND CORNEL, 2015)	9
TABELLE 4:	ZUSAMMENSTELLUNG WESENTLICHER PARAMETER IN FORSCHUNGSVORHABEN UNTERSUCHTEN ANLAGEN ZUR BEHANDLUNG KOMMUNALEN ABWASSERS MIT OZON + BAK	22
TABELLE 5:	ZUSAMMENSTELLUNG VON ORTEN/ANLAGEN MIT DER VERFAHRENSKOMBINATION O ₃ + BAK IM GROßTECHNISCHEN MAßSTAB	23
TABELLE 6:	AUSGEWÄHLTE MIKROVERUNREINIGUNGEN FÜR DAS VERFAHRENSMONITORING, IHRE BESTIMMUNGSGRENZE (BG) UND ANALYSEMETHODE (EUROFINS UMWELT WEST GMBH, 2015)	25
TABELLE 7:	BESTIMMUNGSGRENZEN (BG) UND ANALYSEMETHODEN DER ABWASSERTECHNISCHEN ANALYSE (EUROFINS UMWELT WEST GMBH, 2015) FÜR DIE UNTERSUCHTEN STANDARD-ABWASSERPARAMETER	26
TABELLE 8:	BESTANDTEILE UND VERFAHRENSPARAMETER DER OZONVERSUCHSANLAGE	29
TABELLE 9:	VERFAHRENSPARAMETER DER FILTER BAK 1, BAK 2 SOWIE GAK 3.1 UND GAK 3.2	32
TABELLE 10:	BIS ZU DEN PROBENAHMEN DURCHGESETZTE BETTVOLUMINA IN DEN AKTIVKOHLEFILTERN	36
TABELLE 11:	SCHWELLENWERTE FÜR DIE STANDARD-ABWASSERPARAMETER NACH ABWAG (2016)	37
TABELLE 12:	STATISTISCHE AUSWERTUNG DER MESSWERTE ALLER STANDARDPARAMETER IM ZULAUF OZONUNG UND GAK 3.2 (LAUFZEITPHASE 2, 27.07.17-03.05.18)	38
TABELLE 13:	STATISTISCHE AUSWERTUNG DER MESSWERTE ALLER STANDARDPARAMETER IM ABLAUF OZONUNG (LAUFZEITPHASE 2, 27.07.17-03.05.18)	38
TABELLE 14:	STATISTISCHE AUSWERTUNG DER MESSWERTE ALLER STANDARDPARAMETER IM ABLAUF BAK 1 (LAUFZEITPHASE 2, 27.07.17-03.05.18)	39
TABELLE 15:	STATISTISCHE AUSWERTUNG DER MESSWERTE ALLER STANDARDPARAMETER IM ABLAUF BAK 2 (LAUFZEITPHASE 2, 27.07.17-03.05.18)	39

TABELLE 16:	STATISTISCHE AUSWERTUNG DER MESSWERTE ALLER STANDARDPARAMETER IM ABLAUF GAK 3 (LAUFZEITPHASE 2, 27.07.17-03.05.18)	39
TABELLE 17:	MITTLERER CSB DES ZU- UND ABLAUFES DER OZONUNG SOWIE DES ABLAUFES VON BAK 1, BAK 2 SOWIE GAK 3 MIT DER ELIMINATIONSLEISTUNG	40
TABELLE 18:	ZU- UND ABLAUFKONZENTRATION DER VERFAHRENSSTUFEN FÜR DIE PARAMETER NH ₄ -N, NO ₂ -N, NO ₃ -N SOWIE TN _B AN EINZELNEN PROBENAHMETAGEN	40
TABELLE 19:	AFS-KONZENTRATION AN DEN ZU- UND ABLÄUFEN DER VERFAHRENSSTUFEN AN EINZELNEN PROBENAHMETAGEN	41
TABELLE 20:	DOC-ELIMINATION AM ENDE DES VERSUCHSZEITRAUMS IM VERGLEICH ZU LITERATURWERTEN MIT BAK-FILTRATION	42
TABELLE 21:	STATISTISCHE DATEN DER ZULAUFKONZENTRATIONEN ZUR VERSUCHSANLAGE (MINIMUM, MAXIMUM, MITTELWERT, 85%-PERZENTILWERT, ÜBER BEIDE LAUFZEITPHASEN) MIT ANGABE DER BESTIMMUNGSGRENZE (BG)	44
TABELLE 22:	ELIMINATION VON CARBAMAZEPIN AM ENDE DES VERSUCHSZEITRAUMS IM VERGLEICH ZU LITERATURWERTEN MIT BAK-FILTRATION	47
TABELLE 23:	ELIMINATION VON BENZOTRIAZOL AM ENDE DES VERSUCHSZEITRAUMS IM VERGLEICH ZU LITERATURWERTEN MIT BAK-FILTRATION	50
TABELLE 24:	ELIMINATION VON CLARITHROMYCIN AM ENDE DES VERSUCHSZEITRAUMS IM VERGLEICH ZU LITERATURWERTEN MIT BAK-FILTRATION	52
TABELLE 25:	ELIMINATION VON METOPROLOL AM ENDE DES VERSUCHSZEITRAUMS IM VERGLEICH ZU LITERATURWERTEN MIT BAK-FILTRATION	54
TABELLE 26:	ELIMINATION VON SULFAMETHOXAZOL AM ENDE DES VERSUCHSZEITRAUMS IM VERGLEICH ZU LITERATURWERTEN MIT BAK-FILTRATION	56
TABELLE 27:	BIOLOGISCHE ELIMINATION IM BELEBUNGSBECKEN SOWIE BENÖTIGTE RESTELIMINATION DURCH EINE VIERTE REINIGUNGSSTUFE (LUBW, 2014; GÖTZ ET AL., 2015; KNOPP UND CORNEL, 2015), FARBLICH MARKIERT DIE VORGESCHLAGENEN 6 INDIKATORSUBSTANZEN	57
TABELLE 28:	ÜBERSICHT INVESTITIONSKOSTEN	76
TABELLE 29:	ÜBERSICHT BETRIEBSKOSTEN	76
TABELLE 30:	VERGLEICH DER JAHRESKOSTEN VARIANTE A "OZON" UND VARIANTE B "OZON + GAK"	78
TABELLE 31:	MESSERGEBNISSE PROBENAHMETAG 11 (21.06.2017)	92
TABELLE 32:	MESSERGEBNISSE PROBENAHMETAG 12 (27.07.2017)	93
TABELLE 33:	MESSERGEBNISSE PROBENAHMETAG 13 (30.08.2017)	94
TABELLE 34:	MESSERGEBNISSE PROBENAHMETAG 14 (28.09.2017)	95
TABELLE 35:	MESSERGEBNISSE PROBENAHMETAG 15 (26.10.2017)	96
TABELLE 36:	MESSERGEBNISSE PROBENAHMETAG 16 (30.11.2017)	97

TABELLE 37:	MESSERGEBNISSE PROBENAHMETAG 17 (20.02.2018)	98
TABELLE 38:	MESSERGEBNISSE PROBENAHMETAG 18 (20.03.2018)	99
TABELLE 39:	MESSERGEBNISSE PROBENAHMETAG 19 (03.05.2018)	100

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1:	EINFLUSSGRÖßEN AUF DEN PROZESS DER OZONUNG UND EINER NACHGESCHALTETEN BIOLOGISCHEN FILTRATION (STRAUß, 2017)	5
ABBILDUNG 2:	DOC-ELIMINATION IM BAK- (HIER „BAC“) UND SANDFILTRATION ÜBER DIE VERSUCHSZEIT (REAUME, 2012)	7
ABBILDUNG 3:	FLIEßSCHEMA DER OZONUNG ARA NEUGUT UND DER FÜNF UNTERSUCHTEN BIOLOGISCHEN NACHBEHANDLUNGEN. ROTE KREISE ZEIGEN DIE PROBENAHMESTELLEN AN. DIE REGENBOGENFORELLE SYMBOLISIERT DIE ABLÄUFE, MIT DENEN BIOTESTS DURCHGEFÜHRT WURDEN. EIN GAK-FILTER ($GAK_{BELADEN, OZON}$) IST VORBELADEN MIT DOC SOWIE SPURENSTOFFEN UND WURDE BEREITS ZWISCHEN 2012 UND 2013 BETRIEBEN (BÖHLER ET AL., 2017)	11
ABBILDUNG 4:	ÜBERSICHT DER MITTLEREN DOC-ELIMINATION IN DER OZONUNG UND IN DEN VERSCHIEDENEN NACHBEHANDLUNGEN BEI UNTERSCHIEDLICHEN SPEZIFISCHEN OZONDOSEN (BÖHLER ET AL., 2017)	12
ABBILDUNG 5:	REDUKTION VON ASSIMILIERBAREM ORGANISCHEM KOHLENSTOFF (AOC) IN DEN NACHBEHANDLUNGEN (SANDFILTRATION (SF), WIRBELBETT (WB), WB MIT NACHGESCHALTETEM TUCHFILTER (TF), FESTBETT (FB) SOWIE DEN GAK-FILTERN (GAK NEU, OZON UND GAK BELADEN, OZON). DIE RESULTATE (MITTELWERT \pm STANDARDABWEICHUNG) BASIEREN AUF DREI UNABHÄNGIGEN MESSUNGEN. (BÖHLER ET AL., 2017)	12
ABBILDUNG 6:	ELIMINATION EINIGER LEITSUBSTANZEN UND DES SÜßSTOFFES SUCRALOSE IM GAK-FILTER $GAK_{BELADEN, OZON}$. MIT BIS ZU 16.000 BETTVOLUMEN WURDE DER FILTER MIT ABWASSER VOM ABLAUF DER NACHKLÄRUNG BETRIEBEN, DANACH MIT OZONTEM ABWASSER DER ARA NEUGUT. DIE ELIMINATION DER MIKROVERUNREINIGUNGEN DURCH DEN GAK-FILTER STELLT EINEN ZUSÄTZLICHEN POSITIVEN ASPEKT DAR, DER JEDOCH ÜBER DIE GESETZLICHEN ANFORDERUNGEN HINAUSGEHT UND NICHT ZUR Kernaufgabe der NACHBEHANDLUNG GEHÖRT (BÖHLER ET AL., 2017)	13
ABBILDUNG 7:	NORMIERTE ABLAUFKONZENTRATIONEN (C/C_0) DES PARAMETERS DOC IM ABLAUF BAK-FILTER (KREUZINGER ET AL., 2015)	15
ABBILDUNG 8:	NORMIERTE ABLAUFKONZENTRATIONEN (C/C_0) DES PARAMETERS DOC IM ABLAUF ANTHRAZITFILTER (KREUZINGER ET AL., 2015)	15
ABBILDUNG 9:	NORMIERTE ABLAUFKONZENTRATIONEN (C/C_0) AUSGEWÄHLTER SPURENSTOFFE DES BAK-FILTERS (KREUZINGER ET AL., 2015)	16
ABBILDUNG 10:	MITTLERE ENTFERNUNG DER UNTERSUCHTEN SPURENSTOFFE SOWIE DES PARAMETERS DOC DES BAK-FILTERS (KREUZINGER ET AL., 2015)	16
ABBILDUNG 11:	NORMIERTE ABLAUFKONZENTRATIONEN (C/C_0) AUSGEWÄHLTER SPURENSTOFFE DES ANTHRAZITFILTERS (KREUZINGER ET AL., 2015)	17

ABBILDUNG 12:	ERZIELTER ELIMINATIONSGRAD IM ABLAUF DER OZONUNGSANLAGE BEZOGEN AUF DIE KONZENTRATION IN DEREN ZULAUF (=KLÄRANLAGENABLAUF) (JEKEL UND RUHL, 2016)	18
ABBILDUNG 13:	AUSWIRKUNGEN DER NACHGESCHALTETEN FILTER AUF DIE SPURENSTOFFELIMINATION IM GESAMTPROZESS AUS OZONUNG (SOLL-OZONEINTRAG 0,7 MG _{O₃} /MG _{DOC} , BETRIEBSZEITRAUM KW 15-37 IN 2013) UND FILTRATIVE NACHBEHANDLUNG (JEKEL UND RUHL, 2016)	19
ABBILDUNG 14:	VERLAUF DER RELATIVEN ABLAUFKONZENTRATIONEN VON BENZOTRIAZOL UND ACESULFAM, ÜBER DEN GESAMTEN VERSUCHSZEITRAUM (GESTRICHELTE LINIE: START DER OZONUNG) (JEKEL UND RUHL, 2016)	20
ABBILDUNG 15:	<i>E. COLI</i> -BELASTUNG VON ABWASSER IN ABHÄNGIGKEIT DES PROBEHAHMEORTS BZW. ABWASSERBEHANDLUNG (JEDELE UND MÜLLER, 2015A) (VKB = VORKLÄRBECKEN, RÜB = REGENÜBERLAUFBECKEN, LK = LAMELLENKLÄRER, RBF = RETENTIONSBODENFILTER, NKB = NACHKLÄRBECKEN, PAK = PULVERAKTIVKOHLE, FF = FLOCKENFILTER, O ₃ = OZON, O ₃ +GAK = O ₃ +BAK)	21
ABBILDUNG 16:	FLIEßSCHEMA IWW-PILOTANLAGE OZONUNG UND BAK/GAK	27
ABBILDUNG 17:	OZONVERSUCHSANLAGE	28
ABBILDUNG 18:	R+I-FLIEßBILD DER VERSUCHSANLAGE OZONUNG (STETTER UND ROHN, 2015)	29
ABBILDUNG 19:	SPEZIFISCHE OZONDOSIS Z _{SPEZ} ÜBER DIE VERSUCHSPHASEN 1 UND 2	30
ABBILDUNG 20:	AKTIVKOHLE-FILTERSÄULEN	31
ABBILDUNG 21:	FLIEßSCHEMA VON DER BAK/GAK-VERSUCHSANLAGE (STETTER UND ROHN, 2015)	33
ABBILDUNG 22:	MESS- UND STEUEREINRICHTUNG FÜR DIE FILTERSPÜLUNG AUF EINER SCHALTТАFEL	34
ABBILDUNG 23:	DURCHGESETZTE BETTVOLUMINA IN ABHÄNGIGKEIT DER VERSUCHSDAUER UND DER PROBEHAHMETAGE (GAK 3 VOR DEM 24.08.2017 ALS GAK 3.1, DANACH ALS GAK 3.2)	35
ABBILDUNG 24:	DOC-ELIMINATIONSLEISTUNG DER VERFAHRENSSTUFEN ZUM ZEITPUNKT DER EINZELNEN PROBEHAHMEN ÜBER DIE LAUFZEITPHASEN 1 UND 2	43
ABBILDUNG 25:	ELIMINATION VON CARBAMAZEPIN DURCH DIE OZONUNG BEI 2 MG O ₃ /L, Z _{SPEZ.} = 0,29 MG _{O₃} /MG _{DOC} UND DEN NACHGESCHALTETEN BAK-FILTERN 1 UND 2 SOWIE DEN REFERENZFILTERN GAK 3.1 UND GAK 3.2 IN ABHÄNGIGKEIT DER DURCHGESETZTEN BETTVOLUMINA	45
ABBILDUNG 26:	ELIMINATION VON DICLOFENAC DURCH DIE OZONUNG BEI 2 MG O ₃ /L, Z _{SPEZ.} = 29 MG _{O₃} /MG _{DOC} UND DEN NACHGESCHALTETEN BAK-FILTERN 1 UND 2 SOWIE DEN REFERENZFILTERN GAK 3.1 UND GAK 3.2 IN ABHÄNGIGKEIT DER DURCHGESETZTEN BETTVOLUMINA	48
ABBILDUNG 27:	ELIMINATION VON BENZOTRIAZOL DURCH DIE OZONUNG BEI 2 MG O ₃ /L, Z _{SPEZ.} = 29 MG _{O₃} /MG _{DOC} UND DEN NACHGESCHALTETEN BAK-FILTERN 1	

	UND 2 SOWIE DEN REFERENZFILTERN GAK 3.1 UND GAK 3.2 IN ABHÄNGIGKEIT DER DURCHGESETZTEN BETTVOLUMINA	49
ABBILDUNG 28:	ELIMINATION VON CLARITHROMYCIN DURCH DIE OZONUNG BEI 2 MG O ₃ /L, Z _{SPEZ.} = 29 MG _{O₃} /MG _{DOC} UND DEN NACHGESCHALTETEN BAK-FILTERN 1 UND 2 SOWIE DEN REFERENZFILTERN GAK 3.1 UND GAK 3.2 IN ABHÄNGIGKEIT DER DURCHGESETZTEN BETTVOLUMINA	51
ABBILDUNG 29:	ELIMINATION VON METOPROLOL DURCH DIE OZONUNG BEI 2 MG O ₃ /L, Z _{SPEZ.} = 29 MG _{O₃} /MG _{DOC} UND DEN NACHGESCHALTETEN BAK-FILTERN 1 UND 2 SOWIE DEN REFERENZFILTERN GAK 3.1 UND GAK 3.2 IN ABHÄNGIGKEIT DER DURCHGESETZTEN BETTVOLUMINA	53
ABBILDUNG 30:	ELIMINATION VON SULFAMETHOXAZOL DURCH DIE OZONUNG BEI 2 MG O ₃ /L, Z _{SPEZ.} = 29 MG _{O₃} /MG _{DOC} UND DEN NACHGESCHALTETEN BAK-FILTERN 1 UND 2 SOWIE DEN REFERENZFILTERN GAK 3.1 UND GAK 3.2 IN ABHÄNGIGKEIT DER DURCHGESETZTEN BETTVOLUMINA	55
ABBILDUNG 31:	ELIMINATIONSLEISTUNG DES BAK 1 BEZOGEN AUF DIE SECHS INDIKATORPARAMETER DER VIERZEHN MIKROVERUNREINIGUNGEN UND ARITHMETISCHEN MITTELWERT IN ABHÄNGIGKEIT VOM SPEZIFISCHEN DURCHSATZ (BV)	58
ABBILDUNG 32:	ELIMINATIONSLEISTUNG DES BAK 2 BEZOGEN AUF DIE SECHS INDIKATORPARAMETER DER VIERZEHN MIKROVERUNREINIGUNGEN UND ARITHMETISCHEN MITTELWERT IN ABHÄNGIGKEIT VOM SPEZIFISCHEN DURCHSATZ (BV)	59
ABBILDUNG 33:	ELIMINATIONSLEISTUNG DES GAK 3.1 BEZOGEN AUF DIE SECHS INDIKATORPARAMETER DER VIERZEHN MIKROVERUNREINIGUNGEN UND ARITHMETISCHEN MITTELWERT IN ABHÄNGIGKEIT VOM SPEZIFISCHEN DURCHSATZ (BV)	59
ABBILDUNG 34:	ELIMINATIONSLEISTUNG DES GAK 3.2 BEZOGEN AUF DIE SECHS INDIKATORPARAMETER DER VIERZEHN MIKROVERUNREINIGUNGEN UND ARITHMETISCHEN MITTELWERT IN ABHÄNGIGKEIT VOM SPEZIFISCHEN DURCHSATZ (BV)	60
ABBILDUNG 35:	ELIMINATION ALS ARITHM. MITTELWERT ZU EINEM PROBENAHMEZEITPUNKT FÜR DIE 6 INDIKATORSUBSTANZEN INFOLGE OZONUNG MIT EINER DOSIERUNG VON 2 MG O ₃ /L, Z _{SPEZ.} = 0,29 MG _{O₃} /MG _{DOC} (ZEITLICHER MITTELWERT DICK GESTRICHELT) UND INFOLGE NACHGESCHALTETER FILTER BAK 1 UND BAK 2 SOWIE REFERENZFILTER GAK 3.1 UND GAK 3.2 IN ABHÄNGIGKEIT DURCHGESETZTER BETTVOLUMINA INKLUSIVE ANGEPASSTER TRENDLINIEN	61
ABBILDUNG 36:	ELIMINATION VON AMIDOTRIZOESÄURE DURCH DIE OZONUNG BEI 2 MG O ₃ /L, Z _{SPEZ.} = 29 MG _{O₃} /MG _{DOC} UND DEN NACHGESCHALTETEN BAK-FILTERN 1 UND 2 SOWIE DEN REFERENZFILTERN GAK 3.1 UND GAK 3.2 IN ABHÄNGIGKEIT DER DURCHGESETZTEN BETTVOLUMINA	62
ABBILDUNG 37:	ELIMINATIONSLEISTUNG DES BAK 1 BEZOGEN AUF SIEBEN SONSTIGE DER VIERZEHN MIKROVERUNREINIGUNGEN IN ABHÄNGIGKEIT VOM SPEZIFISCHEN DURCHSATZ (BV)	63

ABBILDUNG 38:	ELIMINATIONSLEISTUNG DES BAK 2 BEZOGEN AUF SIEBEN SONSTIGE DER VIERZEHN MIKROVERUNREINIGUNGEN IN ABHÄNGIGKEIT VOM SPEZIFISCHEN DURCHSATZ (BV)	64
ABBILDUNG 39:	ELIMINATIONSLEISTUNG DES GAK 3.1 BEZOGEN AUF SIEBEN SONSTIGE DER VIERZEHN MIKROVERUNREINIGUNGEN IN ABHÄNGIGKEIT VOM SPEZIFISCHEN DURCHSATZ (BV)	64
ABBILDUNG 40:	ELIMINATIONSLEISTUNG DES GAK 3.2 BEZOGEN AUF SIEBEN SONSTIGE DER VIERZEHN MIKROVERUNREINIGUNGEN IN ABHÄNGIGKEIT VOM SPEZIFISCHEN DURCHSATZ (BV)	65
ABBILDUNG 41:	ELIMINATIONSLEISTUNG DES BAK 2 BEZOGEN AUF SIEBEN SONSTIGE DER VIERZEHN MIKROVERUNREINIGUNGEN IN ABHÄNGIGKEIT VOM SPEZIFISCHEN DURCHSATZ (BV)	66
ABBILDUNG 42:	ELIMINATIONSLEISTUNG DES BAK 2 BEZOGEN AUF SIEBEN SONSTIGE DER VIERZEHN MIKROVERUNREINIGUNGEN IN ABHÄNGIGKEIT VOM SPEZIFISCHEN DURCHSATZ (BV)	66
ABBILDUNG 43:	MITTLERE ELIMINATION FÜR DEN GESAMTEN VERSUCHSZEITRAUM DETMOLD 2016/18 (FÜR OZONUNG UND BAK OHNE DIE DATEN FÜR DIE AUSFALLZEITEN DER OZONUNG) IM VERGLEICH MIT DETMOLD 2014 MIT 7,5 MG/L OZON UND 15 MIN AUFENTHALTSZEIT (AUSTERMANN-HAUN ET AL.) UND EINER 80 %-ELIMINATIONSGRENZE – MITTELWERTE	68
ABBILDUNG 44:	ELIMINATION (ARITHM. MITTELWERT EINER PROBE FÜR 6 INDIKATORSUBSTANZEN; OZONUNG: 2 MG O ₃ /L BZW. Z _{SPEZ.} = 0,29 MG _{O₃} /MG _{DOC} MIT ZEITLICHEM MITTELWERT; BAK 1; BAK 2; REFERENZFILTER GAK 3.1) IN ABHÄNGIGKEIT DURCHGESETZTER BETTVOLUMINA IM VERGLEICH ZU EINER BERECHNETEN PROGNOSE OZONG. + GAK 3.1 FÜR EINE REIN „ADDITIVE“ VERFAHRENSKOMBINATION	71
ABBILDUNG 45:	ELIMINATION (ARITHM. MITTELWERT EINER PROBE FÜR 6 INDIKATORSUBSTANZEN; OZONUNG: 2 MG O ₃ /L BZW. Z _{SPEZ.} = 0,29 MG _{O₃} /MG _{DOC} MIT ZEITLICHEM MITTELWERT; BAK 1; BAK 2; REFERENZFILTER GAK 3.1) IN ABHÄNGIGKEIT DER JEWEILIGEN ADSORBERBELADUNG MIT INDIKATORSUBSTANZEN IM VERGLEICH ZU EINER BERECHNETEN PROGNOSE OZON + GAK 3.1 FÜR EINE REIN „ADDITIVE“ VERFAHRENSKOMBINATION	72
ABBILDUNG 46:	GRUNDRISSDARSTELLUNG DES BESTEHENDEN FESTBETTFLOCKUNGSFILTRATIONSGEBÄUDES DER ZKA LEMGO INKL. DARSTELLUNG DER UNTERSCHIEDLICHEN AUFGABEN BZW. FUNKTIONSBEREICHE	74
ABBILDUNG 47:	ÜBERSICHT SENSITIVITÄTSANALYSE MIT DEN PARAMETERN OZONDOSIS, BETTVOLUMENWERTE	79

Abkürzungen und Definitionen

Abkürzung	Erläuterung	Dimension
ACE	Acesulfam	
AFS	Abfiltrierbare Stoffe (Membranfilter, 0,45 µm)	mg/L
AOP	Advanced Oxidation Process	
ARA	Abwasserreinigungsanlage, in der Schweiz übliche Abkürzung	
ARGE	Arbeitsgemeinschaft	
ATS	Amidotrizoensäure	
AUS	Australien	
AUT	Österreich	
BAC	Biological Activated Carbon	
BAFU	Schweizer Bundesamt für Umwelt	
BAK	Biologisch aktivierte Aktivkohle	
BEZ	Bezafibrat	
BF	Biofilter	
BG	Bestimmungsgrenze	mg/L
BMLFUW	Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien, Österreich	
BTA	Benzotriazol	
BV	Bettvolumen, durchgesetzte Bettvolumina beschreibt die durch einen Filter durchgesetzte Wassermenge bezogen auf das Filtervolumen, $BV = V_{\text{Abwasser}}/V_{\text{Filter}}$	m ³ /m ³
BVT	Bed Volume Treated	m ³ /m ³
c/c ₀	Konzentration des Spurenschadstoffes zum Zeitpunkt der Probenahme im Verhältnis zur Konzentration zum Zeitpunkt t = 0	
CAB	Carbamazepin	
CFD	Computational Fluid Dynamics	
CHE	Länderkürzel Schweiz	
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	mg/L
DEU	Deutschland	
DCF	Diclofenac	
DNK	Dänemark	
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (Dissolved Organic Carbon)	mg/L
E _{ges}	Gesamtelimination einer Verfahrenskombination	
E _{GAK 3.1}	Elimination der reinen GAK-Filtration	
E _{Ozon}	Elimination der reinen Ozonung	
Eawag	Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz	
EBCT	Leerbettverweilzeit (Empty Bed Contact Time), beschreibt die theoretische Aufenthaltszeit innerhalb eines Filters ohne Filtermedium, $EBCT = V_{\text{Filter}}/Q = H/v_f$	min
EW	Einwohnerwert	

FF	Flockungsfilter	
FB	Festbett	
GAB	Gabapentin	
GAK	Granulierte Aktivkohle	
HRT	Hydraulische-Aufenthaltszeit (Hydraulic Retention Time)	min
IOP	Iopromid	
IWW	Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH	
KA	Kläranlage	
KN	Kjeldahl-Stickstoff	mg/L
KOM-M.NRW	Kompetenzzentrum- Mikroschadstoffe Nordrhein- Westfalen	
KomS.BW	Kompetenzzentrum-Spurenstoffe Baden-Württemberg	
K _F	Freundlich Koeffizient	
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt- und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen	
LK	Lamellenklärer	
LSF	Langsamfilter	
LUBW	Landes Umweltamt Baden-Württemberg	
MEC	Mecoprop	
MET	Metoprolol	
MBR	Membrane Batch Reactor	
MKULNV NRW	Ministerium für Kultur, Umwelt, Landwirtschaft, Natur und Verkehr Nordrhein-Westfalen	
n	Freundlich Exponent	
NDL	Niederlande	
NKB	Nachklärbecken	
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	
PAK	Pulveraktivkohle	
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
PRI	Primidon	

PSA	Druckwechsel-Adsorption (pressure swing adsorption)	
q	Beladung des Sorbents (Masse Sorbat bezogen auf Masse Sorbent)	
RBF	Retentionsbodenfilter	
SF	Sandfilter	
SMX	Sulfamethoxazol	
t	Zeit	s, min
t ₀	Startzeit	s, min
TCCP	Tris(2-chlorisopropyl)phosphat	
TF	Tuchfilter	
TOC	Gesamter 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
VSA	Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute	
WB	Wirbelbett	
ZFS	Zweischichtfilter	
Z _{spez}	spezifische Ozondosierung, in NRW übliche Schreibweise gemäß Broschüre „Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoff-elimination“ vom Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW	mg _{O₃} /mg _{DOC}

1 Einleitung

Die Stadt Detmold betreibt die kommunale 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. Untersuchungen des LANUV NRW im Auftrag der Bezirksregierung Detmold zeigten eine Belastung mit Arzneimitteln wie z.B. Diclofenac und Carbamazepin (siehe ELWAS-Datenbank, Messstelle Nr. 731109). Im Auftrag der Stadt Detmold wurde als erster Schritt durch die Hydro-Ingenieure GmbH eine Machbarkeitsuntersuchung für eine weitergehende Abwasserreinigung zur Spurenstoffelimination durchgeführt (Hydro-Ingenieure, 2012a). Als Vorzugsvariante ergab sich der Bau einer Ozonanlage im Ablauf der Nachklärung. Als Basis zur Auslegung und Kostenoptimierung einer großtechnischen Ozonungsanlage wurde im Anschluss als zweiter Schritt ein mehrmonatiger Versuchsbetrieb mit einer Ozon-Pilotanlage auf der KA Detmold vollzogen (Meier et al., 2014). Im Verlauf dieser Versuche ergaben sich mehrere Fragen:

- Könnte sich eine Kombination von Ozonung mit einer nachgeschalteten Filtration über granulierten Aktivkohle (biologisch aktivierte Aktivkohle = BAK) positiv auf die Elimination von Mikroschadstoffen auswirken? Wenn man die Abhängigkeit des Transformationsgrades verschiedener Spurenstoffe von der spezifischen Ozon-dosiermenge betrachtet, dann fällt auf, dass bei vielen bereits mit geringen Ozon-mengen 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 zwei 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 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 Versuchsanlage 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 $0,25 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$ des Filtrats der großtechnischen Flockungsfiltration (Kläranlagenablauf) gewählt, was 2 mg Ozon/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. Am 31.3.2017 endete die Versuchszeit des Vorhabens, dessen Ergebnisse im Abschlussbericht (Austermann-Haun et al., 2017) zusammengefasst sind.

Über 12 Monate konnte ein stabiler Betrieb mit exzellenten Ergebnissen für Spurenstoffelimination und Leistungsmerkmale der Verfahrenskombination erzielt werden. Die bereits bei den erreichten Bettvolumina von bis zu $16.000 \text{ m}^3/\text{m}^3$ erzielten Ergebnisse für die Reinigungsleistung der Verfahrenskombination Ozon/BAK bestätigen die vor Projektbeginn geäußerten Vermutungen, dass die Kombination von Adsorption und biologischer Aktivität der granulierten Aktivkohle eine bisher nicht bekannte Leistungsgrenze erreichen kann. Erste Untersuchungen an der Universität Queensland / Australien und an der EAWAG zeigten den benötigten Forschungsbedarf der positiven Erkenntnisse bereits auf. Die damit verbundene Auswirkung der Wirtschaftlichkeit insbesondere hinsichtlich der deutlichen Reduzierung an Betriebskosten hätte sehr positive Effekte auf die weitere Anwendungsmöglichkeit dieser Verfahrenstechnologie in verschiedenen Projekten in Nordrhein-Westfalen.

Die Wahl einer Kontaktzeit von 25 und 50 Minuten zur Dimensionierung der GAK-Adsorber und deren Betriebsverhalten sowie die hierdurch erzielbare Stabilität der Reinigungsergebnisse unterschiedlicher Indikatorparameter können nur mit einer Fortführung des Projektes bestätigt und somit eine belastbare Aussage für zukünftige Anlagendimensionierung erzielt werden. Die Fragen nach Leistungsgrenzen und Laufzeitlimits für die Adsorber blieben bei Projektende der Phase 1 unbeantwortet, was auch die Beurteilung der Wirtschaftlichkeit dieser Verfahrenskombination offenließ; dies führte zur Fortführung des Projektes als Laufzeitphase 2.

Für den Fall der Erweiterung der Kläranlage Detmold mit einer 4. Reinigungsstufe fiel die Wahl der Stadt Detmold vor allen Dingen aus Platzgründen und dem Wunsch die vorhandene Flockungsfiltration als solche weiter zu betreiben, auf eine reine Ozonung vor der vorhandenen Flockungsfiltration. Als Konsequenz fiel dann eine weitere Entscheidung: Eine Verlängerung der Pilotierung wird von der Stadt Detmold auf der Basis der ermittelten Zwischenergebnisse als grundsätzlich sinnvoll erachtet und wird von der Stadt auf ihrer Kläranlage weiterhin mit den Aufstellflächen, mit Personal (Kontrollen) und mit der Einbindung in den Betriebsalltag unterstützt. Diese Unterstützung umfasst aber nicht mehr ein finanzielles Engagement, da die Kläranlage Detmold von den zukünftig gewonnenen Erkenntnissen des Projektes nicht mehr unmittelbar profitieren wird.

Auf interkommunaler Ebene konnte die Stadt Lemgo als neuer Projektpartner gewonnen werden, wobei folgende Aspekte für die Projektanwendung auf der Kläranlage Lemgo von Bedeutung sind:

- Die Abwassermatrix von Detmold ist mit der von Lemgo vergleichbar. Der Anteil Misch-Trennsystem ist ähnlich hoch, gleiches gilt für den Industrieanteil.
- Die in Detmold gewonnenen Ergebnisse sind damit auch auf der Kläranlage Lemgo anwendbar. Durch die Fortführung des Projektes werden weitergehende Erkenntnisse zur Wirtschaftlichkeit des Kombiverfahrens Ozon/BAK gewonnen, die in den weiteren Planungs- und Bauprozess der 4. Reinigungsstufe der Kläranlage Lemgo unmittelbar und zeitnah einfließen können.
- Es besteht anders als auf der Kläranlage Detmold auf der Kläranlage Lemgo die Option, zum Beispiel zwei der vorhandenen Festbettfilter im Kläranlagenablauf in eine Aktivkohlefiltration umzubauen und damit eine evtl. wirtschaftlich noch interessantere Lösung zu erzielen.
- Die KA Lemgo leitet das gereinigte Abwasser in die Bega ein und trägt somit indirekt zur Spurenstoffbelastung der Werre bei, in welche die KA Detmold einleitet.

Die Kläranlage Lemgo baut derzeit die biologische Abwasserbehandlungsstufe um. Danach ist die Erweiterung um eine 4. Reinigungsstufe mittels Ozon geplant. Es besteht die Möglichkeit, zwei vorhandene Filter als BAK-Filter umzubauen, um so die Kombination von Ozon und BAK großtechnisch umzusetzen.

Die Fortführung der Versuche ermöglicht nunmehr eine insgesamt zweijährige Laufzeit der Versuchsanlage, was aufgrund der im Vergleich zur reinen GAK-Filtration deutlich längeren Laufzeiten der BAK-Filtration von elementarer Bedeutung ist. Nur durch die Verlängerung ist es möglich, das zeitliche Durchbruchverhalten bis zu den interessanten kritischen Margen von 80 % Elimination analytisch zu verfolgen und hierdurch ausreichende Sicherheit für eine vergleichende Betrachtung der Wirtschaftlichkeit zu erlangen. Die Ergebnisse der Versuche zur Elimination von Mikroverunreinigungen in der Kombination von Ozon und Aktivkohlefiltration wird hiermit vorgelegt. Auf die Beschreibung der Kläranlage Detmold sowie die Wiedergabe der Versuchsergebnisse aus dem ersten Projektteil wird verzichtet, da alle Daten im vorliegenden Abschlussbericht des ersten Projektteils veröffentlicht und auf der Internetseite des LANUV NRW der breiten Öffentlichkeit zur Verfügung gestellt sind.

(https://www.lanuv.nrw.de/publikationen/details/?tx_cart_product%5Bproduct%5D=234&cHash=faf2a21d749b5d17bb0ec39996e7876b).

2 Stand des Wissens zur Kombination von Ozon und granulierter Aktivkohle

Bei der Kombination von Ozon und GAK-Filtration (Filtration über granuliert Aktivkohle) wird die Filtration als BAK-Filtration (biologisch aktivierte Aktivkohle-Filtration = biologisch aktivierter GAK-Filter) bezeichnet. In der Literatur gehen die Bezeichnungen durcheinander. So wird die Aktivkohlefiltration, bei der mit der Zeit eine Biofilmbildung einsetzte, ohne dass Ozon zugegeben worden wäre, auch als BAK-Filtration bezeichnet. Nachfolgend wird mit BAK ausschließlich die Kombination von Ozon und Aktivkohle thematisiert.

Die Verfahrenskombination aus Ozonung und BAK-Filtration findet in der Trinkwasseraufbereitung schon seit langem Anwendung. Diese Kombination ging 1977 in Mülheim (Sontheimer et al., 1978) und bereits 1961 in Düsseldorf (Poggenburg et al. 1979; Jin et al., 2013) in Betrieb.

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 Aktivkohle negativ zu beeinflussen. Gleichzeitig wird durch die Ozonung genügend Sauerstoff in den Wasserkörper eingetragen und in die organischen Wasserinhaltsstoffe eingebaut, um die Bakterien in dem Biofilm zu versorgen. 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 hiermit konkurrierende Spurenstoffelimination von Vorteil ist. Während durch die Ozonung die Adsorbierbarkeit, die Aromatizität und die Molekülgröße abnehmen, nehmen die Bioverfügbarkeit, die Polarität und die Hydrophilie der Transformationsprodukte zu.

Die zunehmende Polarität und die abnehmende Molekülgröße führen zu einer schlechteren Adsorbierbarkeit an Aktivkohle. Diesem negativen Effekt steht der positive Effekt des biologischen Abbaus adsorbierter Substanzen entgegen, wodurch fortlaufend besetzte Adsorptionsplätze wieder verfügbar gemacht und die Adsorptionskapazität wiederhergestellt wird (Meda, 2012, Pipe-Martin et al., 2010, Reaume, 2012). So untersuchten Rattier et al. (2012) die Rolle von Adsorption und Abbau bei der BAK-Filtration. In Batchansätzen untersuchten sie neue Aktivkohle im Vergleich zu einer teilbeladenen Kohle aus einer Versuchsanlage. Bei der teilbeladenen Kohle hemmten sie in einem Batchansatz den biologischen Abbau durch Natriumazid. Die Kontaktzeit betrug 5 Tage. Ohne Azideinsatz, d.h. ohne Hemmung, betrug die Elimination 72 ± 15 % von insgesamt 20 untersuchten Mikroverunreinigungen. Durch den Azideinsatz reduzierte sich die durchschnittliche Elimination auf 59 ± 20 %. Biologischer Abbau und Sorption sind sich ergänzende Mechanismen, die die Lebensdauer von Aktivkohlefiltern und den Durchbruch organischer Verbindungen verzögern (Levine et al., 2000).

Abbildung 1 fasst die Einflussgrößen auf den Prozess der Ozonung und der nachgeschalteten biologisch aktivierten Filtration im BAK- bzw. Sandfilter (BF = Biofilter) sowie auf die Wasserinhaltsstoffe übersichtlich zusammen.

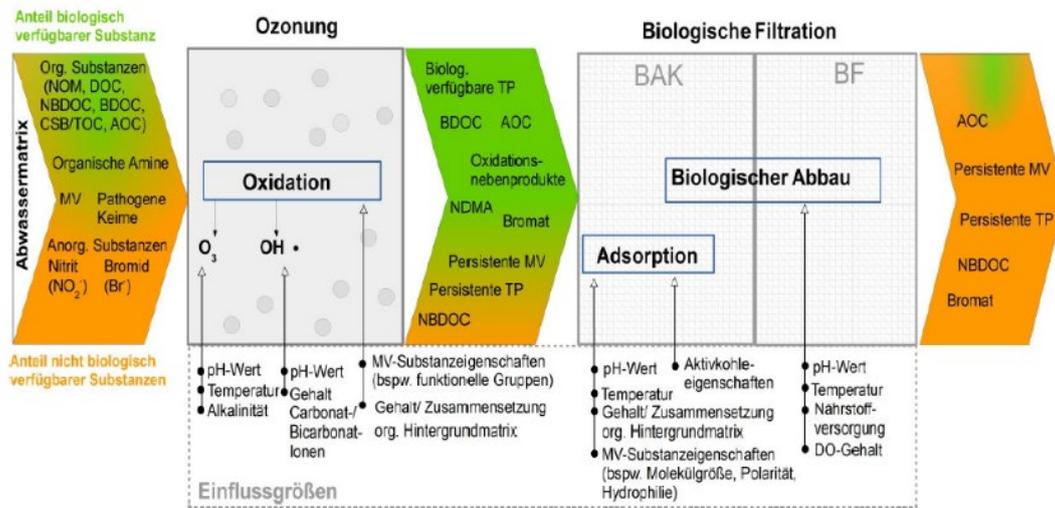


Abbildung 1: Einflussgrößen auf den Prozess der Ozonung und einer nachgeschalteten biologischen Filtration (Strauß, 2017)

Entscheidend für die Funktion der 4. Reinigungsstufe sind die wesentlichen Betriebsparameter wie Ozondosis und Reaktionszeit für die Ozonstufe sowie Kontaktzeit (EBCT), Filtergeschwindigkeit, durchgesetzte Bettvolumina (BV), Spülstrategie sowie Aktivkohletyp für die BAK-Stufe. Nachfolgend sollen Erfahrungen mit der Anlagenkombination Ozon und BAK-Filtration aus der Literatur herausgearbeitet und zusammengefasst werden, um letztendlich eine Vergleichbarkeit mit den im Rahmen dieses Vorhabens gewonnenen Erkenntnisse zu ermöglichen.

Erste Erfahrungen mit einer Nachbehandlung von ozontem Kläranlagenablauf über eine GAK-Filtration liegen für drei großtechnische Kläranlagen in Australien (Reungoat et al., 2011 und 2012) vor. Reungoat et al. (2012) untersuchten die 4. Reinigungsstufe der großtechnischen Kläranlagen in Caboolture, Gerringong und Landsborough, die mit einer Ozonung und nachgeschalteter Aktivkohlefiltration ausgestattet sind. Sie nahmen bei jeder Kläranlage 3 Proben vom Zulauf der 4. Reinigungsstufe, Ablauf Ozonung und Ablauf Aktivkohlefilter und mittelten die drei Messwerte. Jede Kläranlage war mit verschiedenen Aktivkohlen, unterschiedlichen Ozonbeaufschlagungen und unterschiedlich durchgesetzten Bettvolumina betrieben worden. Die wesentlichen Ergebnisse seien hiermit vorgestellt. Bei den genannten Eliminationsleistungen handelt es sich um Circa-Angaben, da die Ergebnisse aus Grafiken abgelesen sind.

Tabelle 1: Ergebnisse der Untersuchungen von Reungoat et al. (2012) an der 4. Reinigungsstufe dreier großtechnischer Kläranlagen in Australien; Eliminationsleistungen durch O₃ + BAK (Eliminationsleistungen aus Grafik abgelesen, daher Circa-Angaben)

Parameter	KA Caboolture	KA Gerringong	KA Landsborough
Ozondosis [mg _{O3} /mg _{DOC}]	0,2-0,3	0,4-0,5	0,6-0,8
EBCT [min]	18	45	9
Durchgesetzte Bettvolumina	68.000	350.000	50 % 95.000 50 % 13.000
Eliminationen [%] :			
▪ DOC	30	48	18
▪ Sulfamethoxazol	50	--	--
▪ Metoprolol	63	95	98
▪ Diuron	98	95	30
▪ Atenolol	75	98	98
▪ Coffein	70	80	42

Da durch die Ozonung die DOC-Transformation wieder in neuem DOC mündet, war eine DOC-Elimination nach diesem ersten Schritt der Ozonung daher wie zu erwarten nahezu vernachlässigbar. Hingegen war sie nach der BAK-Filtration im Bereich von 18 bis 48 % signifikant. Ein linearer Zusammenhang zwischen EBCT und DOC-Elimination wurde nicht festgestellt. Die Autoren treffen die grundsätzliche Aussage, dass die Mikroschadstoffeliminationsleistung der Filter mit 18 und 45 Minuten Aufenthaltszeit (EBCT) größer ist als die bei einer Aufenthaltszeit von 9 Minuten.

Zusätzlich leistete die BAK eine Reduzierung der nicht-spezifischen Toxizität der Nebenprodukte aus der Ozonung (getestet über die Hemmung Leuchtbakteriums *Vibrio fischeri*) 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. Hier gilt es ein verfahrenstechnisches und wirtschaftliches Optimum zu finden. Pipe-Martin et al. (2010) konnten bei Versuchen mit der Kombination aus Ozonung und BAK-Filtration einen schwachen logarithmischen Zusammenhang zwischen DOC-Abbau und der EBCT feststellen. Dies wird dadurch erklärt, dass bei einer kurzen EBCT zunächst die schnell biologisch abzubauenen Substanzen reduziert werden und die verbleibenden Substanzen somit schwerer zu eliminieren sind, wodurch die Abbauraten abnehmen.

Reaume (2012) führte im Rahmen seiner Dissertation Untersuchungen im Ablauf der Kläranlage Little River Pollution Control Plant, in Windsor, Ontario, Canada, im Labormaßstab durch. Er testete den Einsatz von Ozon mit nachgeschalteter BAK- und Sandfiltration zu Vergleichszwecken (Filterbetthöhe 65 cm). Die Versuchsdauer betrug etwa ein Jahr. Abbildung 2 zeigt die Überlegenheit des BAK-Filters gegenüber der Sandfiltration. Darüber hinaus stellte er fest, dass die biologische Aktivität im BAK-Filter höher war als beim Sandfilter. Die Biofiltration eliminierte gentoxische Substanzen, wobei der BAK-Filter signifikant mehr gentoxische Substanzen entfernte als der Sandfilter. Mikroverunreinigungen wurden nicht untersucht.

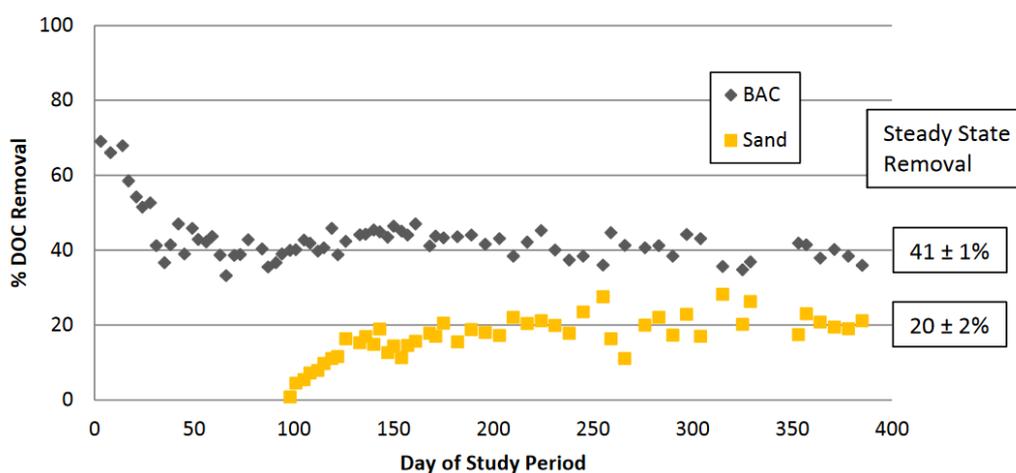


Abbildung 2: DOC-Elimination im BAK- (hier „BAC“) und Sandfiltration über die Versuchszeit (Reaume, 2012)

In Deutschland wurden bereits Pilotversuche zur Ozonung mit anschließender Adsorption an GAK auf der Kläranlage Eriskirch (Abwasserzweckverband Unteres Schussental, Baden-Württemberg) durchgeführt (Triebskorn, 2017). Dabei wurde ein Abwasserteilstrom vor der Sand-Schnellfiltration entnommen und im ersten Schritt ozont. Das mit Ozon behandelte Abwasser wurde danach aufgeteilt und in zwei getrennten abwärts durchströmten Filteranlagen weiter behandelt. Als Filtermedium wurde granuliertes Aktivkohle (GAK) verwendet. Um den Einfluss von abfiltrierbaren Stoffen zu erfassen und für deren Abscheidung bessere Randbedingungen zu erzielen, wurde einem GAK-Filter ein mittels abwärts durchströmtem Zweischichtfilter (Hydroanthrazit über Sand) vorfiltriertes Wasser zugeführt. In allen Filtern entwickelte sich ein schleimiger Bewuchs, sodass von biologisch aktiven Filtern (BAK) ausgegangen werden kann.

Jedele und Müller (2015a) beschreiben, dass sie für den Kombinationsprozess die Ozonung mit einer Ozondosis von 0,3 bis 0,9 mg /mg_{DOC} gefahren haben; im Mittel betrug die Ozondosis 0,6 mg_{O₃}/mg_{DOC}. Bei einer Kontaktzeit von 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 BAK-Filtration durchgesetzt werden konnten, wobei sich die Elimination der Mikroverunreinigungen, nach anfänglichem

Rückgang, bis zum Schluss stabil auf einem gleich hohen Niveau gehalten hat. Die mittlere Eliminationsleistung der Mikroverunreinigungen ausgewählter Verfahrenstechniken ist in Tabelle 2 vergleichend gegenübergestellt.

Tabelle 2: Mittlere Eliminationsleistung als Ergebnis halbtechnischer Versuche auf der KA Eriskirch, Zahlenwerte aus Grafik abgelesen daher Circa-Angaben (Triebskorn, 2017)

Mikro- verunreinigung	Eliminationsleistung [%]		
	O ₃ + Sandfilter (SF)	O ₃ + SF + BAK	O ₃ + BAK
Benzotriazol	53	99	90
Carbamazepin	96	97	96
Diclofenac	97	98	98
Sulfamethoxazol	81	88	81
lomeprol	41	80	55

Auf der Kläranlage Biberach in Baden-Württemberg wurden Versuche zur Kombination von Ozon und BAK, parallel zur reinen GAK-Filtration durchgeführt. Die Ergebnisse sind noch nicht veröffentlicht.

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 (Verweilzeit 15 Minuten, spezifische Ozondosis ca. 1,1 mg_{O₃}/mg_{DOC}) und im Verhältnis 40 % zu 60 % mit normalem 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 biologisch leichter 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 %.

Knopp und Cornel (2015) führten umfangreiche Versuche zur Elimination von Mikroschadstoffen durch. Dabei verglichen sie in ihren halbtechnischen Versuchen auf dem Versuchsfeld des IWAR (Verfahrenskonzept 2 und 3) unbelüftete (BF1) und belüftete (BF2) Biofilter nach einer Ozonung im Vergleich zu einem unbelüfteten BAK-Filter (bezeichnet als GAK1) und einem belüfteten BAK-Filter (GAK2). Die Ozondosis ist mit $0,98 \pm 0,24 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$ angegeben. Die Aktivkohlefilter zeigten gegenüber den Biofiltern deutliche Vorteile bzgl. der Elimination von Mikroverunreinigungen, insbesondere für 1H-Benzotriazol, Iopromid, Carbamazepin und Tolyltriazol. Zwischen den belüfteten und unbelüfteten Filtern konnte im Rahmen der Messungenauigkeiten kein Unterschied beobachtet werden. Diclofenac lag bereits nach der Ozonung unter der Bestimmungsgrenze. In diesen Fällen wird die Elimination zu 100 % angegeben. Das bedeutet: Knopp und Cornel ermitteln Eliminationsleistung, indem bei Unterschreiten der Bestimmungsgrenze der Messwert zu Null angesetzt wird. Wesentliche Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Der CSB blieb bei den BAK-Filtern bis zu Versuchsende unter 20 mg/L, während dies bei den Biofiltern nicht der Fall war.

Tabelle 3: Vergleich der Eliminationsleistung [%] von unbelüfteten und belüfteten Biofiltern im Vergleich zu belüfteten und unbelüfteten BAK-Filtern (Knopp und Cornel, 2015)

bei Versuchsende	Biofilter		BAK-Filter	
	unbelüftet	belüftet	unbelüftet	belüftet
Mikroverunreinigung	Eliminationsleistung bei Versuchsende nach ca. 25.000 BV			
Benzotriazol	9	8	92	96
Carbamazepin	1	4	95	90
Diclofenac	100	100	100	100
Sulfamethoxazol	93	100	100	100
Iomeprol	21	16	90	79
Iopromid	14	15	93	83
Summenparameter	mittlere Eliminationsleistung (O_3 +Filter)			
S_{CSB}	28,5	20,65	50,5	49,5
DOC	27	30	49	62

Darüber hinaus führten Knopp und Cornel (2015) halbtechnische Versuche zur Nachbehandlung des Ablaufs der Nachklärung der Kläranlage Neu-Ulm Steinhäule durch, bei

der bereits eine Mikroschadstoffelimination mittels Pulveraktivkohle erfolgt (Verfahrenskonzept 4 und 5). Die spezifische Ozondosis betrug $8,4 \pm 1,6 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$. Verglichen wurde auch hier ein BAK-Filter (EBCT $17 \pm 3 \text{ min}$) und ein Biofilter (EBCT $18 \pm 3 \text{ min}$). Beide Filter hatten bei Versuchsbeginn bereits 4.772 BV durchgesetzt, bei Versuchsende waren es 5.807 bzw. 5.705 BV. Da keine Vergleichbarkeit mit den hier durchgeführten Versuchen besteht, erfolgt hierzu keine weitere Auswertung.

Im Rahmen des Projekts ReTREAT führt die Eawag auf der ARA Neugut (Dübendorf) Versuche zur Nachbehandlung von ozontem Abwasser durch. Dabei wird die Wirkungsweise der vorhandenen Vollozonung mit fünf verschiedenen Nachbehandlungsverfahren getestet: bestehende, großtechnische Sandfilter (als Referenz), Wirbelbettsystem, Festbettsystem mit Kunststoffpackung und zwei granulierten Aktivkohle-Filter. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3 dargestellt. Die spezifische Ozondosis betrug $0,5\text{-}0,7 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$. Ein GAK-Filter bekam neue Aktivkohle, während der zweite Aktivkohlefilter mit bereits vorbeladener Kohle betrieben wird, die zuvor bereits 16.000 Bettvolumina durchgesetzt hatte. Alle drei Filterkolonnen wurden für eine Aufenthaltszeit von 15 min ausgelegt. Die Kontaktzeit (EBCT) im Festbett betrug i.M. 25 Minuten und im Wirbelbett i.M. 21 Minuten. Die Steuerung des Zulaufes zu den Versuchsfiltren wurde mengenproportional zum Kläranlagenzulauf betrieben. Mit den gewählten Auslegungsparametern wurden Bettvolumina von 50.000 BV erlangt (Stand 2017, Böhler et al., 2017). Die Versuche laufen fort (micropoll.ch, 2018).

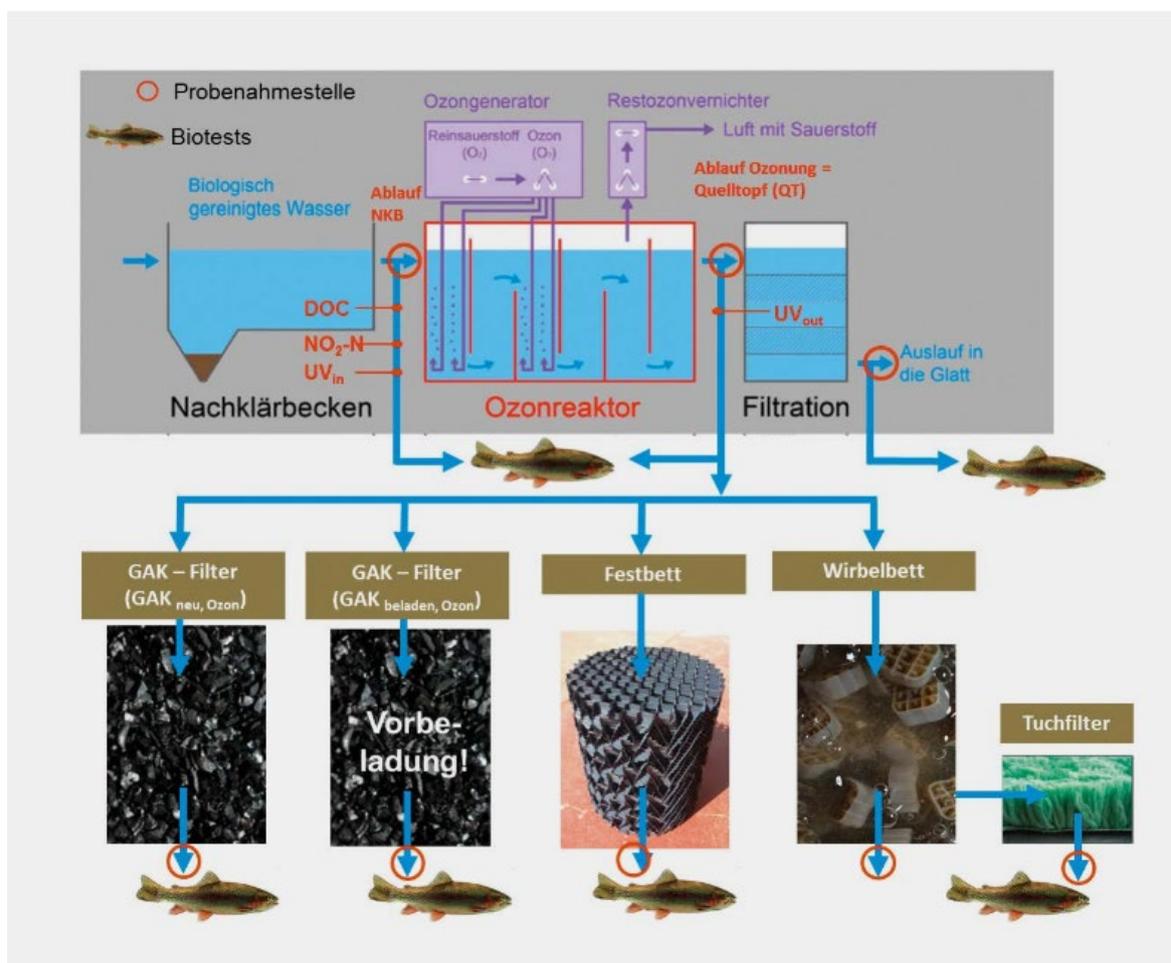


Abbildung 3: Fließschema der Ozonung ARA Neugut und der fünf untersuchten biologischen Nachbehandlungen. Rote Kreise zeigen die Probenahmestellen an. Die Regenbogenforelle symbolisiert die Abläufe, mit denen Biotests durchgeführt wurden. Ein GAK-Filter (GAK_{beladen, Ozon}) ist vorbeladen mit DOC sowie Spurenstoffen und wurde bereits zwischen 2012 und 2013 betrieben (Böhler et al., 2017)

Abbildung 4 zeigt die DOC-Eliminationsleistung der verschiedenen Verfahren. Die Elimination durch Ozon und Sandfiltration ist außergewöhnlich hoch und höher als sonst in der Literatur berichtet wird. Die geringe Eliminationsleistung des Festbetts mit Kunststoffpackung führen Böhler et al. (2017) auf deren Befall mit Wasserschnecken zurück, die den Biofilm abweideten. Die geringe Leistung des Wirbelbetts kann nicht erklärt werden, deckt sich jedoch laut Böhler et al. mit Versuchsergebnissen in Duisburg-Vierlinden (ARGE Spurenstoffe, 2014). Für den bereits mit 15.000 BV vorbeladenen GAK-Filter (BAK-Filter) ergeben sich, auch nach Durchsatz von 20.000 BV (also insgesamt ca. 35.000 BV) in etwa die gleichen Eliminationsleistungen wie für die Sandfiltration.

Nach Böhler et al. (2017) entstehen durch die Behandlung mit Ozon biologisch verfügbare organisch Stoffe, sogenannter assimilierbarer organischer Kohlenstoff (AOC), der durch die Ozondosis von 0,55 mg_{O₃}/mg_{DOC} von 90 auf 281 µg/L AOC stieg. Abbildung 5 zeigt die Elimination von AOC in Abhängigkeit der Nachbehandlungsstufe. Die höchsten Eliminationsleistungen werden von den BAK-Filtern erreicht.

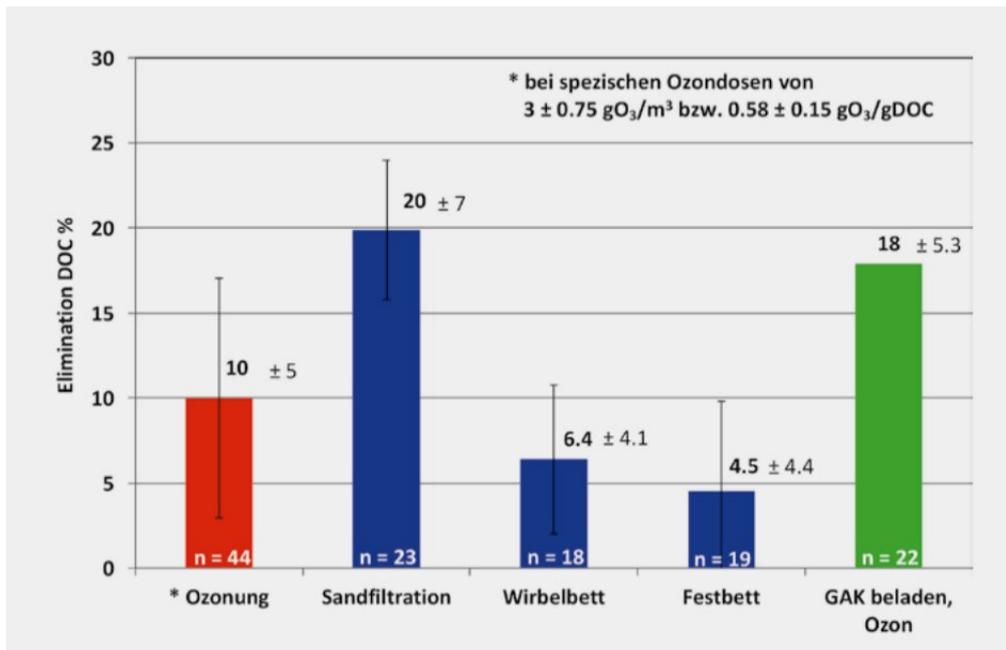


Abbildung 4: Übersicht der mittleren DOC-Elimination in der Ozonung und in den verschiedenen Nachbehandlungen bei unterschiedlichen spezifischen Ozondosen (Böhler et al., 2017)

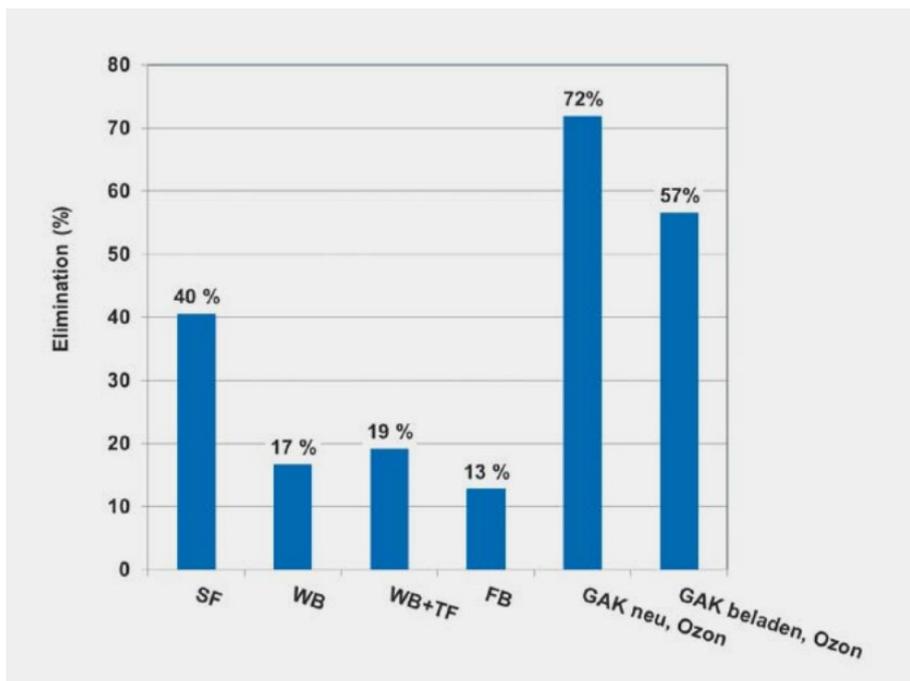


Abbildung 5: Reduktion von assimilierbarem organischem Kohlenstoff (AOC) in den Nachbehandlungen (Sandfiltration (SF), Wirbelbett (WB), WB mit nachgeschaltetem Tuchfilter (TF), Festbett (FB) sowie den GAK-Filtern (GAK neu, Ozon und GAK beladen, Ozon). Die Resultate (Mittelwert \pm Standardabweichung) basieren auf drei unabhängigen Messungen. (Böhler et al., 2017)

Abbildung 6 zeigt die Eliminationsleistung einiger Mikroverunreinigungen im BAK-Filter mit der vorbeladenen Aktivkohle in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumina.

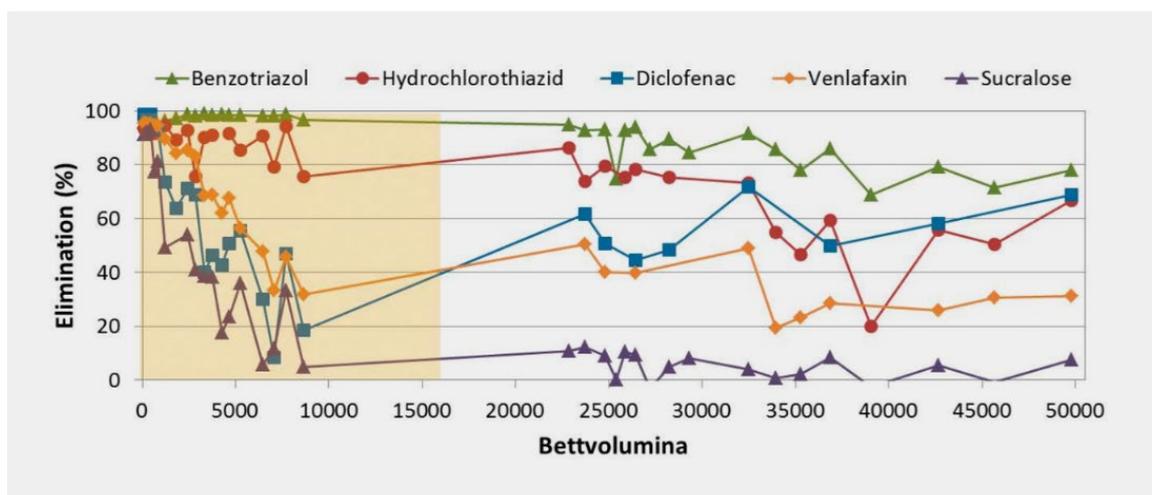


Abbildung 6: Elimination einiger Leitsubstanzen und des Süßstoffes Sucralose im GAK-Filter GAK_{beladen,Ozon}. Mit bis zu 16.000 Bettvolumen wurde der Filter mit Abwasser vom Ablauf der Nachklärung betrieben, danach mit ozontem Abwasser der ARA Neugut. Die Elimination der Mikroverunreinigungen durch den GAK-Filter stellt einen zusätzlichen positiven Aspekt dar, der jedoch über die gesetzlichen Anforderungen hinausgeht und nicht zur Kernaufgabe der Nachbehandlung gehört (Böhler et al., 2017)

Neben der ARA Neugut (Dübendorf) wurden auf der ARA Bülach-Furt seit Dezember 2014 zwei der sechs vorhandenen Sandfilterzellen als GAK-Filtration betrieben und mit der Sandfiltration verglichen. Der Betrieb erfolgte zunächst in der Phase 1a mit EBCT von 13 und 21 Minuten und wurde dann in der Phase 1b von 13 min auf 26 min (Filter 6) und von 21 auf 18 min (Filter 5) verändert, wodurch die Eliminationsleistung bei Filter 6 von ca. 60 % auf einen Bereich zwischen 90 und 80 % deutlich anstieg und sich bei Filter 5 reduzierte. Bis zum Ende dieser Versuche waren ca. 27.000 Bettvolumina durchgesetzt. Nach McArdell et al. (2017) korrelierten die Eliminationsleistung der Mikroverunreinigungen mit der EBCT und kommen bei starker Korrelation ($Y = 0,266 \ln(x) - 0,0029$ und einem Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0,87$) zu der Aussage, dass eine Aufenthaltszeit von > 24 Minuten in der GAK-Filtration erforderlich ist, um eine Elimination der Mikroverunreinigungen > 80 % zu erzielen.

Daraufhin wurde in einer zweiten Phase dem Filter 6 (EBCT 26 min) und dem Sandfilter eine Ozonung mit einer Ozondosis von $0,15 \text{ mg}_{\text{O}_3} / \text{mg}_{\text{DOC}}$ vorangestellt (EBCT 26 min). Bei der Betrachtung der Eliminationsleistung wird in der Schweiz immer ein Mittelwert von 12 Indikatorsubstanzen gebildet (UVEK 2016), was nicht deckungsgleich ist mit der Betrachtung in NRW, wo i.d.R. von sechs Indikatorsubstanzen ausgegangen wird. Auch rechnen die Autoren bei Unterschreiten der Bestimmungsgrenze mit einem Wert von Null. Insofern sind die erreichten Filterstandzeiten für bestimmte Grenzen der Eliminationsleistung aus der Schweiz nicht mit denen in Deutschland vergleichbar. Die BAK-Filterzellen bewältigten bis September 2017 ca. 67.000 BV. Die Versuche laufen derzeit noch. (micropoll, 2018. Wunderlin et al., 2017; McArdell et al., 2017). Die mittlere Eliminationsleistung der 12 Indikatorsubstanzen unterschreitet die 80 %-Marke bei ca. 60.000 Bettvolumina. McArdell gehen davon aus, dass bei reiner GAK-Filtration 30.000 Bettvolumina erreichbar sind. Sie empfehlen für die Kläranlage Bülach die Kombination von Ozon und BAK mit einer

spezifischen Ozondosis von $0,15 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$ und einer Leerbettkontaktzeit von 25 Minuten. Sie gehen davon aus, dass unter dem Erfordernis einer mittleren 80%-igen Elimination von 13 Indikatorsubstanzen von bis zu 60.000 Bettvolumina ausgegangen werden kann bis die Aktivkohle ausgetauscht werden muss.

Auf den Kläranlagen Altenrhein, Glarnerland und Bülach-Furt laufen derzeit die Versuche zur Kombination von Ozon + BAK (micropoll, 2018).

Auf der Kläranlage in Wien wurde eine Ozonung mit verschiedenen Nachbehandlungsverfahren getestet. Eines dieser Verfahren wurde als geschlossene GAK-Filtration in einem Druckkessel konzipiert. Diese Art Filter ist in der Trinkwasseraufbereitung etabliert. Die vorgeschaltete Ozonung wurde betrieben mit einer spezifischen Ozondosis von $0,6 - 0,7 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$ ($\approx 5 \text{ mg O}_3/\text{l}$). 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 durchgesetztes 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.

Im Projekt KOMOZAK (Kreuzinger et al., 2015) wurden auf der Kläranlage Wien parallel getestet: reine Ozonung, GAK-Filtration, Ozon und BAK, Ozon und Anthrazitfiltration. Bis ca. 4.000 Bettvolumina konnten bei der Kombination von Ozon und BAK eine DOC-Entfernung von mindestens 50 % beobachtet werden, danach nahm diese auf ca. 20-40 % ab. Abbildung 7 ist zu entnehmen, dass die normierten DOC-Ablaufkonzentrationen anfangs rasch ansteigen und der Anstieg ab ca. 2.000 Bettvolumina deutlich abnimmt. Durch die biologische Aktivität des Filters, die durch die BSB₅- und O₂-Messungen im Filterzu- und -ablauf bestätigt wurde, ist von einem biologisch bedingten DOC-Abbau auszugehen. Während der BSB₅ im Zulauf zum Filter (Ablauf Ozonung) im Mittel bei 4,8 mg/L lag, wurde er selbst in der kurzen Verweilzeit im BAK-Filter im Mittel auf 2 mg/L reduziert. Die DOC-Konzentration änderte sich durch die Ozonung nicht wesentlich, es wurde jedoch ein Teil des inerten CSB in biologisch verfügbaren BSB umgewandelt, d.h. der biologisch abbaubare Anteil lag bei unverändertem DOC im Ablauf der Ozonung höher (Schaar et al., 2011). Die DOC-Entfernung lag am Ende der Filterlaufzeit trotz geringer Kontaktzeit bei 20-40 % des eingetragenen DOC.

Auffallend ist z.B. die vergleichsweise höhere DOC-Elimination bei 10.700 Bettvolumina, bei der der Volumenstrom zum Aktivkohle-Druckfilter bei $3,2 \text{ m}^3/\text{h}$ und somit deutlich unterhalb des Sollwerts von $7 \text{ m}^3/\text{h}$ lag und die geringere Filtergeschwindigkeit bzw. höhere Kontaktzeit somit zu einer Erhöhung des DOC-Abbaus beiträgt. Die mittlere DOC-Entfernung über die gesamte Filterlaufzeit betrug ca. 60 %. Demgegenüber kam es im parallel betriebenen Anthrazitfilter zu keiner wesentlichen DOC-Elimination, wie Abbildung 8 entnommen werden kann. Die Abbildung zeigt, dass es nach der Inbetriebnahme des Anthrazitfilters bis ca. 800 Bettvolumina zu keiner wesentlichen DOC-Elimination kommt. Im Dauerbetrieb sinkt die normierte Ablaufkonzentration, d.h. die DOC-Elimination steigt. Dies ist auf die Wirkung des Anthrazitfilters als biologisch aktiver Filter zurückzuführen.

Diese wurde durch BSB₅- und O₂-Messungen im Zu- und Ablauf des Filters bestätigt. Die mittlere Entfernung des BSB₅ liegt dabei in derselben Größenordnung wie die des nachgeschalteten BAK-Filters. Die mittlere DOC-Elimination über die gesamte Filterlaufzeit lag bei ca. 10 % und liegt somit deutlich unter jener des nachgeschalteten BAK-Filters.

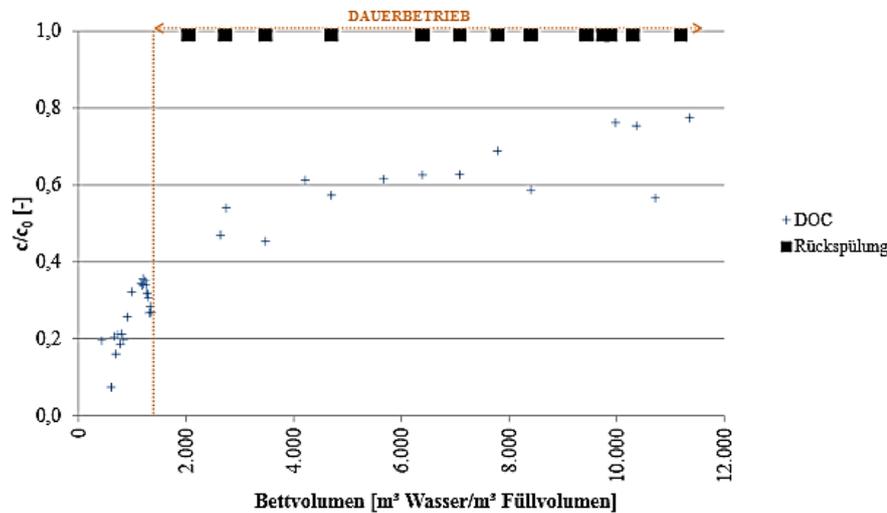


Abbildung 7: Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) des Parameters DOC im Ablauf BAK-Filter (Kreuzinger et al., 2015)

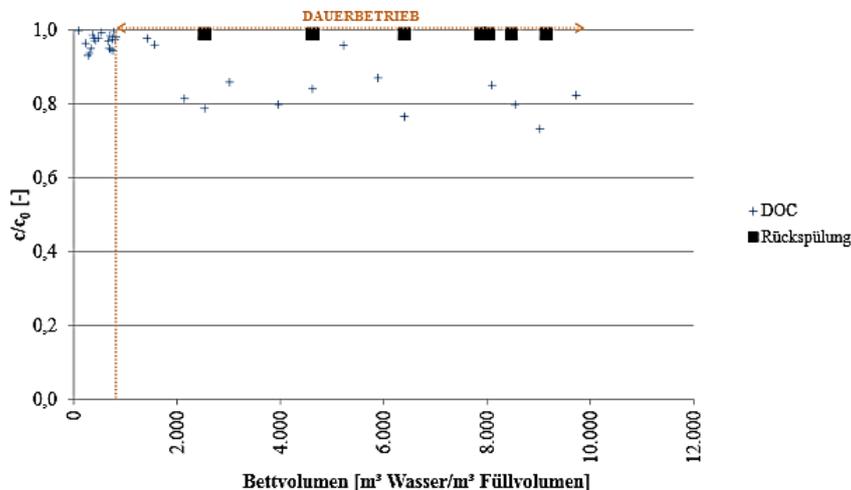


Abbildung 8: Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) des Parameters DOC im Ablauf Anthrazitfilter (Kreuzinger et al., 2015)

Im Projekt KOMOZAK (Kreuzinger et al., 2015) wurden als Vertreter der sehr gut bis gut adsorbierbaren Indikatorsubstanzen Benzotriazol und Carbamazepin ausgewählt, als Vertreter von Substanzen mit mittel bis schlechter Adsorbierbarkeit Acesulfam K und Amidotrizoesäure. Das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure wird durch die Ozonung nicht entfernt bzw. transformiert und eignet sich somit zur Charakterisierung des Betriebsverhaltens des BAK-Filters. „Da die Wassermatrix viele unterschiedlich adsorbierbare Substanzen enthält, tritt eine konkurrierende Adsorption auf, d.h. weniger gut adsorbierbare Stoffe werden durch Substanzen mit einer höheren Affinität zur Aktivkohle verdrängt (Sontheimer et al., 1985). Dies zeigt sich etwa beim Parameter Acesulfam K (s.

Abbildung 9). Weiterhin bilden sich durch die Ozonbehandlung polare Substanzen. Da die Polarität ebenfalls einen Einfluss auf die Adsorptionsleistung hat, wird der vorgenannte Effekt verstärkt.“ (Kreuzinger et al., 2015).

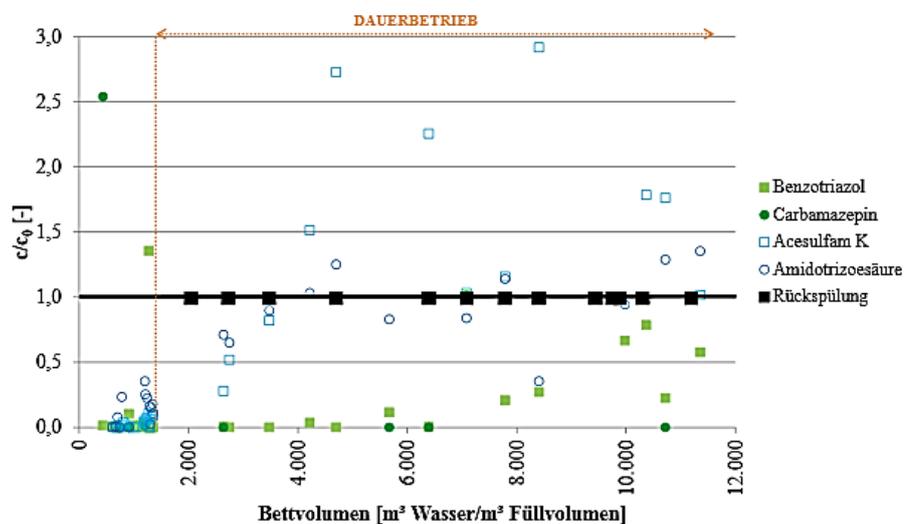


Abbildung 9: Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) ausgewählter Spurenstoffe des BAK-Filters (Kreuzinger et al., 2015)

Abbildung 10 „zeigt die mittlere Entfernung der untersuchten Spurenstoffe sowie des Summenparameters DOC über die gesamte Filterlaufzeit. Die drei Spurenstoffe mit der geringsten Entfernung (Acesulfam K, Amidotrizoesäure und Sulfamethoxazol) sind auch im RiSKWa-Leitfaden als mittel bis schlecht adsorbierbar eingestuft, sodass die Ergebnisse die Literatur sehr gut widerspiegeln. Für den DOC ergibt sich über die gesamte Filterlaufzeit eine Entfernung von durchschnittlich ca. 60 %.“ (Kreuzinger et al., 2015)

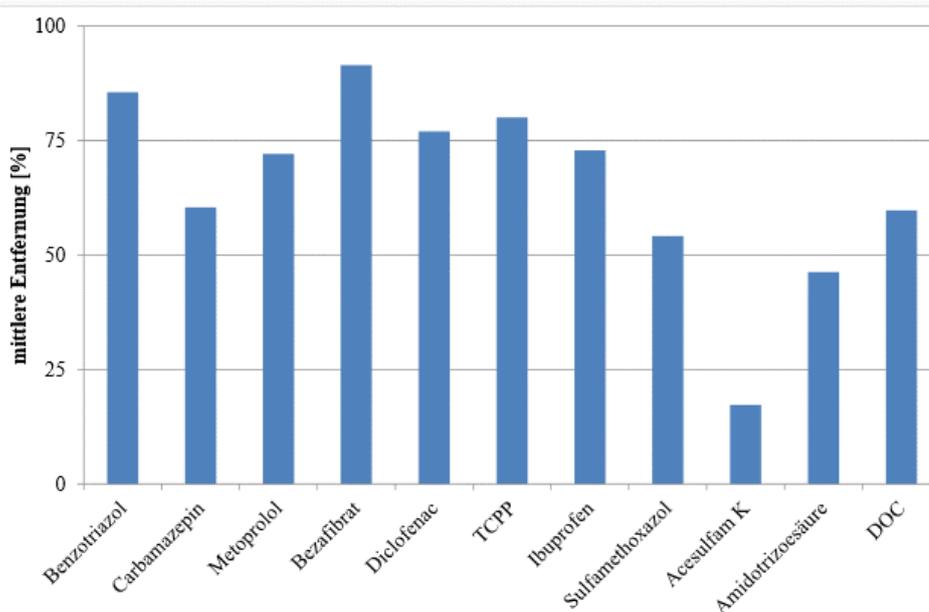


Abbildung 10: Mittlere Entfernung der untersuchten Spurenstoffe sowie des Parameters DOC des BAK-Filters (Kreuzinger et al., 2015)

Im Anthrazitfilter erfolgt nur für vereinzelte Substanzen wie TCPP (Tris(2-chlorisopropyl)phosphat = Flammschutzmittel) und Bezafibrat ein geringfügiger weiterer Abbau. Zum Vergleich zur BAK-Filtration sind in Abbildung 11 die normierten Ablaufkonzentrationen ausgewählter Spurenstoffe des Anthrazitfilters über die Bettvolumina dargestellt. Der Abbildung kann entnommen werden, dass im Anthrazitfilter kein weiterer Abbau stattfindet. Die errechneten Werte spiegeln im Mittel über die Laufzeit die analytischen Unschärfen wider.

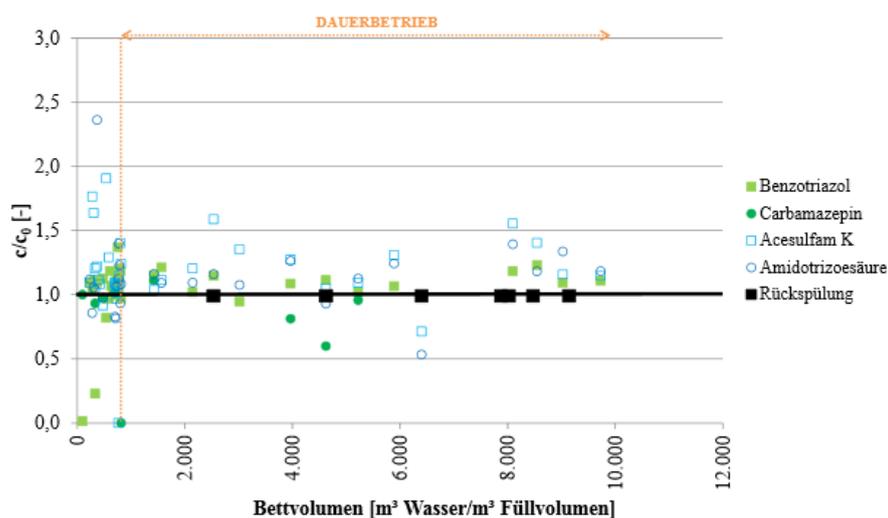


Abbildung 11: Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) ausgewählter Spurenstoffe des Anthrazitfilters (Kreuzinger et al., 2015)

Im Rahmen des Projekts ASKURIS wurden halbtechnische Versuche auf einer Kläranlage in Berlin durchgeführt (Jekel und Ruhl, 2016). Untersucht wurde unter anderem der Einsatz von Ozon mit anschließender biologischer Nachbehandlung im halbtechnischen Maßstab und hierbei auch die Kombination von Ozon und BAK (EBCT = 15 min) im Vergleich zu einem Zweischicht-Sandfilter (EBCT = 15 min) und zu einem Langsandsandfilter (EBCT = 10 h). Bei den Versuchen wurden variiert: die Ozondosis, ein Betrieb mit und ohne Eisen-III-chlorid-Dosierung, ein konstanter Ozoneintrag im Vergleich zu einem SAK- bzw. DOC-proportionalen Ozoneintrag.

Die durch die Ozonung erzielte Spurenstoffelimination bei mittleren spezifischen Ozoneinträgen von 0,45 bzw. 0,65 $\text{mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$ ist in Abbildung 12 dargestellt. Die Elimination der einzelnen Verbindungen erfolgt gemäß ihrer Reaktivität mit Ozon (Diclofenac > Benzotriazol > Iopromid). „Bei Spurenstoffen mit nur geringer bis mittlerer Reaktivität mit Ozon konnte bei höherem Ozoneintrag auch eine deutliche Erhöhung der Elimination erzielt werden, wohingegen bei Diclofenac (DCF) oder Carbamazepin (CAB) bereits bei 0,45 $\text{mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$ die Mehrzahl der Messwerte nach der Ozonung unter der Bestimmungsgrenze lagen.“ (Jekel und Ruhl, 2016) In der Grafik sind Eliminationsgrade als konservativ bzw. optimistisch angegeben. Gemeint ist dabei, dass bei konservativer Betrachtung alle Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) diese der BG gleichgesetzt wurden, weswegen der berechnete Eliminationsgrad gegenüber dem tatsächlichen eher geringer ausfällt. Die optimistische Variante setzt alle Werte < BG auf null und ergibt mit 100-%-

Werten deutlich höhere und vermutlich gegenüber der Realität zu hohe Eliminationsgrade. Der tatsächliche Wert ist im Bereich zwischen beiden Berechnungsvarianten zu lokalisieren.

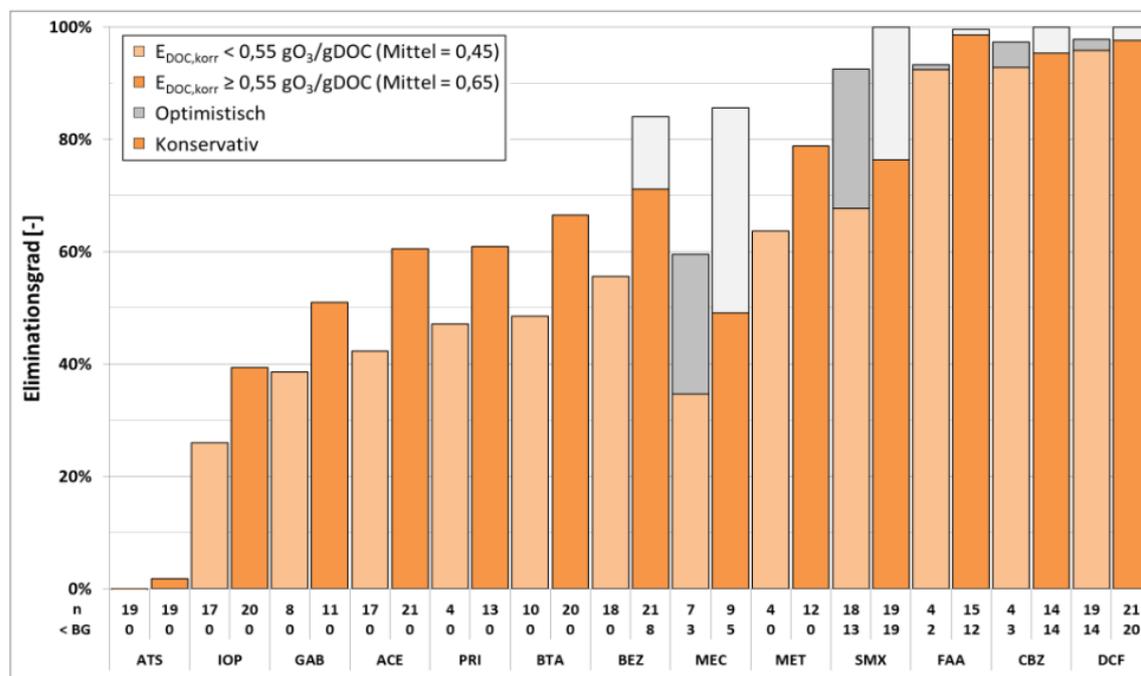


Abbildung 12: Erzielter Eliminationsgrad im Ablauf der Ozonungsanlage bezogen auf die Konzentration in deren Zulauf (=Kläranlagenablauf) (Jekel und Ruhl, 2016)

„Im Rahmen von Betriebsphase 2 wurde bei einem konstanten Soll-Ozoneintrag von 0,7 mg_{O₃}/mg_{DOC} die Auswirkungen der nachgeschalteten Filter auf die Spurenstoffelimination untersucht. Für die Mehrzahl der Stoffe fand in den Filtern keine weitere Absenkung der Konzentration statt. Nur für Iopromid konnte eine zusätzliche Elimination durch den Zweischichtfilter (im Mittel etwa 10 %) verzeichnet werden. Benzotriazol wurde während der gesamten Untersuchungsphase im BAK besser entfernt als im Zweischichtfilter.“ (Jekel und Ruhl, 2016) (vergleiche die geringe Veränderung bei der Farbgebung der Zellen in den Zeilen von Tabelle 13, beginnend mit der 2. Spalte für die reine Ozonung) Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den im Rahmen dieses Vorhabens bisher gewonnenen Erkenntnisse (Austermann-Haun et al., 2017).

	Ozonung	Ozonung + BAK	Ozonung + ZSF	Ozonung + ZSF + LSF
Amidotrizoensäure (ATS)	0 - < 40%	0 - < 40%	0 - < 40%	0 - < 40%
Iopromid (IOP)	40 - < 80%	40 - < 80%	40 - < 80%	40 - < 80%
Gabapentin (GAB)	40 - < 80%	40 - < 80%	40 - < 80%	40 - < 80%
Acesulfam (ACE)	40 - < 80%	40 - < 80%	40 - < 80%	40 - < 80%
Primidon (PRI)	40 - < 80%	40 - < 80%	40 - < 80%	40 - < 80%
Benzotriazol (BTA)	40 - < 80%	≥ 80%	40 - < 80%	40 - < 80%
Bezafibrat (BEZ)	40 - < 80%	40 - < 80%	40 - < 80%	40 - < 80%
Mecoprop (MEC)	40 - < 80%	40 - < 80%	40 - < 80%	40 - < 80%
Metoprolol (MET)	40 - < 80%	≥ 80%	≥ 80%	≥ 80%
Sulfamethoxazol (SMX)	≥ 80%	≥ 80%	≥ 80%	≥ 80%
FAA	≥ 80%	≥ 80%	≥ 80%	≥ 80%
Carbamazepin (CBZ)	≥ 80%	≥ 80%	≥ 80%	≥ 80%
Diclofenac (DCF)	≥ 80%	≥ 80%	≥ 80%	≥ 80%

0 - < 40% ■
 40 - < 80% ■
 ≥ 80% ■

ZSF = Zweischichtfilter
 LSF = Langsandsandfilter
 BAK = Biol. Aktivkohlefilter,
 Adsorptionskapazität
 bereits weitgehend
 erschöpft

Abbildung 13: Auswirkungen der nachgeschalteten Filter auf die Spurenstoffelimination im Gesamtprozess aus Ozonung (Soll-Ozoneintrag $0,7 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$, Betriebszeitraum KW 15-37 in 2013) und filtrative Nachbehandlung (Jekel und Ruhl, 2016)

Jekel und Ruhl (2016) geben die Konzentrationsverläufe von drei Stoffen exemplarisch wieder, um die möglichen Auswirkungen der Nachbehandlung zu verdeutlichen, wobei hier nur Benzotriazol und Acesulfam gezeigt wird, da es bei Iopromid quasi keine Unterschiede zwischen Sandfilter und BAK gab (s. Abbildung 14 und vgl. Tabelle 13). Aus Abbildung 14 wird deutlich, dass mit der Ozonung erst nach Durchsatz von ca. 4.000 BV begonnen wurde. „Benzotriazol wurde auch nach über 20.000 BV im BAK adsorbiert, wohingegen im Zweischichtfilter keine Konzentrationsverringerung durch biologische Prozesse zu verzeichnen war. Acesulfam wurde im Zweischichtfilter nicht und im BAK bis hin zu ca. 6.000 BV entfernt. Nach 15.000 BV lag die Konzentration von Acesulfam im Ablauf des BAK über der Zulaufkonzentration bzw. der Ablaufkonzentration des Zweischichtfilters, so dass eine Desorption des Stoffes von der Aktivkohle als wahrscheinlich scheint.“ (Jekel und Ruhl, 2016)

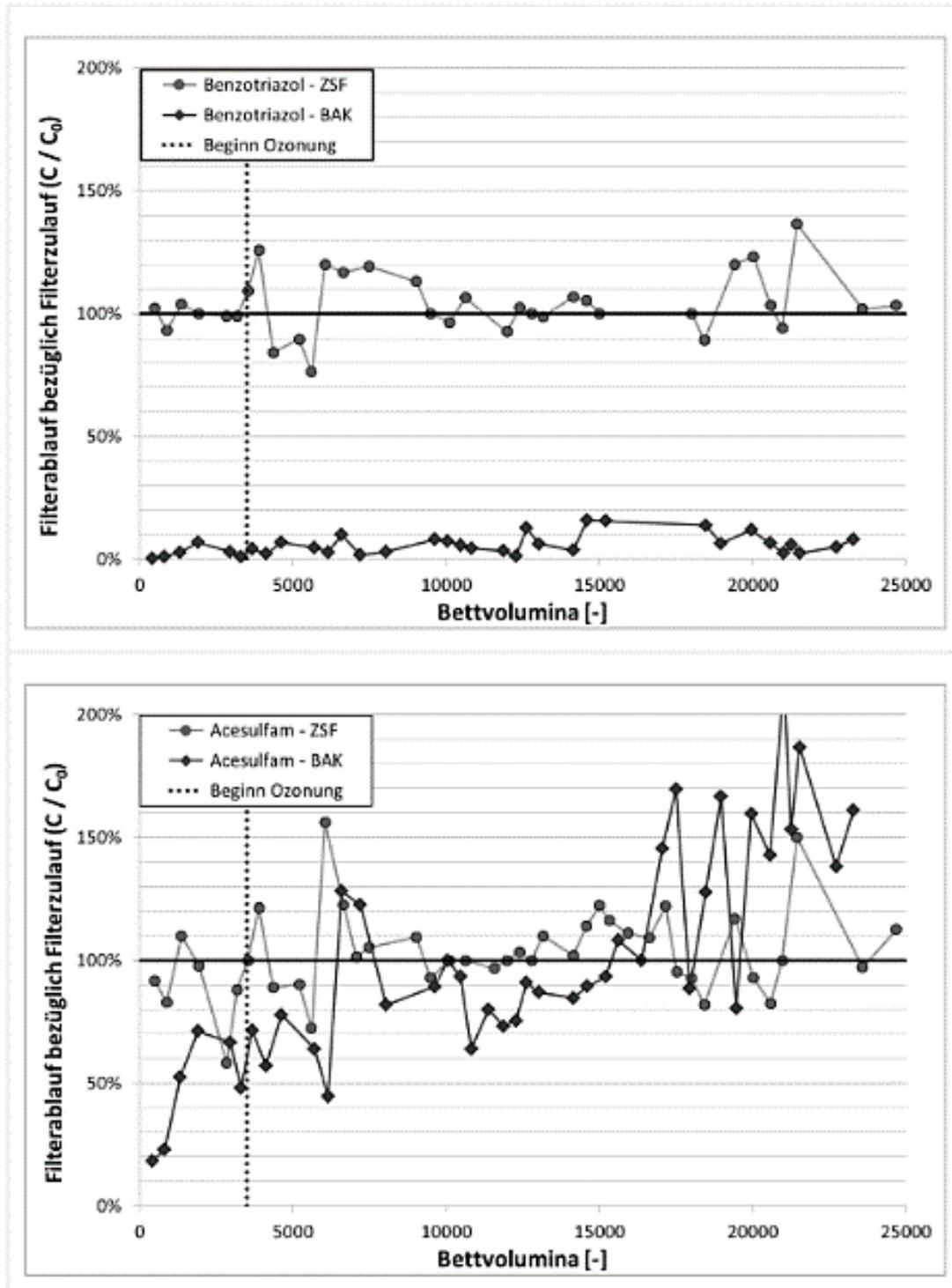


Abbildung 14: Verlauf der relativen Ablaufkonzentrationen von Benzotriazol und Acesulfam, über den gesamten Versuchszeitraum (gestrichelte Linie: Start der Ozonung) (Jekel und Ruhl, 2016)

Im Projekt Schussen *Aktivplus* (Jedele und Müller, 2015a) wurde unter anderem die Keimreduktion durch verschiedene Verfahren und an verschiedenen Stellen untersucht. Die deutlichste Verringerung mit einem Wirkungsgrad von 99,9 % zeigte das Verfahren mit Ozon und BAK, dicht gefolgt von der reinen Ozonung mit 99 % Elimination.

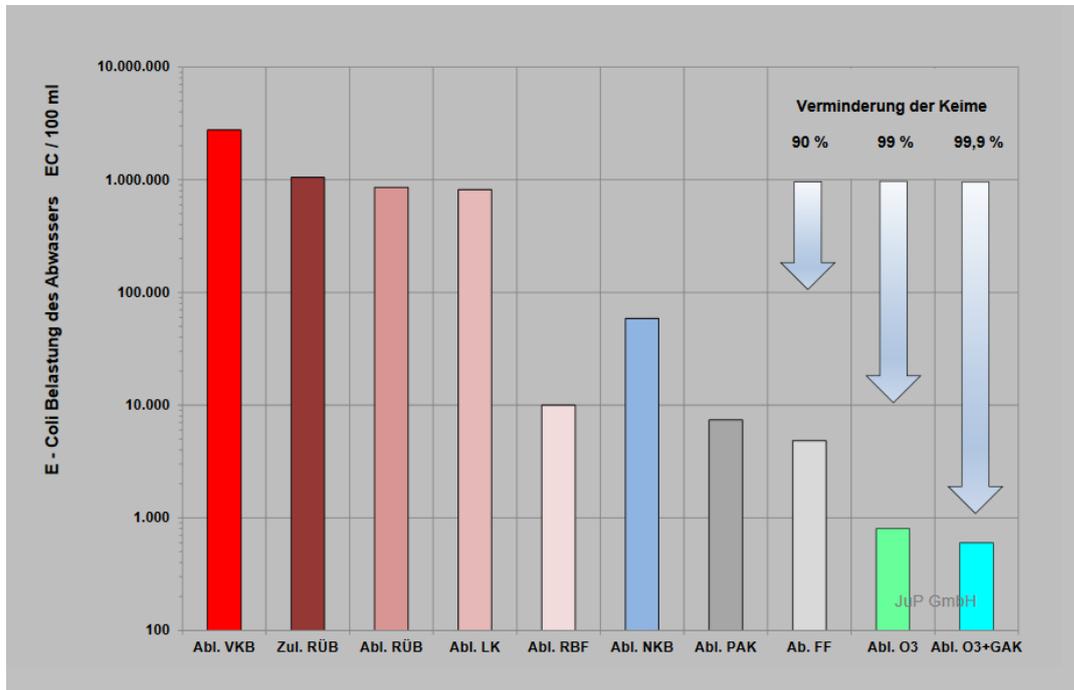


Abbildung 15: *E. Coli*-Belastung von Abwasser in Abhängigkeit des Probenahmeorts bzw. Abwasserbehandlung (Jedele und Müller, 2015a) (VKB = Vorklärbecken, RÜB = Regenüberlaufbecken, LK = Lamellenklärer, RBF = Retentionsbodenfilter, NKB = Nachklärbecken, PAK = Pulveraktivkohle, FF = Flockenfilter, O₃ = Ozon, O₃+GAK = O₃+BAK)

Die wesentlichen Parameter der bisherigen Forschungsvorhaben zur Kombination von Ozon und BAK sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Zusammenstellung wesentlicher Parameter in Forschungsvorhaben untersuchten Anlagen zur Behandlung kommunalen Abwassers mit Ozon + BAK

Ozon-dosis mg _{O₃} / mg _{DOC}	HRT min	EBCT min	v _f m/h	Durch-gesetzte Bettvolumina m ³ /m ³	Ort, Land -	Quelle -
0,6-0,8	7-16	18	5,3	68.000	KA Caboolture, AUS	Reungoat et al., 2012
0,2-0,3		9		50 % 95.000 50 % 13.000	KA Landsborough, AUS	
0,4-0,5		48		350.000	KA Gerringong, AUS	
0,7	7-16	12,9	5,3	11.357	KA Wien halb. Versuche, AUT	Kreuzinger et al., 2015
0,5-0,8	1,7 min Säule 1-4	40	0,97	13.700*	Little River Pollution Control Plant (LRPCP), Windsor, Ontario, CAN	Reaume, 2012
0,5-0,8	10 min Säule 5	40		13.700*		
0,7			10		KA Eriskirch, DEU	Tribskorn, 2017
0,5-0,7	12-58	11-18 i.M. 15	6-10	25.000	KA Berlin, DEU	Jekel et al., 2015
1,1	15	12	65	7.900	KA Leverkusen Labormaßstab, DEU	Klaer et al., 2013
0,98±0,24	17±3	34±19 34±11	4,6±1,1 3,9±1,0	BAK 1: 24.207 BAK 2: 24.559	Versuchsfeld IWAR, Verfahrens- konzept 2+3, DEU	Knopp und Cornel, 2015
0,74±0,09	12	17±3	5,3±0,9	7.458	Neu-Ulm, Steinhäule Verfahrenskonzept 3+4, DEU	Knopp und Cornel, 2015
0,15		18 26		ca. 67.000 (aus Grafik)	ARA Bülach-Furt, CHE	McArdell et al., 2017
0,4			8	12.000-13.000	KA Weißenburg Großtechnik, DEU	
0,5-0,7		15		50.000	ARA Neugut, CHE	Böhler et al., 2017

* errechnet

In Tabelle 5 sind großtechnische Anlagen aufgeführt, in denen die Verfahrenskombination von Ozon + BAK realisiert ist bzw. sich im Bau befindet oder geplant ist.

Tabelle 5: Zusammenstellung von Orten/Anlagen mit der Verfahrenskombination O₃ + BAK im großtechnischen Maßstab

Standort, Land	Stand 08/2018	Quelle/Projekt
KA Caboolture, AUS KA Gerringong, AUS KA Landsborough, AUS	in Betrieb	Reungoat et al., 2012
KA zur Behandlung von Krankenhausabwässern: Herlev Hospital DNK; Marienhospital Gelsenkirchen, DEU; Isala Clinics Zwolle, NLD und weitere Anlagen in DNK und NLD	in Betrieb	Nielsen et al., 2015 Lyko et al., 2013/PILLS
KA Paderborn, DEU	Versuch geplant	
KA Weißenburg, DEU	fertig gestellt 2017	
KA Köln-Stammheim, DEU	geplant	Brandenburg et al., 2018
ARA Altenrhein, CHE	im Bau	VSA, 2017
KA Schwarzenbach, Stadt Werther, DEU	geplant	

Zusammenfassend ergänzen sich Ozonung und biologische Filtration in der verfahrenstechnischen Kombination bezüglich ihrer jeweiligen Vorteile und schaffen Synergieeffekte (Zhu et al., 2015). Die Vorteile der Kombination von Ozon und BAK lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Ressourcenschonung durch wesentlich längere Standzeit der Aktivkohlefilter gegenüber alleiniger Aktivkohlefiltration und deutlich geringerem Energieverbrauch gegenüber alleiniger Ozonbehandlung.
- Elimination von Rest-CSB (z.B. Huminstoffen), auch bis unter den Schwellenwert von 20 mg/L, dadurch Verminderung der zu zahlenden Abwasserabgabe bis hin zum Wegfall für den Parameter CSB. Dieser Aspekt tritt bei alleiniger Ozonbehandlung nicht auf. (Schaar und Kreuzinger, 2017)
- Durch die Ozonung gebildete Transformations- und Oxidationsnebenprodukte mit potentieller Schädigung können in BAK-Filtration zumindest teilweise eliminiert werden.
- Die Elimination/Transformation erreicht ein breiteres Spektrum an Spurenstoffen, da die Wirkmechanismen des einen Verfahrens eine Reihe von Schwächen bei den Wirkmechanismen des anderen Verfahrens kompensiert.

- Durch den gegenüber einer reinen Ozonung um den Faktor 2 bis 3 geringeren Ozonkonzentration ist die Bildung von Bromit zum giftigen Bromat deutlich geringer. Die Gefahr des Erreichens des Trinkwassergrenzwertes von 10 µg/L existiert quasi nicht.
- Während die alleinige biologische Nachbehandlung in Form eines Sand- oder Biofilters zum Abbau von Mikroverunreinigungen ungeeignet ist, kann die Ozonung, in Verbindung mit der Aktivkohlefilterung ein breites Spektrum an Mikroverunreinigungen eliminieren (Abegglen und Siegrist, 2012, Knopp und Cornel, 2015).
- Die Aufenthaltszeit im BAK-Filter hat einen entscheidenderen Einfluss auf die Elimination der Mikroverunreinigungen als die Ozondosis. Von McAdell et al. (2017) wurde herausgearbeitet, dass die Leerbettkontaktzeit (EBCT) größer als 24 Minuten betragen soll. Hier gilt es ein Optimum zu finden.
- Die Kombination von Ozon und BAK reduziert den Keimgehalt verglichen mit den Varianten GAK und Ozon am besten (Jekel und Müller, 2015a).

In den bisherigen Projekten wurden Ozondosen um 0,7 mg_{O₃}/mg_{DOC} untersucht. Demgegenüber handelt es sich bei dem hier vorgestellten Projekt um eine Teilozonung mit einer deutlich geringeren Ozondosis von im Mittel 0,29 mg_{O₃}/mg_{DOC} (s. dazu Kapitel 3.2.2).

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 Analyse auf die in Tabelle 6 genannten 20 Mikroverunreinigungen erfolgte durch den Dienstleister Eurofins Umwelt West GmbH, Wesseling. Die Tabelle enthält des Weiteren eine Kategorisierung der Stoffe sowie ihre jeweilige Bestimmungsgrenze (BG) mit einheitlich 0,05 µg/L.

Tabelle 6: Ausgewählte Mikroverunreinigungen für das Verfahrensmonitoring, ihre Bestimmungsgrenze (BG) und Analyseverfahren (Eurofins Umwelt West GmbH, 2015)

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
Amidotriozoesäure	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 7 analysiert.

Tabelle 7: 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 vom 27.4.2016 bis zum 03.05.2018, wobei die Originalmessdaten bis zum 22.02.2017 im Abschlussbericht (Austermann-Haun et al., 2017) veröffentlicht sind; die Originalmessdaten dieser 2. Laufzeitphase befinden sich im Anhang 8.1 für jeden Probenahmetag, bzw. 8.2 getrennt für jeden Spurenstoff.

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 16 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 BAK 2 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.

Die Versuchsanlage wurde beschickt mit Abwasser aus dem Ablauf der Flockungsfiltration der Kläranlage Detmold. Im ersten Projektteil (Laufzeitphase 1) gab es Probleme mit zu hohen Konzentrationen an abfiltrierbaren Stoffen im Zulauf der Versuchsanlage, die sich nicht deckten mit den tatsächlichen Werten im Kläranlagenablauf. Im Nachhinein wurde diese Tatsache auf den falschen Standort der Zulaufpumpe vor einem Ablaufwehr zurückgeführt, wo sich Feststoffe gesammelt haben mögen. Zu Beginn der hier beschriebenen Versuche wurde die Zulaufpumpe um zwei Meter zurück, d.h. entfernt vom Wehr versetzt.

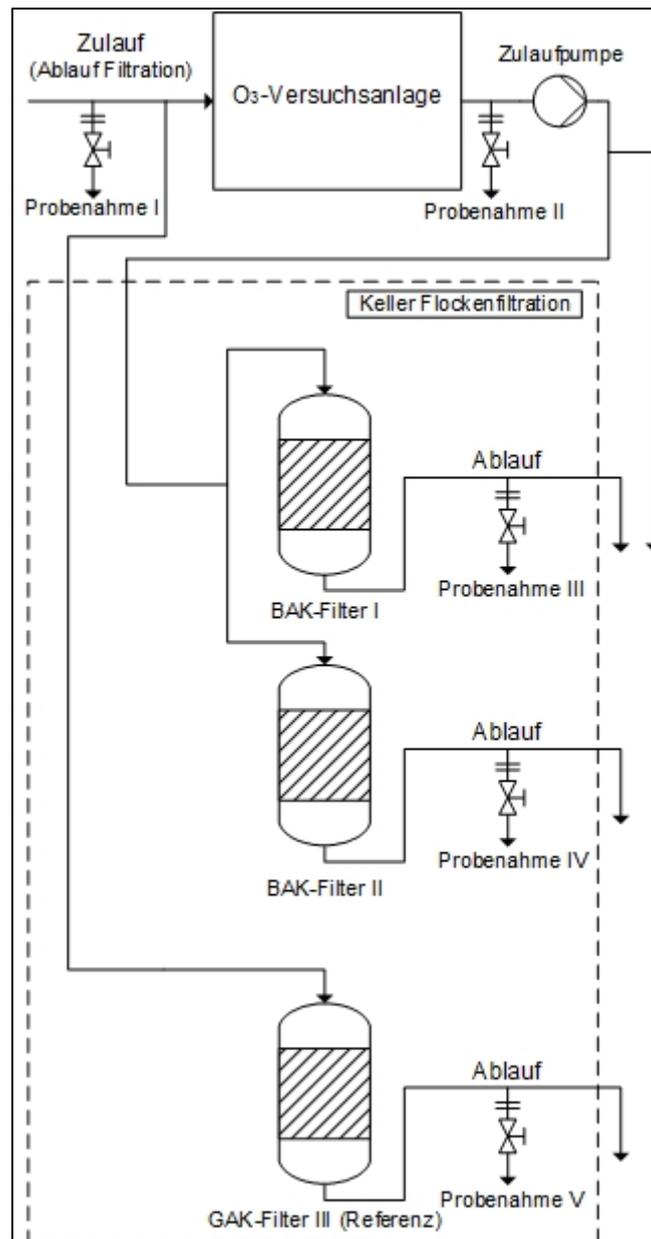


Abbildung 16: Fließschema IWW-Pilotanlage Ozonung und BAK/GAK

3.2.2 Ozonversuchsanlage

Die verwendete Ozonversuchsanlage wurde von IWW aufgebaut. In Abbildung 17 ist der Ozongenerator inklusive PSA-Einheit (Druckwechsel-Adsorption) zur Sauerstoffanreicherung der Firma XYLEM Wedeco, Herford, und der aus PVC hergestellte Ozonreaktor zu erkennen. In Abbildung 18 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.

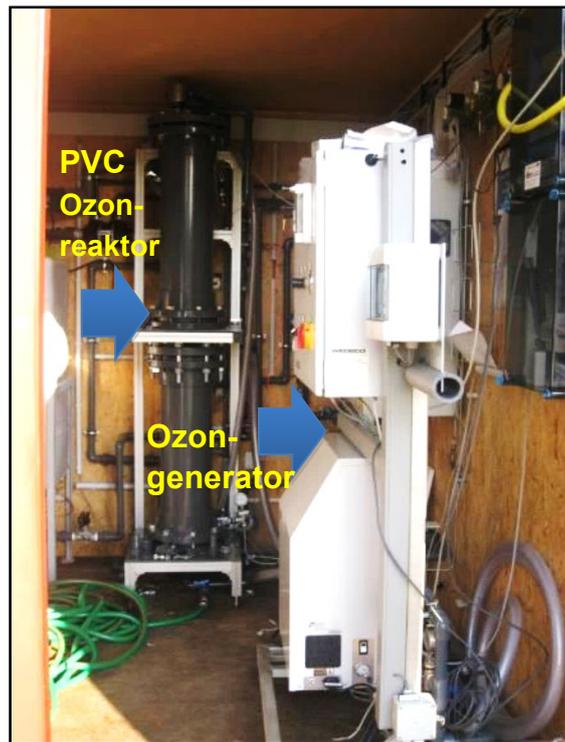


Abbildung 17: Ozonversuchsanlage

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.

Vor dem Ozonreaktor wird das vor Ort erzeugte Ozon mittels Venturi-Injektor dem Wasserstrom zugemischt. Nach Zumischung gelangt der Wasserstrom von unten in den ersten der Kaskade aus zwei Reaktorräumen mit je 54,4 L Füllvolumen. Während seiner insgesamt 5-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.

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. Für überschüssiges ozonhaltiges Wasser, das nicht zur Filtration genutzt wird, besteht die Möglichkeit eines Abschlags in einen geschlossenen Sicherheitsfilter mit Aktivkohle. In der folgenden Tabelle 8 werden die Bestandteile der Ozonanlage aufgelistet.

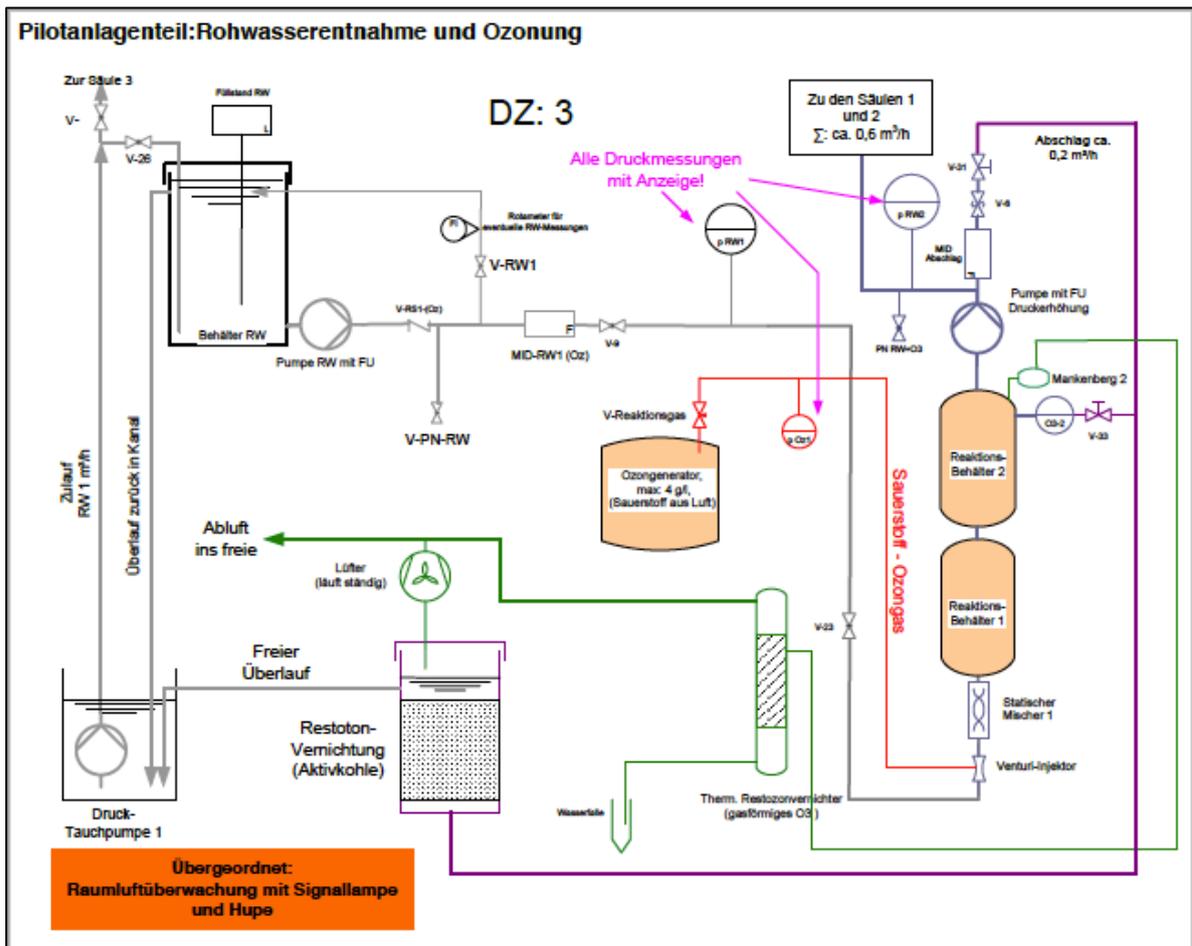


Abbildung 18: R+I-Fließbild der Versuchsanlage Ozonung (Stetter und Rohn, 2015)

Tabelle 8: 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
Ozondosis	0,29 mg _{O₃} /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

Spezifische Bezugsgrößen der Ozonanwendung: In der Literatur wird unterschieden zwischen der spezifischen Ozondosis (D_{spez}), dem spezifischen Ozoneintrag (E_{spez}) und der spezifischen Ozonzehrung (Z_{spez}). Bei der hier verwendeten Teilozonung wird davon ausgegangen, dass das eingebrachte Ozon vollständig eingetragen (Gasmessung) und sehr rasch gezehrt wird (im Laborversuch mit dem originären Wasser weniger als 4 Minuten) und somit D_{spez} und Z_{spez} identisch sind. Vom Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW (2016) wird die spezifische Ozondosis als z_{spez} bezeichnet; in Anpassung daran wird nachfolgend z_{spez} für die Ozondosis verwendet.

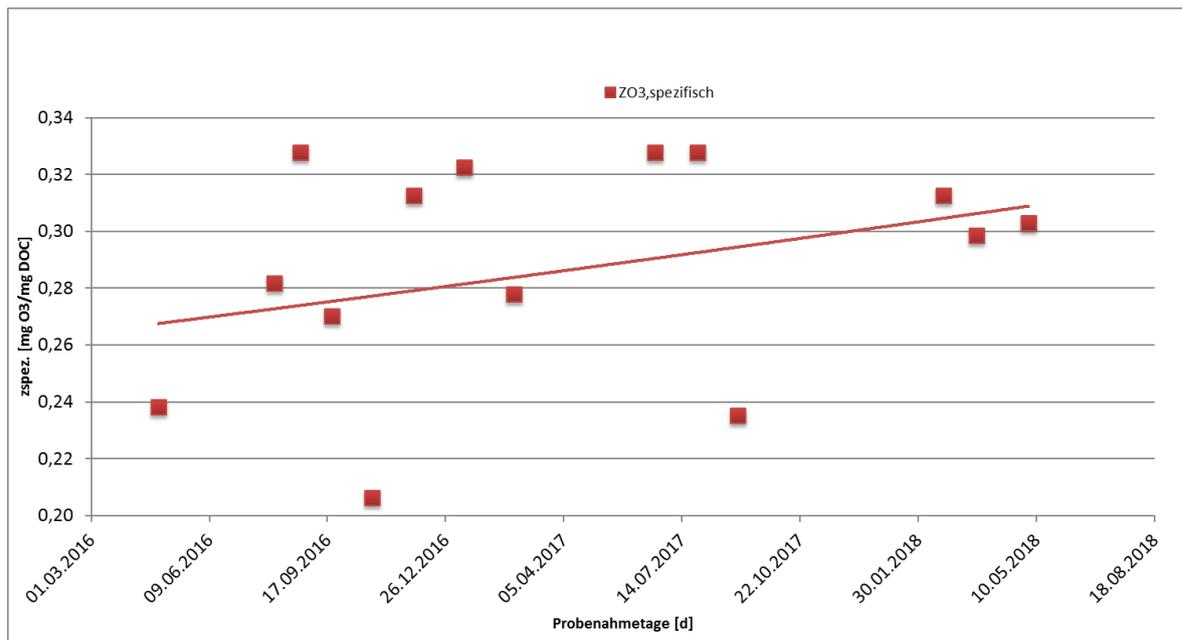


Abbildung 19: Spezifische Ozondosis z_{spez} über die Versuchsphasen 1 und 2

Angestrebt war eine Ozonkonzentration von 2 mg/L. Durch schwankenden Ozoneintrag und sich veränderlichen DOC-Konzentrationen schwankte die spezifische Ozondosis zwischen 0,21 und 0,33 mg_{O₃}/mg_{DOC} und betrug im Mittel 0,29 mg_{O₃}/mg_{DOC}. Ein weitgehender Ausfall der Ozonung zwischen dem 30.08. und 30.11.2017 ist hierbei unberücksichtigt gelassen. In der ersten Laufzeitphase dieses Projekts betrug z_{spez} 0,24 mg_{O₃}/mg_{DOC}, (Austermann-Haun et al., 2017), in der hier betrachteten Laufzeitphase ist z_{spez} = 0,33 mg_{O₃}/mg_{DOC}. Über das gesamte Vorhaben beträgt z_{spez} = 0,29 mg_{O₃}/mg_{DOC} und wird bei allen nachfolgenden Betrachtungen so verwendet. Die hier verwendete Ozondosis liegt deutlich unter der, die in den meisten Forschungsvorhaben zur Kombination von Ozon + BAK untersucht wurde, bei denen häufig ein z_{spez} = 0,7 mg_{O₃}/mg_{DOC} eingesetzt wurde (Tabelle 4). Wir können im Rahmen des Vorhabens von einer Teilozonung sprechen.

3.2.3 Aktivkohlefilter

Die aus Plexiglas bestehenden Filtersäulen wurden in der Filterhalle der Kläranlage aufgestellt (s. Abbildung 20: im Vordergrund der Referenzfilter, betrieben als GAK 3.1 in der ersten Versuchsphase und als GAK 3.2 in der zweiten Versuchsphase, im Hintergrund links die Filtersäule BAK 2 und rechts die Filtersäule BAK 1). In Tabelle 9 sind die Verfahrensparameter zusammengestellt und in Abbildung 21 ist das Fließschema der Filteranlage dargestellt.



Abbildung 20: Aktivkohle-Filterssäulen

Da die Aktivkohle AquaSorb 5000 im Referenzfilter 3.1 am Ende der Versuche in Laufzeitphase 1 erschöpft war, wurde die Aktivkohle zu Beginn dieser Projektfortführung (Phase 2) ausgetauscht gegen das Reaktivat Hydriffin WR, der Fa. Donau Carbon. Die Ergebnisse dieses Referenzfilters werden nachfolgend als 3.2 bezeichnet.

Tabelle 9: Verfahrensparameter der Filter BAK 1, BAK 2 sowie GAK 3.1 und GAK 3.2

	BAK 1	BAK 2	GAK 3.1	GAK 3.2
Aktivkohle	AquaSorb 5000	AquaSorb 5000	AquaSorb 5000	Hydraffin WR,
Aktivkohlehersteller	Jacobi Carbons	Jacobi Carbons	Jacobi Carbons	Donau Carbon
Aktivkohletyp	Frischkohle	Frischkohle	Frischkohle	sortenrein gepooltes ^{*)} Reaktivat
Aktivkohlerohstoff	Steinkohle	Steinkohle	Steinkohle	Steinkohle
Filterinnendurchmesser	0,25 m	0,25 m	0,25 m	0,25 m
Filterhöhe gesamt	3,75 m	3,75 m	3,75 m	3,75 m
Höhe Filterbett	2,5 m	2,5 m	2,5 m	2,5 m
Höhe Stützkies (Quarz)	0,35 m	0,15 m	-	-
Filtergeschwindigkeit	3 m/h	6 m/h	6 m/h	6 m/h
EBCT	50 min	25 min	25 min	25 min
Betriebszeitraum	12.01.2016 - 03.05.2018	12.01.2016 - 03.05.2018	12.01.2016 - 27.07.2017	24.08.2017 - 03.05.2018

^{*)} gepoolt = Sammlung der aus verschiedenen Applikationen stammenden Reaktivat

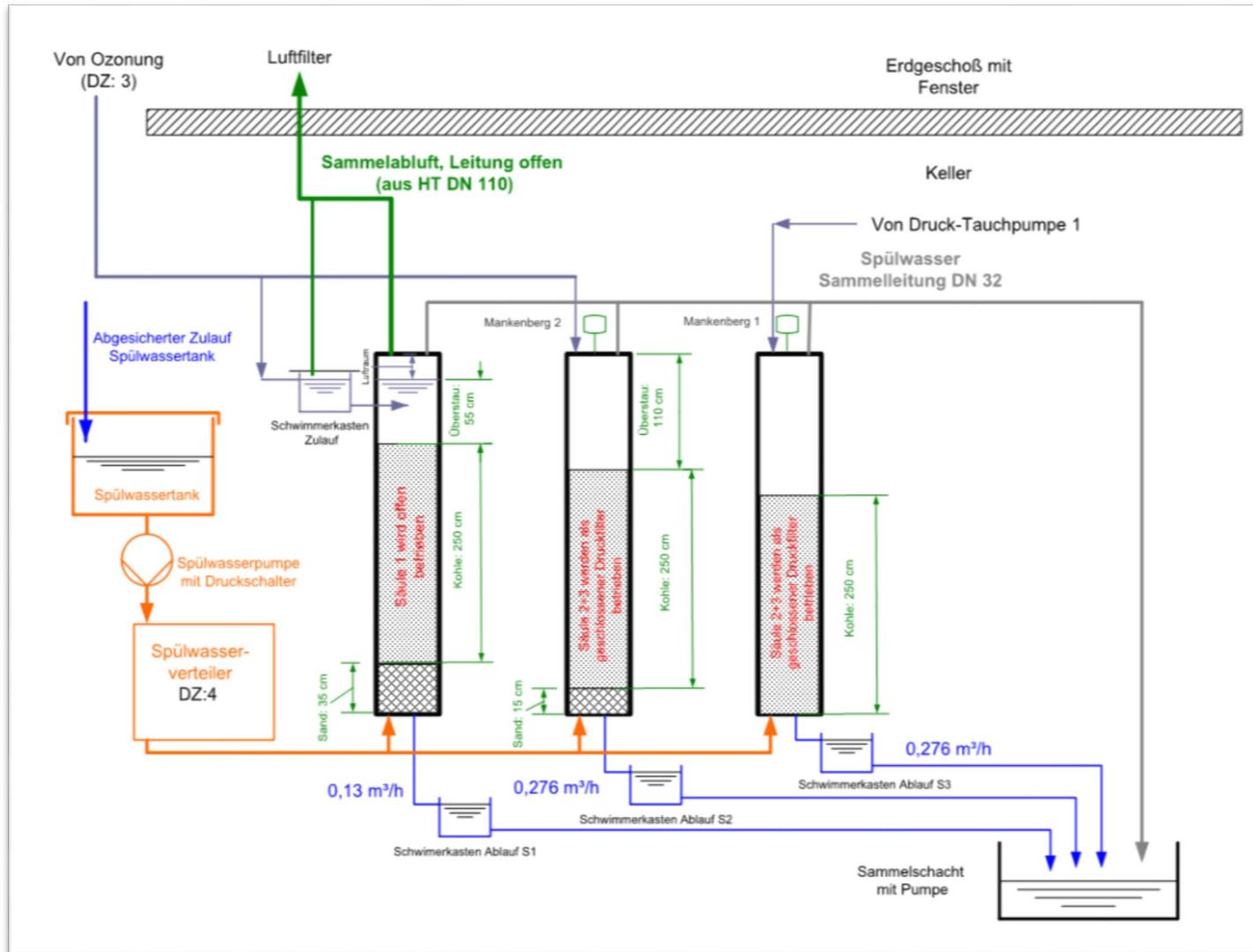


Abbildung 21: Fließschema von der BAK/GAK-Versuchsanlage (Stetter und Rohn, 2015)

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 Aktivkohle-Filterbett der Filter ruht jeweils auf einer Stützschrift 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 mit den beiden zeitlich hintereinander untersuchten Aktivkohlen GAK 3.1 und GAK 3.2 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:

Belüftung des Wasserüberstauraumes, Absenkung des Wasserspiegels bis auf die Bettoberfläche der Aktivkohleschüttung, Luft-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 22: Mess- und Steuereinrichtung für die Filterspülung auf einer Schalttafel

Die Beschickung der Versuchsanlage mit dem Ablauf der Flockungsfiltration der KA Detmold begann am 12.01.2016. Ab diesem Tag bis zum 03.05.2018 wurde die Anlage betrieben. Dieser Bericht stützt sich auf Messdaten von 681 Nettobetriebsstagen in diesem Zeitraum. Nach einigen Betriebsstörungen während der Inbetriebnahmephase (ca. ein Monat), wurde die Versuchsanlage ab dem 31.03.2016 kontinuierlich betrieben. Es ergaben sich später noch einzelne Stillstandstage durch Ausfall der Druckerhöhungspumpe, Wartungsarbeiten, Defekt des Ozoninjektors, Einfrieren der Beschickungsleitung und Stromausfall.

In der folgenden Abbildung 23 ist der Verlauf der durch die drei Filter BAK 1, BAK 2 und GAK 3 (in der Konfiguration 3.1 und ab dem 24.08.2017 in der Konfiguration 3.2., siehe Kurvenverlauf GAK 3 in Abbildung 23) durchgesetzten Bettvolumina in Abhängigkeit der Versuchsdauer einschließlich der Termine für die Probenahmen abgebildet.

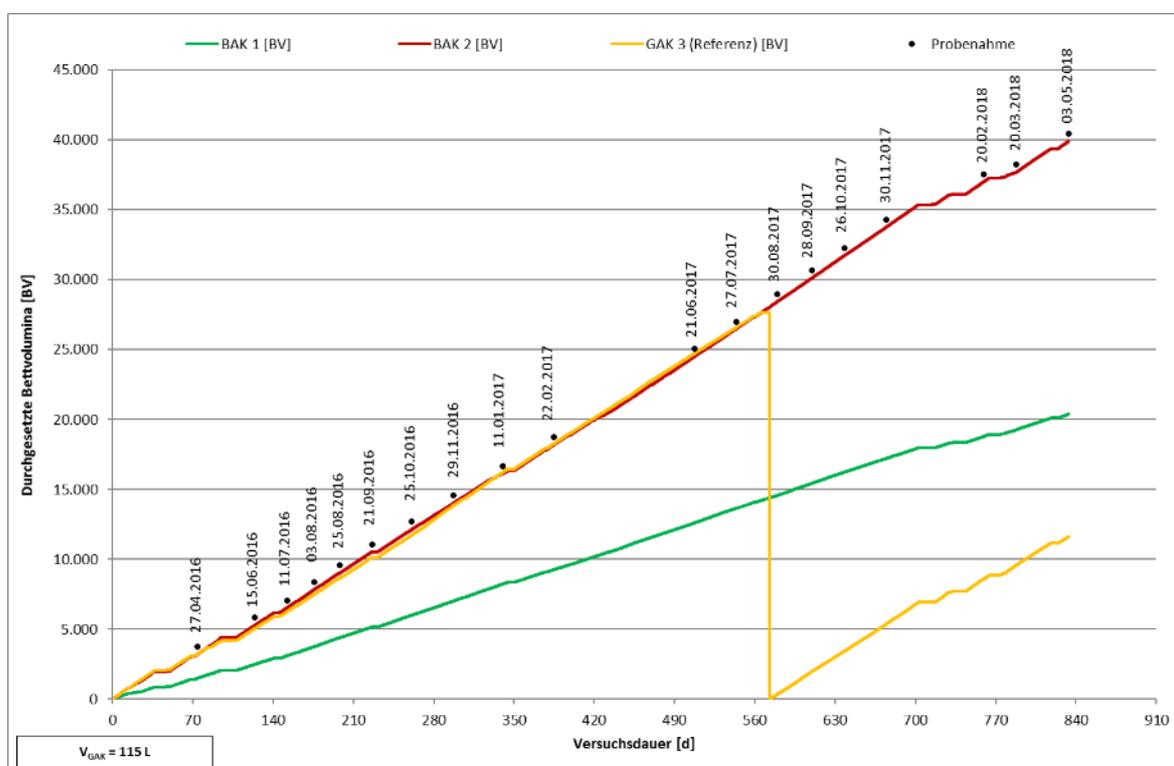


Abbildung 23: Durchgesetzte Bettvolumina in Abhängigkeit der Versuchsdauer und der Probenahmetage (GAK 3 vor dem 24.08.2017 als GAK 3.1, danach als GAK 3.2)

Die aus den Betriebsstörungen resultierenden Stillstandstage werden durch den stufigen Verlauf der Geraden verdeutlicht. Während des betrachteten Versuchszeitraums bis zum 03.05.2018 erlangten die Filter Durchsätze von 20.390 BV für den BAK 1, 39.918 BV für den BAK 2 sowie 27.504 BV für den GAK 3.1 und 11.624 BV für den GAK 3.2. Die durchgesetzten Bettvolumina an den einzelnen Probenahmetagen sind in der nachfolgenden Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: Bis zu den Probenahmen durchgesetzte Bettvolumina in den Aktivkohlefiltern

Datum	BAK 1	BAK 2	GAK 3.1	GAK 3.2
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	-/-
21.06.2017	12.607	24.525	24.741	-/-
27.07.2017	13.648	26.492	26.594	-/-
30.08.2017	14.586	28.469	-/-	378
28.09.2017	15.441	30.138	-/-	1.977
26.10.2017	16.257	31.764	-/-	3.465
30.11.2017	17.224	33.781	-/-	5.397
20.02.2018	18.790	37.008	-/-	8.600
20.03.2018	19.283	37.724	-/-	9.608
03.05.2018	20.390	39.918	-/-	11.624

4 Versuchsergebnisse und deren Diskussion

4.1 Grundsätzliches zur Auswertung

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

Eliminationsleistung: 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. 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 11 sind die Schwellenwerte nach AbwAG aufgelistet.

Tabelle 11: 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. Vom Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW (KOM-M.NRW, 2016) wird als emissionsbasierter Ansatz für das Erreichen des Reinigungsziels durch Sicherstellung einer Elimination von 80 % bezogen auf die Gesamtkläranlage für ausgewählte Indikatorsubstanzen sowie durch die Vorgabe einer zu behandelnden Abwassermenge überprüft. Die 80 %-Elimination bezieht sich auf die mittlere Elimination von 6 Indikatorsubstanzen. Wenn eine bestimmte Indikatorsubstanz für eine Kläranlage nicht relevant ist, so soll geprüft werden, ob diese sinnvoll durch einen anderen Stoff ersetzt werden kann.

Nachfolgend werden die Eliminationsleistungen bezogen auf den Zulauf zur 4. Reinigungsstufe und nicht auf den Kläranlagenzulauf.

4.2 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 3.2 aufgelistet. Die gemessenen Einzelanalysenwerte befinden sich im Anhang (Kap. 8.1).

Bei Messergebnissen unterhalb der Bestimmungsgrenze wurde zur Ermittlung von Maximal-, Mittel-, Perzentilwerten, von Eliminationsgraden oder auch der Konzentrationsverhältnisse c/c_0 jeweils mit der halben Bestimmungsgrenze zur Ermittlung von Maximal-, Mittel- und 85%-Perzentilwerten gerechnet.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Ergebnisse vom 27.07.2017-03.05.2018 nach Verlegung der Zulaufpumpe dargestellt. Tabelle 12 bis Tabelle 16 weisen minimale, maximale und mittlere Werte aus.

Tabelle 12: Statistische Auswertung der Messwerte aller Standardparameter im Zulauf Ozonung und GAK 3.2 (Laufzeitphase 2, 27.07.17-03.05.18)

Parameter	Einheit	Min.	Max.	Mittel	85%-Perzentil
AFS	mg/L	< 2	4,0	2,1	3,7
NO ₃ -N	mg/L	2,9	12,0	7,0	11,7
NO ₂ -N	mg/L	0,04	0,28	0,14	0,27
NH ₄ -N	mg/L	< 0,4	2,0	1,3	1,9
TN _b	mg/L	4,0	15,0	9,5	14,7
DOC	mg/L	5,0	6,8	6,0	6,7
TOC	mg/L	5,1	7,3	6,4	7,2
CSB	mg/L	< 15	23,0	13,5	22,3

Tabelle 13: Statistische Auswertung der Messwerte aller Standardparameter im Ablauf Ozonung (Laufzeitphase 2, 27.07.17-03.05.18)

Parameter	Einheit	Min.	Max.	Mittel	85%-Perzentil
AFS	mg/L	< 2	3,0	1,5	2,7
NO ₃ -N	mg/L	3,8	13,0	7,9	13,0
NO ₂ -N	mg/L	< 0,03	0,50	0,36	0,49
NH ₄ -N	mg/L	< 0,4	1,1	0,5	1,0
TN _b	mg/L	4,0	16,0	9,7	15,3
DOC	mg/L	4,5	8,5	6,2	7,9
TOC	mg/L	4,9	7,9	6,3	7,6
CSB	mg/L	< 15,0	24,0	14,9	23,0

Tabelle 14: Statistische Auswertung der Messwerte aller Standardparameter im Ablauf BAK 1 (Laufzeitphase 2, 27.07.17-03.05.18)

Parameter	Einheit	Min.	Max.	Mittel	85%-Perzentil
AFS	mg/L	< 2	< 2	< 2	< 2
NO ₃ -N	mg/L	3,2	15,0	9,0	14,7
NO ₂ -N	mg/L	< 0,03	0,06	0,03	0,06
NH ₄ -N	mg/L	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4
TN _b	mg/L	4,0	16,0	10,1	15,3
DOC	mg/L	3,1	4,3	3,7	4,3
TOC	mg/L	3,2	4,5	3,8	4,4
CSB	mg/L	< 15,0	< 15,0	< 15,0	< 15,0

Tabelle 15: Statistische Auswertung der Messwerte aller Standardparameter im Ablauf BAK 2 (Laufzeitphase 2, 27.07.17-03.05.18)

Parameter	Einheit	Min.	Max.	Mittel	85%-Perzentil
AFS	mg/L	< 2	< 2	< 2	< 2
NO ₃ -N	mg/L	3,4	15,0	9,1	14,7
NO ₂ -N	mg/L	< 0,03	0,04	0,02	0,03
NH ₄ -N	mg/L	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4
TN _b	mg/L	4,0	16,0	10,0	15,3
DOC	mg/L	4,0	7,0	5,1	6,5
TOC	mg/L	4,2	6,8	5,1	6,5
CSB	mg/L	< 15,0	30,0	12,4	27,9

Tabelle 16: Statistische Auswertung der Messwerte aller Standardparameter im Ablauf GAK 3 (Laufzeitphase 2, 27.07.17-03.05.18)

Parameter	Einheit	Min.	Max.	Mittel	85%-Perzentil
AFS	mg/L	< 2	2,0	1,1	1,8
NO ₃ -N	mg/L	2,5	12,0	7,5	11,8
NO ₂ -N	mg/L	< 0,03	0,23	0,09	0,21
NH ₄ -N	mg/L	< 0,4	2,4	1,4	2,2
TN _b	mg/L	3,0	15,0	9,0	14,3
DOC	mg/L	1,5	5,5	4,1	5,5
TOC	mg/L	1,7	5,8	4,2	5,7
CSB	mg/L	< 15,0	32,0	15,1	29,4

Als Gesamtübersicht für den Parameter CSB sind in Tabelle 17 dessen mittlere Zu- und Ablaufkonzentrationen für die einzelnen Verfahrenseinheiten aufgeführt. Die Berechnung

von Mittelwerten für die Eliminationen ist hierbei nur bedingt sinnvoll, da die Ablaufkonzentrationen bis auf wenige Ausnahmen unter der Bestimmungsgrenze lagen, obwohl die BAK-Filter zu Beginn der Laufzeitphase 2 bereits 12.607 (BAK 1) bzw. 24.525 BV (BAK 2) durchgesetzt hatten. Die Zulaufkonzentration des CSB für die Ozonung ist mit einem Mittelwert von 13,5 mg/L ein Beleg für gute Ablaufwerte der Kläranlage Detmold mit der Größenklasse 5.

Tabelle 17: 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 3.2
CSB Mittelwert	mg/L	13,5	14,9	7,5 ^{*)}	12,4	15,1

*) stets unter Bestimmungsgrenze

Der CSB lag nach dem BAK 1-Filter immer unter der Bestimmungsgrenze von 15 mg/L und damit unterhalb des Schwellenwertes von 20 mg/L nach Abwasserabgabengesetz, so dass für diesen Parameter keine Abwasserabgabe zu zahlen wäre. Beim BAK 2 lagen nur zwei Messwerte über der Bestimmungsgrenze, einmal jedoch bei 30 mg/L um danach bei der nächsten Probenahme wieder unter der Bestimmungsgrenze zu liegen. Beim gleichen Abwasser der Stadt Detmold erhielten Austermann-Haun et al. (2014) bei einer Ozondosis von 7,5 mg/L ($z_{\text{spez.}} = 1,12 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$) 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 18 zeigt die Übersicht der Messdaten für die Stickstoff-Parameter im Zu- und Ablauf der Ozonung.

Tabelle 18: Zu- und Ablaufkonzentration der Verfahrensstufen für die Parameter $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ sowie TN_b an einzelnen Probenahmetagen

Probe-datum	Einheit	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
27.07.17	mg/L	0,70	0,24	2,90	4	< 0,4	0,15	3,80	4
30.08.17	mg/L	1,50	0,06	6,80	9	0,80	0,48	7,50	9
28.09.17	mg/L	1,50	0,15	6,30	9	0,60	0,46	6,80	10
26.10.17	mg/L	1,40	0,16	6,80	10	0,50	0,50	7,70	10
30.11.17	mg/L	1,60	0,04	3,40	6	1,10	0,30	3,80	6
20.02.18	mg/L	< 0,4	0,06	7,00	9	< 0,4	0,25	7,90	9
20.03.18	mg/L	2,00	0,12	12,00	14	< 0,4	0,30	13,00	14
03.05.18	mg/L	1,40	0,28	11,00	15	0,40	0,41	13,00	16
Mittelwert	mg/L	1,29	0,14	7,03	9,5	0,50	0,36	7,94	9,7

Es zeichnet sich deutlich ab, dass etwas erhöhte Zulaufkonzentration von Ammonium oder Nitrit zu Nitrat umgesetzt werden. Dies wird durch die Aufoxidation von ca. 61 % des Ammonium-Stickstoffes bestätigt. Mit dieser Aufoxidierung geht allerdings ein Mehrverbrauch von Ozon einher (Meier et al., 2014). Trotz der geringen Ozondosis von 2 mg/L findet ein Anstieg des Nitrit-Stickstoffes im Mittel von 0,14 auf 0,36 mg/L statt. Das hierbei gezehrte Ozon geht dem Prozess der Spurenstoff-Transformation verloren. Die Gesamtbilanz des Stickstoffs zeigt für Zu- und Ablauf nahezu identische Werte. Denitrifikationsprozesse finden somit in den Aktivkohlefiltern nicht statt, was zumindest für BAK 1 und BAK 2 aufgrund der hohen Sauerstoffanreicherung des zufließenden Wassers infolge der Ozonung auch nicht zu erwarten war.

Alle Aktivkohlefilter, egal ob als GAK 3.2 oder als BAK betrieben, bewirken bei den moderaten Zulaufwerten einen sehr weitgehenden Rückhalt der AFS (bis auf ganz wenige Ausnahmen) unter die Bestimmungsgrenze von 2 mg/L (siehe Tabelle 19). Das erreichte der Filter GAK 3.1 in der ersten Versuchsphase mit höheren AFS-Konzentrationen im Zulauf nur an wenigen Tagen. Folgender Wirkmechanismus des Ozons wurde hierfür als ursächlich erachtet: 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 19: 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
27.07.2017	mg/L	2	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0
30.08.2017	mg/L	2	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0
28.09.2017	mg/L	2	< 2,0	2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0
26.10.2017	mg/L	2	4,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0
30.11.2017	mg/L	2	3,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0
20.02.2018	mg/L	2	3,0	2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0
20.03.2018	mg/L	2	3,0	3,0	< 2,0	< 2,0	2,0
03.05.2018	mg/L	2	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0
Mittelwert	mg/L	2	2,1	1,5	< 2,0	< 2,0	1,1

In Abbildung 24 ist die Eliminationsleistung der einzelnen Verfahrensstufen, bezogen auf den DOC für die Versuchsphasen 1 und 2 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 38 % in Versuchsphase 2 (in beiden Versuchsphasen im Mittel 49 %), wohingegen der BAK 2 (EBCT = 25 min) ihn lediglich im Mittel um 15 % eliminiert (in beiden Versuchsphasen im Mittel 24 %). Der GAK 3.2 (EBCT 25 min) weist mit ca. 35 % erneut vergleichbare Eliminationen gegenüber dem GAK 3.1 sowie BAK 2 in der ersten Versuchsphase auf. 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.

In den BAK-Filtern wurden insgesamt 40.000 Bettvolumina durchgesetzt (Abbildung 24). Bis zu 14.000 BV (BAK 1) bzw. ca. 26.500 BV (BAK 2) nahm die Eliminationsleistung zunächst deutlich ab und nähert sich dann nahezu einer Horizontalen. Bei den BAK-Filtern liegt die DOC-Elimination auch am Ende des Versuchszeitraum immer noch bei etwa 35 % im BAK 1 und etwa 20 % im BAK 2 trotz lediglich erfolgter Teilozonung.

Tabelle 20: DOC-Elimination am Ende des Versuchszeitraums im Vergleich zu Literaturwerten mit BAK-Filtration

Ozondosis mg _{O₃} / mg _{DOC}	EBCT min	Durchgesetzte Bettvolumina m ³ /m ³	DOC-Elimination bei Versuchsende %	Ort, Land -	Quelle -
0,6-0,8	18	68.000	30	KA Caboolture, AUS	Reungoat et al., 2012
0,2-0,3	9	50% 95.000 50 % 13.000	18	KA Landsborough, AUS	
0,4-0,5	48	350.000	48	KA Gerringong, AUS	
0,7	12,9	11.357	20-40	KA Wien halb. Versuche, AUT	Kreuzinger et al., 2015
0,5-0,8	40	13.700*	40	Little River Pollution Control Plant (LRPCP), Windsor, Ontario, CAN	Reaume, 2012
0,5-0,8	40	13.700*			
1,1	12	7.900	20	KA Leverkusen Labormaßstab, DEU	Klaer et al., 2013
0,29	50 25	20.390 39.918	35 20	KA Detmold, DEU	

* errechnet

Ein Vergleich der im Rahmen dieses Vorhabens gewonnenen Daten mit Literaturwerten (siehe Tabelle 20) zeigt auch hier, dass die Aufenthaltszeit im Aktivkohlefilter einen größeren Einfluss auf die Elimination hat als die Ozondosis. Tendenziell sind die DOC-Eliminationsleistungen mit länger wählender EBCT höher.

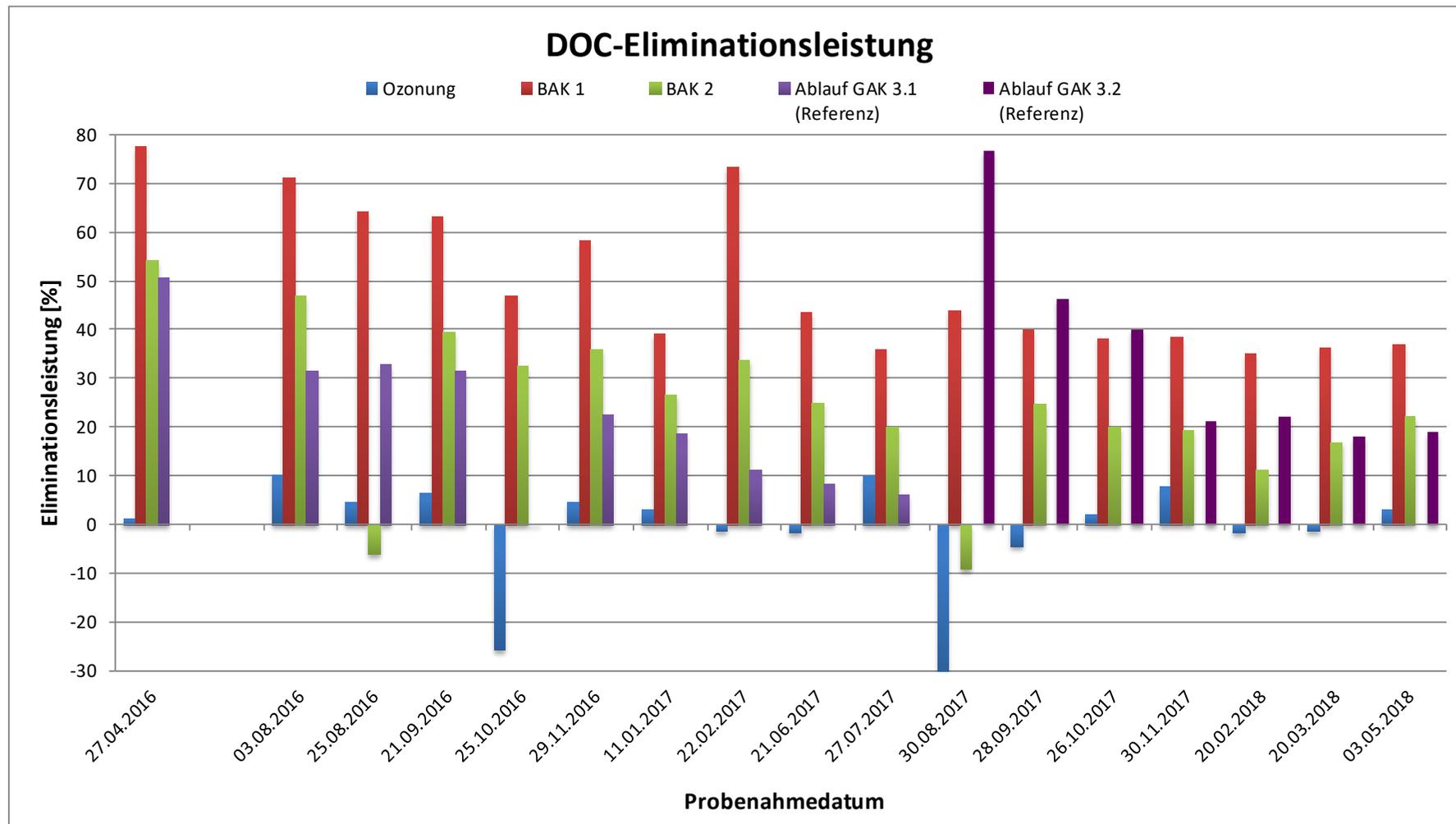


Abbildung 24: DOC-Eliminationsleistung der Verfahrensstufen zum Zeitpunkt der einzelnen Probenahmen über die Laufzeitphasen 1 und 2

4.3 Auswertung der Messdaten für die Mikroverunreinigungen

An den neun (von insgesamt 18) Probenahmetagen dieser Laufzeitphase 2 waren einige der gemessenen Mikroverunreinigungen im Ablauf der Flockungsfiltration, also Zulauf der Versuchsanlage, nicht nachweisbar (Atenolol, Diuron, lomeprol und Iopromid) oder nur zweimal nachweisbar (Iopamidol und Isoproturon). Deren seltenes Vorkommen ist identisch mit den Ergebnissen der Versuchsphase 1. Deshalb sind diese Spurenstoffe bei den nachfolgenden Auswertungen nicht berücksichtigt.

Sämtliche im Rahmen dieser Laufzeitphase 2 gemessenen Werte sind im Anhang 8.1 aufgeführt. Die Messdaten der Laufzeitphase 1 und 2 findet sich im Anhang 8.2 sortiert nach Spurenstoff. In Tabelle 21 sind die Zulaufkonzentrationen der 14 regelmäßig nachgewiesenen Mikroverunreinigungen statistisch ausgewertet.

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

Tabelle 21: Statistische Daten der Zulaufkonzentrationen zur Versuchsanlage (Minimum, Maximum, Mittelwert, 85%-Perzentilwert, über beide Laufzeitphasen) mit Angabe der Bestimmungsgrenze (BG)

Parameter	Einheit	BG	Min.	Max.	Arithm. Mittel	85 %-Perzentil
Amidotrizoesäure (Röntgenkontrastmittel)	µg/L	0,05	8,40	24,0	14,2	20,4
Benzotriazol (Korrosionsschutzmittel)	µg/L	0,05	2,00	5,70	4,05	5,40
Carbamazepin (Antiepileptikum)	µg/L	0,05	0,40	1,40	0,83	1,12
Diclofenac (Schmerzmittel)	µg/L	0,05	1,00	6,80	3,01	3,84
Metoprolol (Betablocker)	µg/L	0,05	1,20	12,0	5,61	8,23
Sulfamethoxazol (Antibiotikum)	µg/L	0,05	< 0,05	0,40	0,26	0,36
Bezafibrat (Lipidsenker)	µg/L	0,05	< 0,05	0,48	0,21	0,36
Bisoprolol (Betablocker)	µg/L	0,05	0,16	0,70	0,35	0,52
Clarithromycin (Antibiotikum)	µg/L	0,05	< 0,05	0,98	0,27	0,53
Naproxen (Schmerzmittel)	µg/L	0,05	< 0,05	0,77	0,34	0,47
Oxazepam (Psychopharmakon)	µg/L	0,05	0,08	0,35	0,21	0,27
Phenazon (Schmerzmittel)	µg/L	0,05	< 0,05	0,47	0,16	0,2
Sotalol (Betablocker)	µg/L	0,05	0,07	0,28	0,16	0,21
Terbutryn (Algizid)	µg/L	0,05	< 0,05	0,24	0,10	0,17

4.3.1 Indikatorsubstanzen

Das Eliminationsziel für Mikroverunreinigungen ist gemäß Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW (2016) als emissionsbasierter Ansatz wie folgt formuliert: Das Eliminationsziel von 80 % ist als Mittelwert für die Indikatorsubstanzen als Jahresmittel zu erreichen. Als Proben sollen dazu möglichst mengenproportionale 24-Stunden-Mischproben vom Zulauf zur biologischen Stufe und dem Gesamtablauf der Kläranlage genommen werden. Als Indikatorsubstanzen (auch Leitsubstanzen genannt) sind gewählt 1H-Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Clarithromycin und Sulfamethoxazol. Nachfolgend wird daher zunächst auf die einzelnen Indikatorsubstanzen eingegangen; danach wird auf die weiteren untersuchten Mikroverunreinigungen eingegangen.

4.3.1.1 Carbamazepin

Carbamazepin reagiert besonders gut mit Ozon und zeigt zudem eine sehr gute Adsorptionsneigung gegenüber Aktivkohle. Abegglen et al. (2009) klassifizieren beide kinetischen Konstanten (Ozonpfad und OH-Radikalpfad) als schnell. Die Eliminationsleistung bei Carbamazepin beträgt ca. 90 % bei 2 mg O₃/L und einem $Z_{\text{spez.}}$ von 0,29 mg_{O₃}/mg_{DOC}. In Abbildung 25 sind die erzielten Eliminationsleistungen für Carbamazepin dargestellt.

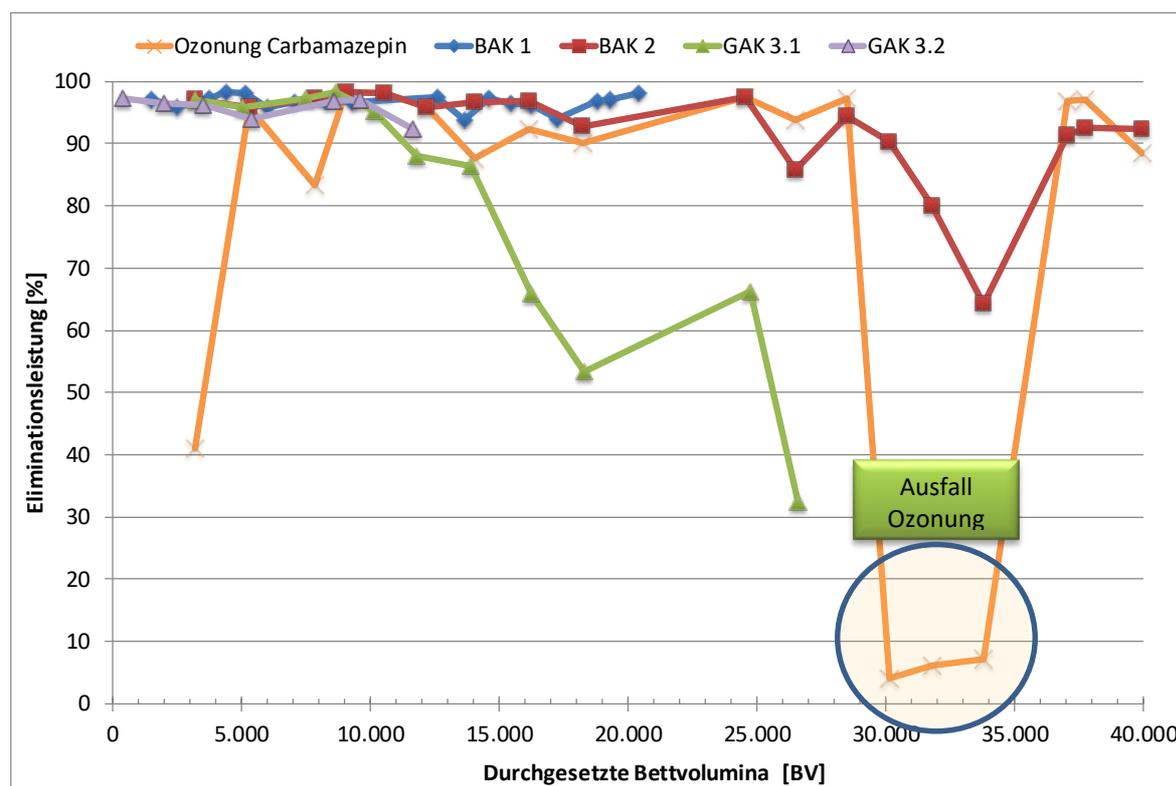


Abbildung 25: Elimination von Carbamazepin durch die Ozonung bei 2 mg O₃/L, $Z_{\text{spez.}}$ = 0,29 mg_{O₃}/mg_{DOC} und den nachgeschalteten BAK-Filtern 1 und 2 sowie den Referenzfiltern GAK 3.1 und GAK 3.2 in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumina

Hier wird zwischen 30.000 und 34.000 Bettvolumina ein Abklingen auf unter 10 % Eliminationsleistung für die reine Ozonung beobachtet. Da die analytischen Ergebnisse für die Mikroverunreinigungen teilweise erst nach mehreren Monaten vorlagen, konnte erst

nach der dritten Probenahme in diesem Zeitraum festgestellt werden, dass die Ozondosis viel zu gering war und die Ozonung quasi ausgefallen ist. Nachdem der Fehler behoben war, stieg die Elimination wieder auf das vorherige Niveau an.

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). Knopp und Cornel (2015) konnten eine klare Dosis-Wirkungs-Beziehung zwischen der Ozondosis und der Carbamazepinkonzentration feststellen. Kreuzinger et al. (2015) stellten fest, dass ab einer Ozondosis von 0,4 mg_{O₃}/mg_{DOC} Carbamazepin unter die Nachweisgrenze gebracht wird.

Durch den guten Abbau des Antiepileptikums bei bereits geringen Ozondosen (s. Abbildung 25) wird die Adsorptionsstufe mit geringeren Konzentrationen beaufschlagt. Daraus resultiert, dass Carbamazepin im Filtrat von BAK 1 während der gesamten Versuchsdauer nicht nachgewiesen wurde, d.h. dessen Messwerte unter der Nachweisgrenze liegen (s. Anhang 8.2). BAK 1 konnte sogar den Leistungsausfall der Ozonung vollständig kompensieren. Ein Durchbruch bei BAK 2 ist bei 18.000 BV erstmals gemessen worden. Während des Leistungsausfalls der Ozonung verzeichnet die Verfahrenskombination mit BAK 2 einen deutlichen Leistungsrückgang bis auf eine Elimination von gut 64 %. Nachdem der Fehler behoben war, stieg die Elimination aber wieder auf das vorherige Niveau an. Die Eliminationsleistung des Referenzfilters GAK 3.1 geht ab 8.000 Bettvolumina drastisch zurück und weist nach 27.000 BV eine Eliminationsleistung von nur noch 33 % auf, für GAK 3.2 deutet sich eine analoge Tendenz an. Hier wird im Vergleich der positive Effekt durch die Vorbehandlung mit Ozon besonders deutlich. GAK 3.1 erzielte eine Reduzierung im Mittel von 80 % bei einem Bettvolumen von 26.594 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. Für eine Bewertung von GAK 3.2. fehlt bei diesem die Unterschreitung der 80%-Marge.

Knopp und Cornel (2015) erreichten bei der Kombination von Ozon mit einer Biofiltration über Sand lediglich Eliminationsleistungen von 1 bis 4 % bei einem unbelüfteten und einem belüfteten Biofilter. Dies steht im Widerspruch zu Untersuchungen von Triebkorn et al. (2017), die im Biofilter Eliminationsgrade von 96 % erreichten trotz vergleichbar hoher Ozondosen.

Tabelle 22: Elimination von Carbamazepin am Ende des Versuchszeitraums im Vergleich zu Literaturwerten mit BAK-Filtration

Ozondosis mg _{O3} /mg _{DOC}	EBCT min	Durch- gesetzte Bettvolumina m ³ /m ³	Elimination bei Versuchs- ende %	Ort, Land -	Quelle -
0,7	12,9	11.357	i.M. 100	KA Wien halb. Versuche, AUT	Kreuzinger et al., 2015
0,7			97 96	KA Eriskirch, DEU	Triebskorn, 2017
< 0,55, Ø 0,45 > 0,55, Ø 0,65	11-18 i.M. 15	25.000	94 95	KA Berlin, DEU	Jekel und Ruhl, 2016
0,98±0,24	34±19 34±11	BAK 1, 24.207 BAK 2, 24.559	95 90	Versuchsfeld IWAR, Verfahrens- konzept 2+3	Knopp und Cornel, 2015
0,29	50 25	20.390 39.918	98 92	KA Detmold, DEU	

Aus Tabelle 22 geht hervor, dass bereits die Teilozonung in Kombination mit BAK-Filtration, die in diesem Projekt untersucht wurde, zu identisch hohen Eliminationsleistungen bei Carbamazepin führt wie die Vollozonung und BAK bei den bisherigen Forschungsvorhaben.

4.3.1.2 Diclofenac

Neben Carbamazepin wird auch 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 26 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. Untersuchungen von Kreuzinger et al. (2015) kommen wie beim Carbamazepin zu dem Ergebnis, dass Diclofenac ab einer Ozondosis von $Z_{spez} = 0,4$ mg_{O3}/mg_{DOC} bis unter die Nachweisgrenze gesenkt wird.

Die Reduzierung des Diclofenac nach der Voroxidation durch Ozon liegt bei 98 %, wenn die Zeiten des Ausfalls der Ozonung unberücksichtigt gelassen werden. Der Ausfall der Ozonung wird sofort bei der Eliminationsleistung deutlich, die aber durch die BAK-Filter, insbesondere durch BAK 1, weitestgehend kompensiert wird und insgesamt immer noch über 90 % liegt. Nach Korrektur der Ozonzugabe geht die Eliminationsleistung logischerweise auf ihr ursprüngliches Niveau zurück, da diese im Wesentlichen auf der Transformation durch Ozon beruht.

Während des gesamten betrachteten Versuchszeitraums lag im BAK 1 die Konzentration von Diclofenac unter der BG. Im BAK 2 kam es bei 18.200 bis gut 33.700 BV zu einem

leichten Durchbruch, die Filtratkonzentrationen gingen aber sowohl zwischendurch als auch danach wieder zurück bis unter die BG. Bei GAK 3.1 kam es bei 5.000 BV zu einem kontinuierlich voranschreitenden Durchbruch und bei GAK 3.2 bereits bei knapp 5.400 BV. Bei GAK 3.1 wurde die Eliminationsleistung von 80 % bereits ab etwa 10.000 BV unterschritten, GAK 3.2 hat die Marge bis zum Abschluss der Pilotierung noch nicht erreicht, zeigt aber in etwa analoge Tendenzen.

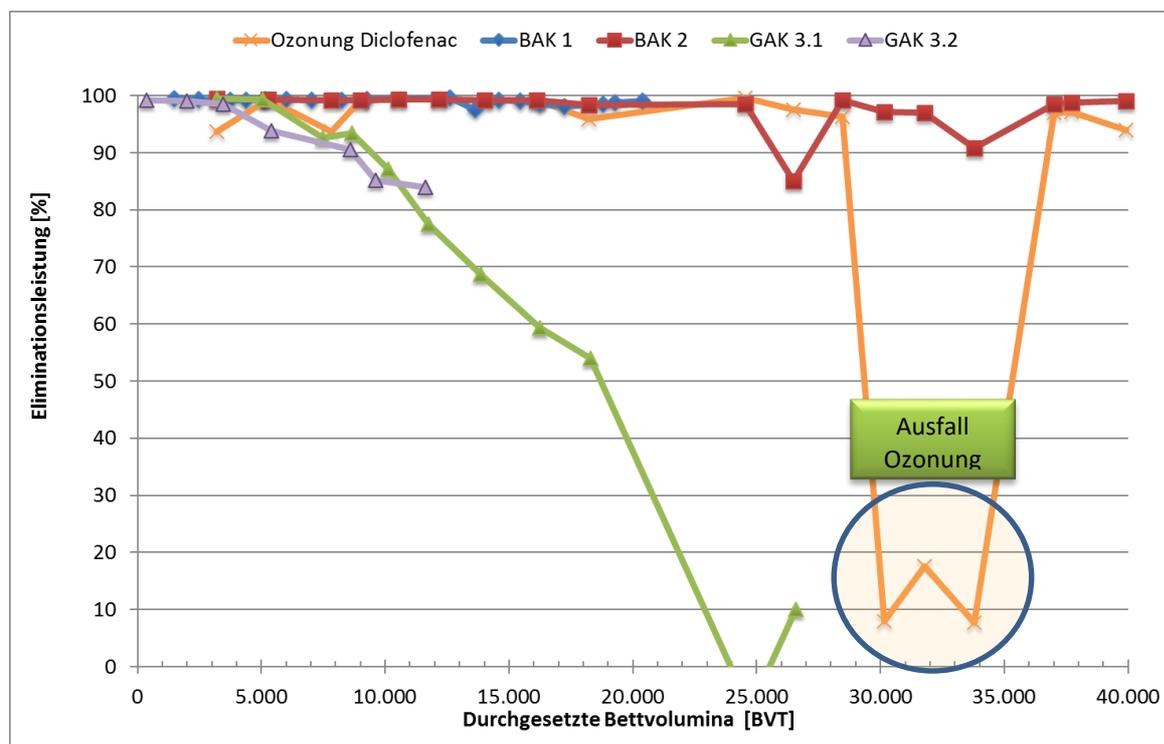


Abbildung 26: Elimination von Diclofenac durch die Ozonung bei 2 mg O₃/L, $Z_{\text{spez.}} = 29$ mg_{O₃}/mg_{DOC} und den nachgeschalteten BAK-Filtern 1 und 2 sowie den Referenzfiltern GAK 3.1 und GAK 3.2 in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumina

In den im Literaturteil beschriebenen Versuchen mit der Kombination von Ozon und BAK lagen die Eliminationsleistungen zwischen 98 und 100 %, je nachdem ob ein Unterschreiten der BG mit Null oder mit der BG oder mit halber BG angesetzt ist, zumal in den bisherigen Forschungsprojekten meistens die doppelte Ozondosis im Vergleich zu diesem Vorhaben eingesetzt wurde.

4.3.1.3 1 H-Benzotriazol

Benzotriazol ist 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 % (unter Vernachlässigung des Zeitraumes bei Ausfall der Ozonung 25 %) (s. Abbildung 27) 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.

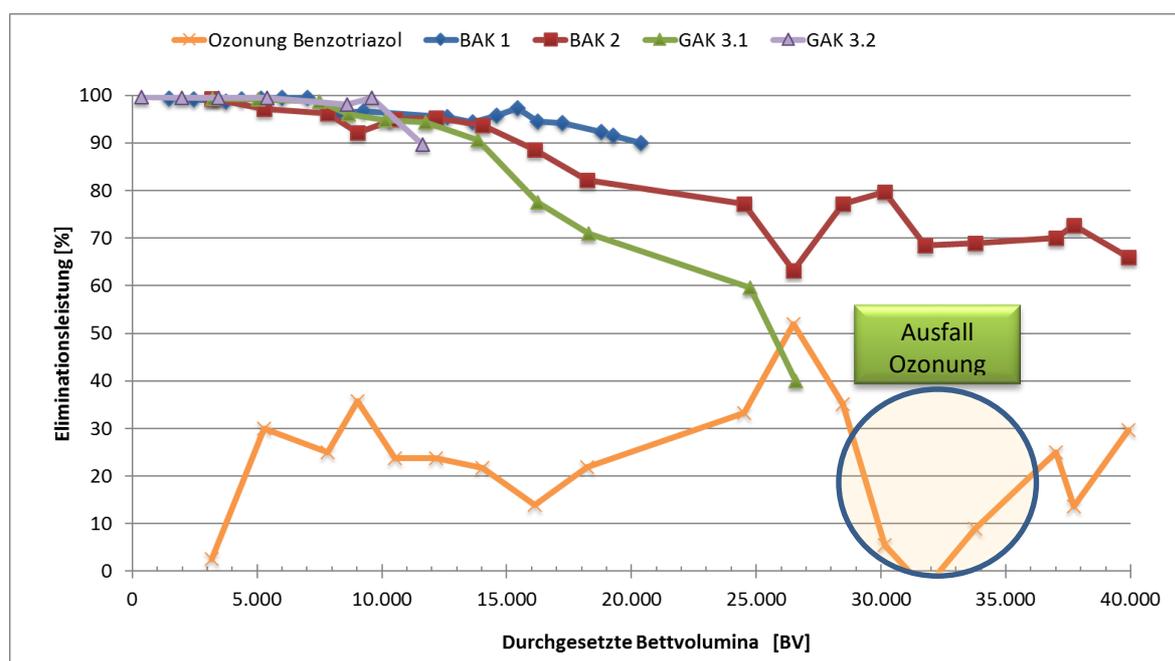


Abbildung 27: Elimination von Benzotriazol durch die Ozonung bei 2 mg O₃/L, $Z_{\text{spez.}} = 29$ mg_{O₃}/mg_{DOC} und den nachgeschalteten BAK-Filtern 1 und 2 sowie den Referenzfiltern GAK 3.1 und GAK 3.2 in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumina

Ferner sagen Jekel und Dott (2013) Benzotriazol eine gute Adsorbierbarkeit an Aktivkohle nach. Diese Eigenschaft wird in Abbildung 27 bestätigt. Nach BAK 1 liegt die Eliminationsleistung nach gut 20.000 BV immer noch bei 90 %. Für den Prozess mit BAK 2 beträgt diese auch nach knapp 40.000 BV noch um die 70 %; die 80 %-Marke wird ab gut 21.000 BV unterschritten. Alle vier Filter bestätigen die von Jekel und Dott (2013) beschriebene gute Adsorbierbarkeit.

Der GAK 3.1 setzt 8.659 Bettvolumen durch, bevor dieser durchbricht; die 80 %-Eliminationsleistung wird bereits ab gut 15.000 BV unterschritten, während im Filtrat von GAK 3.2 mit Hydriffin WR ab etwa 8.600 BV immer mal wieder zeitlich limitierte Durchbrüche auftreten und auch nach 10.000 BV immer noch hohe Eliminationsleistungen von 90 % erreicht werden. Trotz guter Adsorbierbarkeit an Aktivkohle zeigt sich der positive Effekt der Kombination von Ozon + BAK in dem deutlich langsameren Abfall der Eliminationsleistung als beim GAK 3.1 oder GAK 3.2. Im Vergleich mit Literaturwerten (Tabelle 23) konnten auch

im Fall von Benzotriazol trotz Teilozonung identisch hohe Eliminationsraten erzielt werden wie bei Vollozonung.

Tabelle 23: Elimination von Benzotriazol am Ende des Versuchszeitraums im Vergleich zu Literaturwerten mit BAK-Filtration

Ozondosis mg _{O₃} /mg _{DOC}	EBCT min	Durch- gesetzte Bettvolumina m ³ /m ³	Elimination bei Versuchs- ende %	Ort, Land -	Quelle -
0,7	12,9	11.357	i.M. 80	KA Wien halbtechn. Versuche, AUT	Kreuzinger et al., 2015
0,7			99 90	KA Eriskirch, DEU	Triebskorn, 2017
< 0,55, Ø 0,45 > 0,55, Ø 0,65	11-18 i.M. 15	25.000	57 71	KA Berlin, DEU	Jekel und Ruhl, 2016
0,98±0,24	34±19 34±11	BAK 1, 24.207 BAK 2, 24.559	92 96	Versuchsfeld IWAR, Verfahrens- konzept 2+3	Knopp und Cornel, 2015
0,5-0,7	15	50.000	80	ARA Neugut, CHE	Böhler et al., 2017
0,29	50 25	20.390 39.918	90 66	KA Detmold, DEU	

4.3.1.4 Clarithromycin

Clarithromycin war im Zulauf der Pilotanlage nur mit vergleichsweise geringen Konzentrationen oder nicht 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 45 % (unter Vernachlässigung des Zeitraumes bei Ausfall der Ozonung 52 %) transformiert. Zudem ist Clarithromycin gut adsorbierbar und lag daher in den Filtraten von BAK 1 immer unter der BG und im Filtrat von BAK 2 nur einmal über der BG. Die in Abbildung 28 dargestellten Eliminationsleistungen täuschen eine vergleichsweise schlechte Eliminationsleistung vor. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass die Eliminationsleistungen mit der halben Bestimmungsgrenze gerechnet wurden, Clarithromycin von den Verfahrenskombinationen aber – mit einem Ausnahmefall für GAK 2 am 20.03.2018 – bis unter die BG transformiert/eliminiert wurde. Die mittleren Eliminationen für die Verfahrenskombination mit Ozon wurde aufgrund des Ansatzes der Konzentrationen in den Filtraten mit halber Nachweisgrenze jedoch nur mit 86,9 % identisch für BAK 1 und BAK 2 berechnet.

In den Referenzfiltern GAK 3.1 und GAK 3.2 sank die Eliminationsleistung rapide bis auf 56 % bei knapp 25.000 BV (GAK 3.1) und 11.600 BV (GAK 3.2). Auch hier wird wieder die

Überlegenheit der Kombination von Ozon + BAK deutlich. Ein Vergleich der hier erzielten Werte mit Literaturdaten gibt Tabelle 24 wieder.

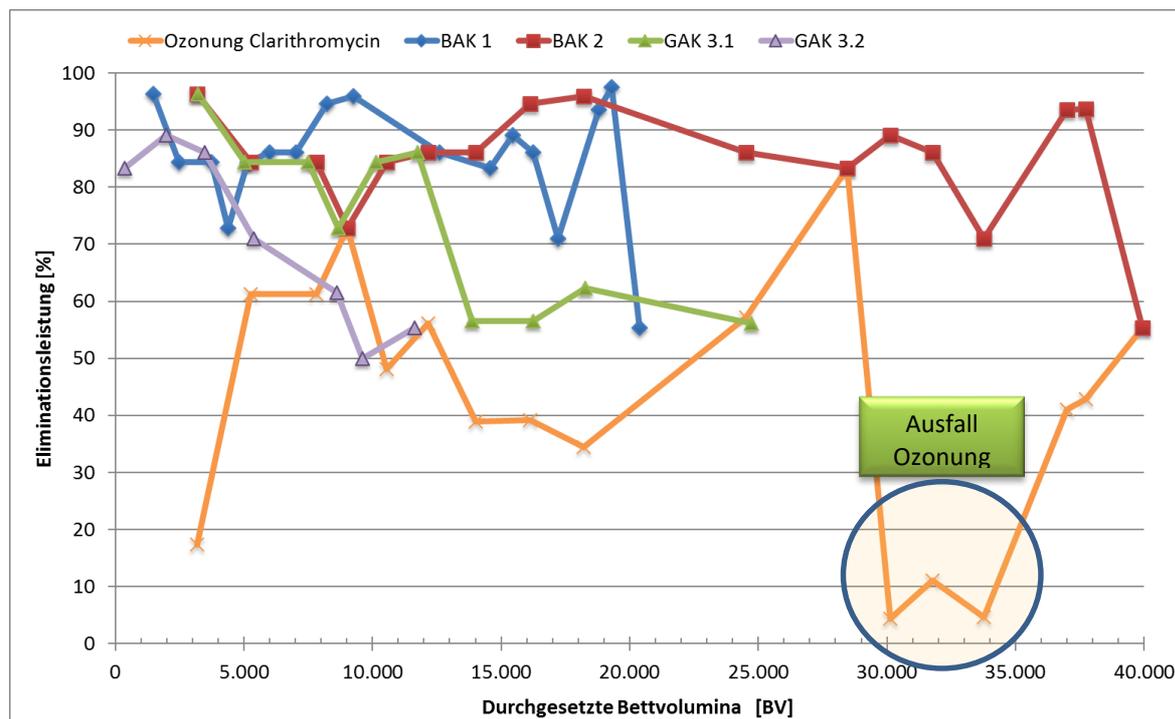


Abbildung 28: Elimination von Clarithromycin durch die Ozonung bei 2 mg O₃/L, Z_{spez.} = 29 mg_{O₃}/mg_{DOC} und den nachgeschalteten BAK-Filtern 1 und 2 sowie den Referenzfiltern GAK 3.1 und GAK 3.2 in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumina

In Tabelle 24 sind in den letzten beiden Zeilen die Eliminationsleistungen für die Versuche in Detmold angegeben. Die vorletzte Zeile gibt die errechneten Eliminationsleistungen unter Berücksichtigung der Messwerte bei der letzten Probenahme an, bei der wegen Regen die Zulaufkonzentration verdünnt war und dicht an der Bestimmungsgrenze lag. Werden die Eliminationsleistungen bei Versuchsende nur auf die Trockenwettertage bezogen, so lagen die Eliminationsleistungen bei Versuchsende bei 97 % (BAK 1) und 94 % bei BAK 2 (letzte Zeile der Tabelle 24).

Tabelle 24: Elimination von Clarithromycin am Ende des Versuchszeitraums im Vergleich zu Literaturwerten mit BAK-Filtration

Ozondosis mg _{O₃} /mg _{DOC}	EBCT min	Durch- gesetzte Bettvolumina m ³ /m ³	Elimination bei Versuchs- ende %	Ort, Land -	Quelle -
0,7	12,9	11.357	i.M. 80	KA Wien halb. Versuche, AUT	Kreuzinger et al., 2015
0,7			99 90	KA Eriskirch, DEU	Triebskorn, 2017
0,5-0,7	11-18 i.M. 15	25.000	> 80	KA Berlin, DEU	Jekel et al., Ruhl, 2015
0,98±0,24	34±19 34±11	BAK 1, 24.207 BAK 2, 24.559	92 96	Versuchsfeld IWAR, Verfahrens- konzept 2+3	Knopp und Cornel, 2015
0,5-0,7	15	50.000	80	ARA Neugut, CHE	Böhler et al., 2017
0,29	50 25	20.390 39.918	55* 55* (Zulaufkonz. dicht a. d. BG)	KA Detmold, DEU	
0,29	50 25	19.283 37.723	97 94	KA Detmold, DEU	

* Beim letzten Probenahmetag hat es geregnet. Diese erhöhten Zulaufwassermengen führten zu geringeren Zulaufkonzentrationen wodurch die Eliminationsleistung sank.

4.3.1.5 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 % (unter Vernachlässigung des Zeitraumes bei Ausfall der Ozonung 39 %). Die schlechte Reaktivität bei geringen Ozondosen wird in Abbildung 29 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 5.156 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 darauffolgenden Probenahme bei 9.386 Bettvolumina lag die Ablaufkonzentration dann wieder unter der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/L und diese pendeln um die BG, dies hielt bis zum Ende der Pilotierung an. Bei BAK 2 mit der

Hälfte der EBCT gegenüber BAK 1 wurde ein erster Durchbruch bei 9.023 BV festgestellt. Dieser Trend mündete dann in ein Schwanken um einen Plateauwert für die Elimination um 88 % bis 40.000 BV. Im Ablauf des Referenzfilters GAK 3.1 wird eine erste Metoprolol-Konzentration, d.h. ein Durchbruch, nach 10.137 BV gemessen, im Ablauf von GAK 3.2 bereits nach 8.600 BV.

Die Elimination blieb nach den Durchbrüchen in BAK 1 und BAK 2 aber jeweils weiterhin relativ hoch, so dass die Eliminationsleistung im Mittel 97 % für BAK 1 und 95 % für BAK 2 über den gesamten Versuchszeitraum beträgt. BAK 1 weist nach 13.000 BV immer noch über 95 %, BAK 2 nach 40.000 BV um 88 % Elimination für den Kombinationsprozess auf.

Beim Referenzfilter GAK 3.1 fällt die Eliminationsleistung ab 15.000 Bettvolumina stark ab. Die Marge von 80 % Elimination wird nach gut 16.200 BV unterschritten, die mittlere Elimination über den Versuchszeitraum betrachtet beträgt 86 % nach knapp 26.600 BV. Beim zweiten Referenzfilter GAK 3.2 deutet sich nur ansatzweise ein leichtes Abklingen ab etwa 8.600 bis 11.600 BV an, das dem Kurvenverlauf von GAK 3.1 grob zu folgen scheint. Nach Angaben von Nahrstedt (2017) sind diese Werte für GAK-Filter bei der Adsorption von Metoprolol plausibel und werden immer wieder bei Versuchen festgestellt.

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 in Tabelle 25 beschreiben eine gute Adsorbierbarkeit des Metoprolol.

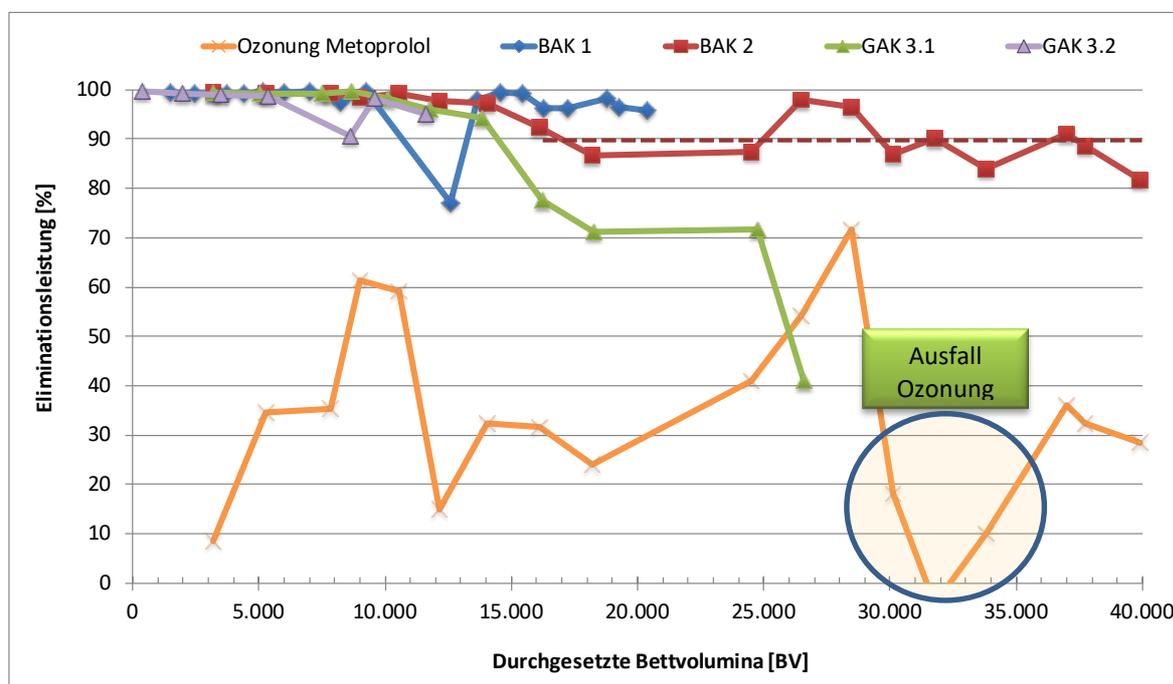


Abbildung 29: Elimination von Metoprolol durch die Ozonung bei 2 mg O₃/L, $Z_{\text{spez.}} = 29$ mg_{O₃}/mg_{DOC} und den nachgeschalteten BAK-Filtern 1 und 2 sowie den Referenzfiltern GAK 3.1 und GAK 3.2 in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumina

Tabelle 25: Elimination von Metoprolol am Ende des Versuchszeitraums im Vergleich zu Literaturwerten mit BAK-Filtration

Ozondosis mg _{O₃} /mg _{DOC}	EBCT min	Durch gesetzte Bettvolumina m ³ /m ³	Elimination bei Versuchs- ende %	Ort, Land -	Quelle -
0,6-0,8	18	68.000	63	KA Caboolture, AUS	Reungoat et al., 2012
0,2-0,3	9	50% 95.000 50 % 13.000	95	KA Landsborough, AUS	Reungoat et al., 2012
0,4-0,5	48	350.000	98	KA Gerringong, AUS	Reungoat et al., 2012
0,7	12,9	11.357	i.M. 74	KA Wien halb. Versuche, AUT	Kreuzinger et al., 2015
< 0,55, Ø 0,45 > 0,55, Ø 0,65	11-18 i.M. 15	25.000	64 79	KA Berlin, DEU	Jekel und Ruhl, 2016
0,7	12,9	11.357	~ 72	KA Wien halb. Versuche, AUT	Kreuzinger et al., 2015
0,29	50 25	20.390 39.918	96 82	KA Detmold, DEU	

4.3.1.6 Sulfamethoxazol

Für das Antibiotikum Sulfamethoxazol wird mit den hier gemessenen Werten dessen gute Reaktivität mit Ozon bereits bei geringen Ozondosen bestätigt. Durch die Ozonung wurde unter starken Schwankungen eine mittlere Eliminationsleistung von 51 % 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 der Verfahrenskombination mit BAK 1 (EBCT = 50 min) beträgt 91 %. Im Ablauf des BAK 1 lag Sulfamethoxazol nur einmal mit einem Wert von 0,051 µg/L knapp über der Bestimmungsgrenze, ansonsten lagen alle Werte darunter. Mit BAK 2 wird nach 24.500 BV der erste Durchbruch erreicht. Für BAK 2 liegt die durchschnittliche Eliminationsleistung bei 70 bzw. 77 % unter Ausblendung der Ausfallzeit der Ozonung. Daraus lässt sich schließen, dass die längere EBCT im BAK-Filter den Ausfall der Ozonung voll kompensiert (vergleiche Abbildung 30: der Ausfall der Ozonung fand für den BAK 1 zwischen 15.400 und 17.300 BV statt).

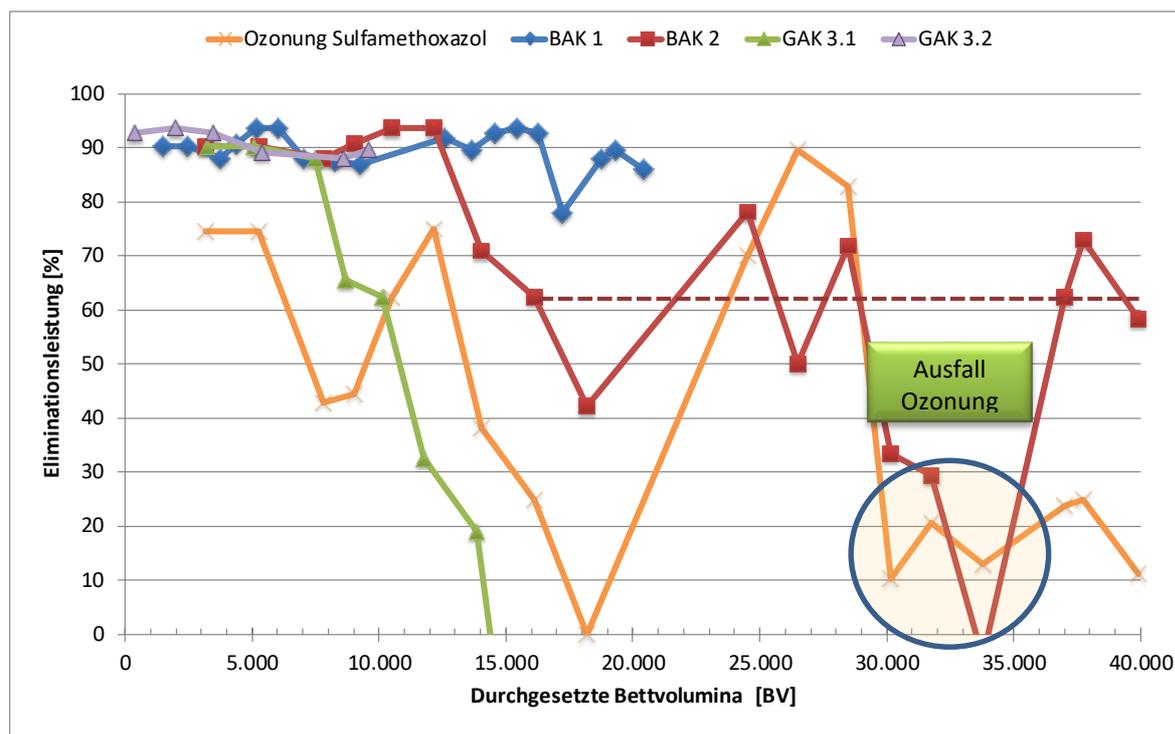


Abbildung 30: Elimination von Sulfamethoxazol durch die Ozonung bei 2 mg O₃/L, Z_{spez.} = 29 mg_{O₃}/mg_{DOC} und den nachgeschalteten BAK-Filtern 1 und 2 sowie den Referenzfiltern GAK 3.1 und GAK 3.2 in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumina

In Abbildung 30 ist hingegen deutlich zu erkennen, dass die Eliminationsleistung des BAK 2 der Eliminationsleistung der Ozonung folgt. Erstaunlich ist dann die verhältnismäßig konstante Eliminationsleistung (rot eingezeichnete Ausgleichsgerade), die eine relativ gleichmäßige Eliminationsleistung auch noch bei 40.000 Bettvolumina zeigt.

Demgegenüber sinkt die Eliminationsleistung bei dem Referenzfilter GAK 3.1 (EBCT = 25 min) bereits bei etwa 7.700 BV unter die 80-%-Marge und beträgt bei 13.860 BV nur noch 19 %. Danach kommt es zu einer Desorption, d. h. bereits adsorbierte Mengenanteile werden durch die Adsorption konkurrierender Stoffe wieder in das Filtrat verdrängt. Bei dem GAK 3.1 ist somit die schwere Adsorbierbarkeit des Sulfamethoxazol am deutlichsten zu erkennen. GAK 3.1 erzielt aufgrund der Konzentrationsüberhöhungen im Filtrat lediglich eine mittlere Elimination von nur 3 %. Beim Referenzfilter GAK 3.2 ist bis zu Versuchsende bei 11.600 BV noch zu keinem Durchbruch gekommen, trotzdem errechnet sich die Eliminationsleistung unter Berücksichtigung der halben Bestimmungsgrenze im Mittel zu lediglich 93 % mit einem letzten Wert von 86 % am Versuchsende.

Bornemann et al. (2015) sowie Nahrstedt et al. (2015 und 2016) berichten von Eliminationen durch GAK-Filter gegenüber Sulfamethoxazol von 50 %. Da die Betriebsbedingungen der in der Literatur beschriebenen und hier betriebenen GAK-Filter relativ identisch waren, muss die hier ermittelte und davon sehr abweichende Eliminationsleistung auf die unterschiedlichen Aktivkohlesorten zurückgeführt werden (GAK 3.1: AquaSorb 5000 von Jacobi Carbons auf Steinkohlebasis, GAK 3.2: Hydriffin WR von Donau Carbon, ein gepooltes Reaktivat ebenfalls auf Steinkohlebasis).

Wieder zeigt sich anhand eines Vergleichs mit Literaturdaten (s. Tabelle 26), dass die Teilozonung mit $z_{\text{spez}} = 0,29 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$ zu keiner verminderten Eliminationsleistung bei der Kombination von Ozon und BAK führt.

Tabelle 26: Elimination von Sulfamethoxazol am Ende des Versuchszeitraums im Vergleich zu Literaturwerten mit BAK-Filtration

Ozondosis $\text{mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$	EBCT min	Durchgesetzte Bettvolumina m^3/m^3	Elimination bei Versuchsende %	Ort, Land -	Quelle -
0,6-0,8	18	68.000	50	KA Caboolture, AUS	Reungoat et al., 2012
0,98±0,24	34±19 34±11	BAK 1, 24.207 BAK 2, 24.559	100* 100*	Versuchsfeld IWAR, Verfahrenskonzept 2+3	Knopp und Cornel, 2015
< 0,55, Ø 0,45 > 0,55, Ø 0,65	11-18 i.M. 15	25.000	~ 68, ~ 77** ~ 93, ~ 100**	KA Berlin, DEU	Jekel und Ruhl, 2016
0,7	12,9	11.357	~ 52	KA Wien halbt. Versuche, AUT	Kreuzinger et al., 2015
0,29	50 25	20.390 39.918	86 58	KA Detmold, DEU	

* kleiner Bestimmungsgrenze, Wert zu Null gesetzt

** unter Verwendung der Bestimmungsgrenze, bzw. < BG zu Null gesetzt

4.3.2 Beurteilung der durchsetzbaren Bettvolumina anhand der Indikatorsubstanzen

Die Bestimmung von Mindestleistungskriterien für eine vierte Reinigungsstufe beinhaltet die Definierung von Indikatorparametern. Die eingangs beschriebenen für NRW vorgeschlagenen Indikatorparameter 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 (Meier et al., 2014), als auch für die Kombination dieser mit nachgeschalteten BAK-Filtern verwendet werden. Sollte eine bestimmte Indikatorsubstanz für eine Kläranlage nicht relevant sein, ist diese sinnvoll durch einen anderen Stoff zu ersetzen. Der Nachweis einzelner Stoffe im Ablauf einzelner GAK-Filter ist nicht als Abbruchkriterium geeignet. Lediglich der Leistungsabfall einer ganzen Filterstufe in Verbindung mit einer definierten Mindesteliminationsleistung ist Indiz für den Austausch der Aktivkohle einzelner Filter. In NRW ist vorgesehen, dass die mittlere Elimination von sechs Indikatorsubstanzen unter Einbeziehung der biologischen Reinigungsstufe im Jahresmittel die 80%-Marke einhält.

In diesem Vorhaben ist die Elimination in der 4. Reinigungsstufe selektiv betrachtet worden. Der Abbau in der biologischen Reinigungsstufe wurde nicht mit einbezogen, erzielt bei den Mikroverunreinigungen aber einen zusätzlichen Beitrag mit stoffspezifischen Eliminationsleistungen inklusive ihrer Schwankungsbreite. In der nachfolgenden Tabelle 27 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.

Tabelle 27: Biologische Elimination im Belebungsbecken sowie benötigte Restelimination durch eine vierte Reinigungsstufe (LUBW, 2014; Götz et al., 2015; Knopp und Cornel, 2015), farblich markiert die vorgeschlagenen 6 Indikatorsubstanzen

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

In Abbildung 31 bis Abbildung 34 ist die Eliminationsleistung der sechs Indikatorsubstanzen in Abhängigkeit der (zur besseren Vergleichbarkeit) einheitlich skalierten durchgesetzten Bettvolumina BV aufgetragen, und zwar für BAK 1 und 2 sowie für die Referenzfilter GAK 3.1 und GAK 3.2. Es wird deutlich, dass das Abbruchkriterium von 80 % (hier angewandt unter Vernachlässigung der Eliminationsleistung der vorgeschalteten biologischen Stufe und eines Laufzeitgewinns infolge parallel geschalteter und zeitlich versetzt laufender BAK-Filter innerhalb einer Filterstufe) auch nach 20.000, respektive 40.000 Bettvolumina noch nicht erreicht ist.

Für BAK 1 in Abbildung 31 wird deutlich, dass der arithmetische Mittelwert der Eliminationsleistungen für alle Indikatorsubstanzen bis 20.000 BV nur unwesentlich abnimmt, lediglich einzelne Schwankungen runter bis auf 90 % sind zu erkennen. Im Gesamtfeld aller Indikatorparameter zeigt Clarithromycin die schlechteste Leistung und beeinflusst den Mittelwert daher am gravierendsten, obwohl wie bereits erwähnt dieser Stoff im Filtrat von

BAK 1 bis zur letzten Probenahme nicht nachgewiesen werden konnte. Dessen rein rechnerisches Nachlassen der Elimination ist eine reine Folge geringerer Zulaufkonzentrationen zur Pilotanlage.

Für BAK 2 zeichnet sich hingegen zudem der Einfluss der tatsächlich abklingenden Eliminationen mit ansteigenden Filtratkonzentrationen für die Indikatorparameter Benzotriazol (etwas) und Sulfamethoxazol auf den Kurvenverlauf für den arithmetischen Mittelwert ab. Dieser schwankt ab etwa 20.000 BV (auch unter dem Einfluss des Ausfalls der Ozondosierung) um die 80-%-Marge, im Mittel aber mit einer eher konstanten Seitwärtsbewegung.

Für GAK 3.1 unterliegen die Eliminationen einem klaren Abwärtstrend, beginnend bei 8.560 BV mit Sulfamethoxazol und ab ca. 15.000 BV dann auch für alle Indikatormittelwerte inklusive Metoprolol, Benzotriazol und Carbamazepin. GAK 3.2 hat derart kritische Durchsätze noch nicht erreicht, so dass eine vergleichende Diskussion der Frage, welche der beiden Aktivkohlen für den reinen Adsorptionsprozess geeigneter erscheint, nicht belastbar möglich ist.

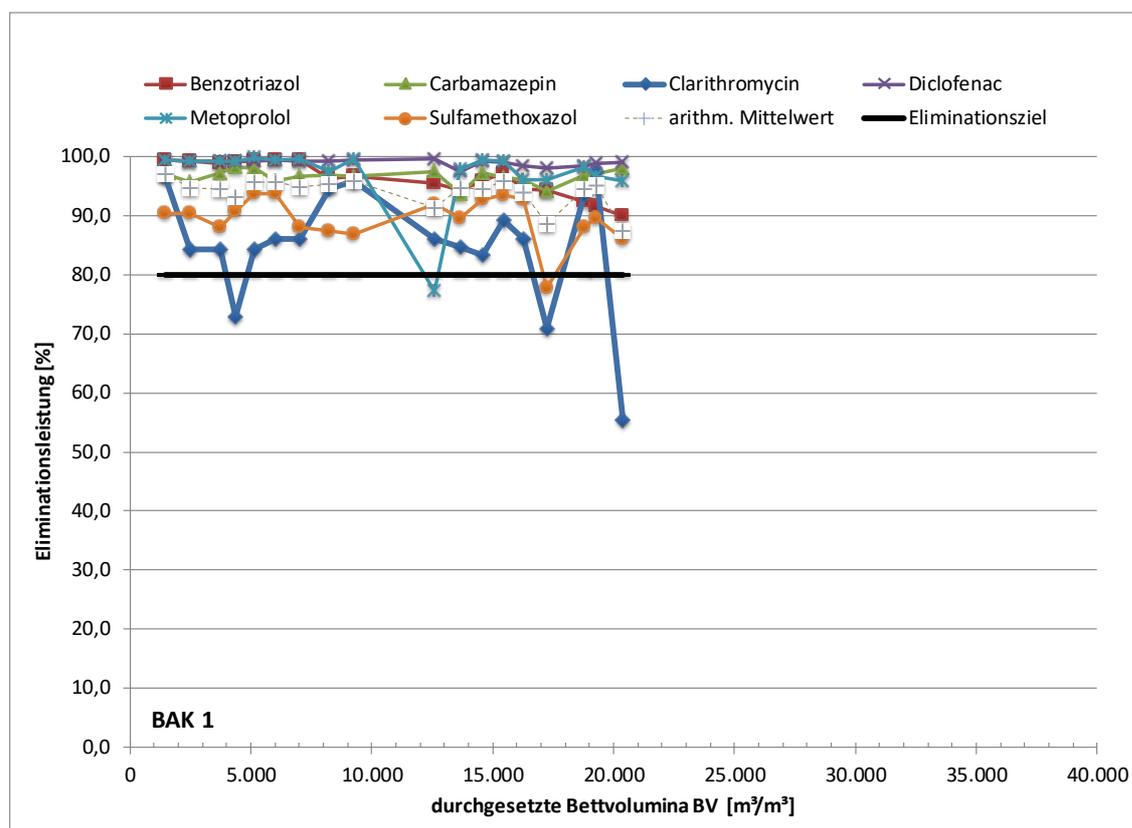


Abbildung 31: Eliminationsleistung des BAK 1 bezogen auf die sechs Indikatorparameter der vierzehn Mikroverunreinigungen und arithmetischen Mittelwert in Abhängigkeit vom spezifischen Durchsatz (BV)

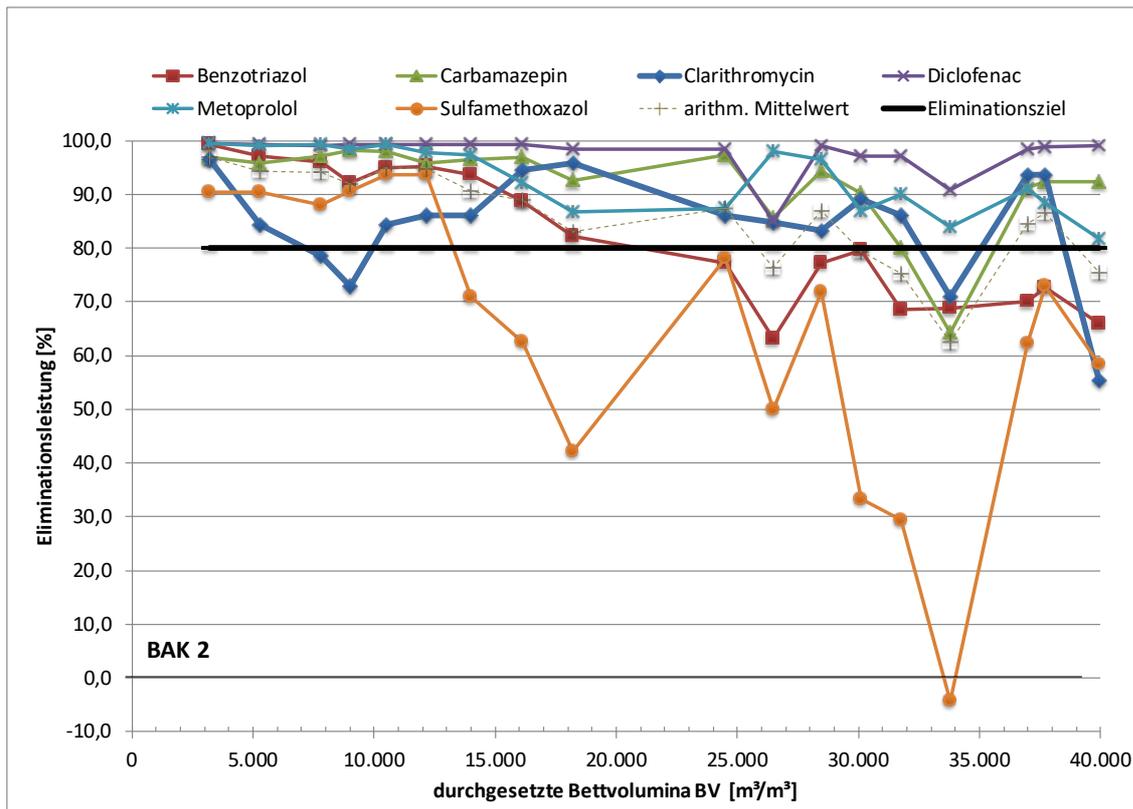


Abbildung 32: Eliminationsleistung des BAK 2 bezogen auf die sechs Indikatorparameter der vierzehn Mikroverunreinigungen und arithmetischen Mittelwert in Abhängigkeit vom spezifischen Durchsatz (BV)

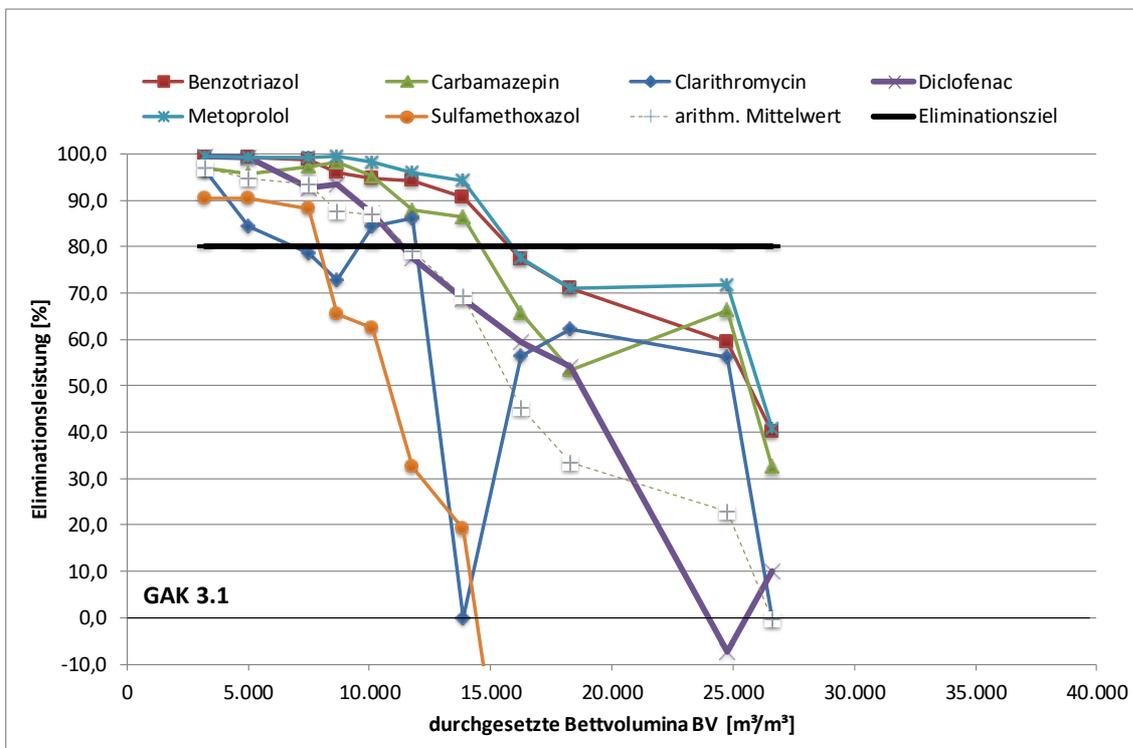


Abbildung 33: Eliminationsleistung des GAK 3.1 bezogen auf die sechs Indikatorparameter der vierzehn Mikroverunreinigungen und arithmetischen Mittelwert in Abhängigkeit vom spezifischen Durchsatz (BV)

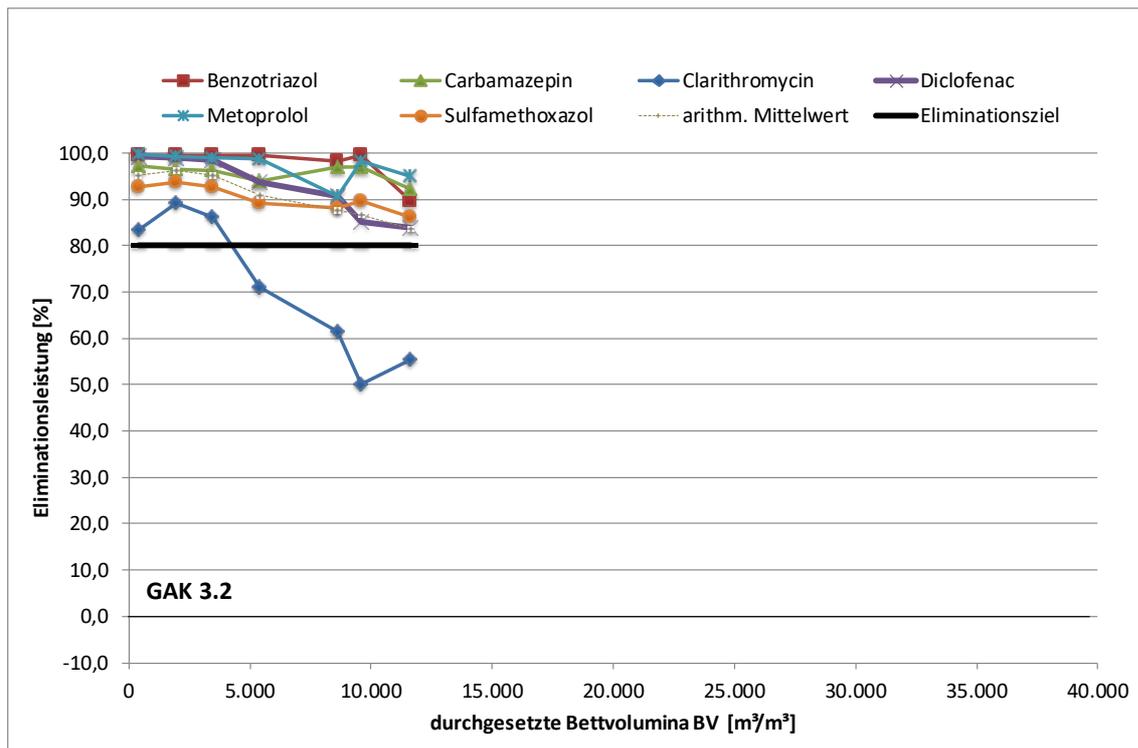


Abbildung 34: Eliminationsleistung des GAK 3.2 bezogen auf die sechs Indikatorparameter der vierzehn Mikroverunreinigungen und arithmetischen Mittelwert in Abhängigkeit vom spezifischen Durchsatz (BV)

Aus den Messdaten für die Konzentrationen der Indikatorsubstanzen Metoprolol, Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac, Sulfamethoxazol und 1H-Benzotriazol im Zulauf der Pilotanlage und in den Filtraten von BAK 1, BAK 2 sowie GAK 3.1 und GAK 3.2 wurden Eliminationen berechnet und deren Werte für die einzelnen Probenahmetage und gepaarten Probenahmestellen arithmetisch gemittelt. Die analoge Vorgehensweise wurde auch auf die Messwerte für den Ablauf der Ozonung angewandt, wobei die Zeiträume des Ausfalls der Ozonung herausgenommen wurden. Den Verlauf dieser gemittelten Eliminationen inklusive ihrer Trendlinien und der Mittelwert für die Ozonung während der gesamten Versuchsdauer (Phase 1 und 2) in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumina zeigt Abbildung 35.

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 deutlich oberhalb von 50.000 BV), so dass hierauf verzichtet wurde.

Die Trendlinie für die Verfahrenskombination Ozon und BAK 2 macht deutlich, dass bei einem Bettvolumen von $BV = 40.000 \text{ m}^3/\text{m}^3$ die mittlere Eliminationsrate von 80 % immer noch überschritten wird. Wird ferner berücksichtigt, dass in der biologischen Reinigungsstufe eine Teilelimination der Mikroverunreinigungen erfolgt, so kann mit Sicherheit von der Erreichbarkeit von 50.000 Bettvolumina bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums ausgegangen werden.

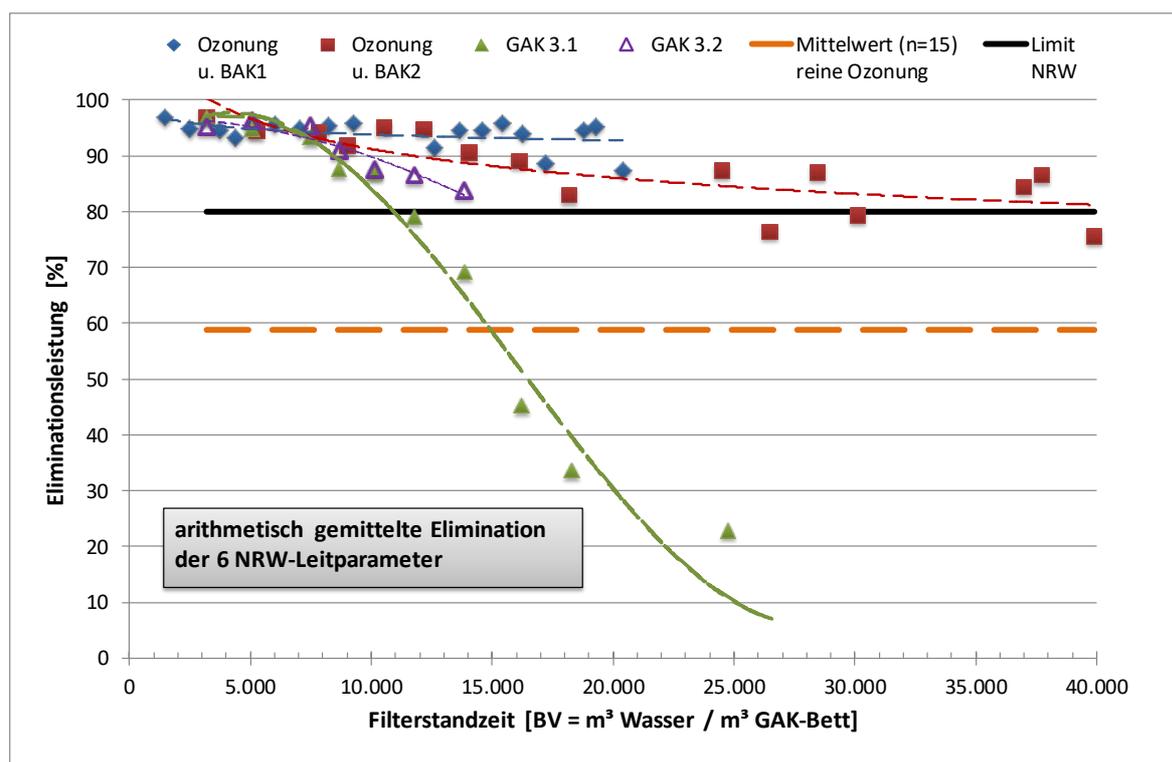


Abbildung 35: Elimination als arithm. Mittelwert zu einem Probenahmezeitpunkt für die 6 Indikatorsubstanzen infolge Ozonung mit einer Dosierung von $2 \text{ mg O}_3/\text{L}$, $Z_{\text{spez.}} = 0,29 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ (zeitlicher Mittelwert dick gestrichelt) und infolge nachgeschalteter Filter BAK 1 und BAK 2 sowie Referenzfilter GAK 3.1 und GAK 3.2 in Abhängigkeit durchgesetzter Bettvolumina inklusive angepasster Trendlinien

4.3.3 Amidotrizoesäure

Das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure wird sowohl mit Ozon als auch mit Aktivkohle als schwer zu eliminierend eingestuft. Damit ist kein derzeit großtechnisch angewandtes Verfahren in 4. Reinigungsstufen in der Lage, diesen Stoff maßgeblich zu eliminieren. Die gleiche Feststellung gilt auch für die oxidativen und adsorptiven Verfahren der Trinkwasseraufbereitung, die für entsprechend vorbelastetes Oberflächenwasser recht wirkungslos sind. In Abbildung 36 ist zu erkennen, dass Amidotrizoesäure durch das oxidative Verfahren nicht eliminiert wird, sondern häufig 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 $2 \text{ mg O}_3/\text{L}$. Meier et al. (2014) erlangten bei der Erhöhung der Ozondosis auf $7,5 \text{ mg/L}$ 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.

Anhand der Abbildung 36 ist die Rückhaltedauer der einzelnen Adsorptionsstufen sowie der Eliminationsanteil der vorgeschalteten Ozonung bei einer mittleren spezifischen

Dosierung von $0,29 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$ zu erkennen. Amidotrizoesäure wird durch den Referenzfilter GAK 3.1 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 zumindest teilweise zurückzuhalten. Diese Ergebnisse stützen wieder 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.

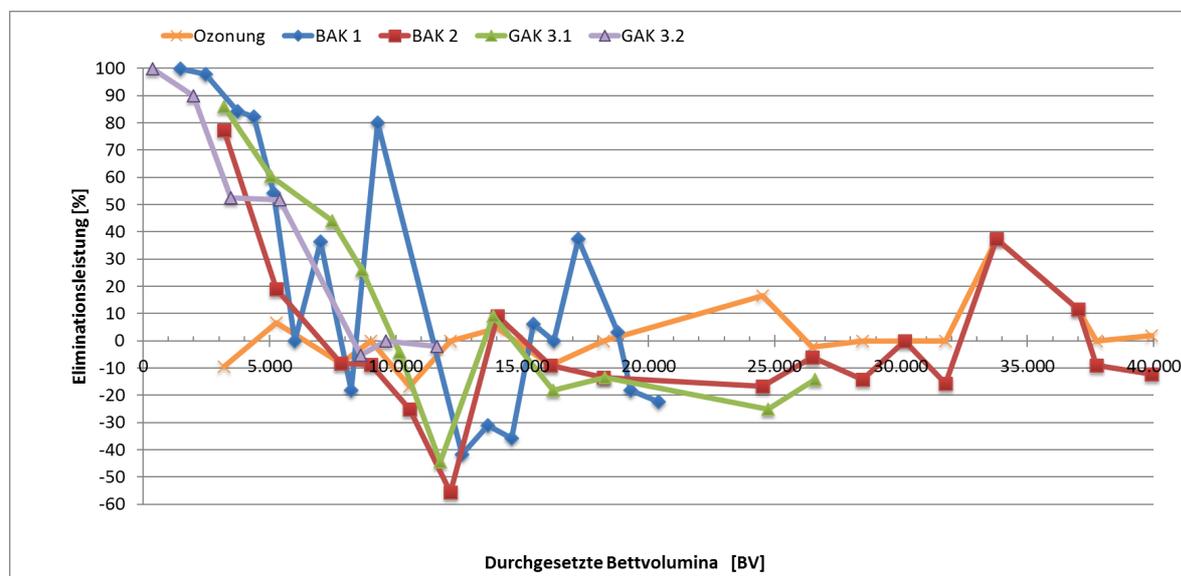


Abbildung 36: Elimination von Amidotrizoesäure durch die Ozonung bei $2 \text{ mg O}_3/\text{L}$, $z_{\text{spez.}} = 29 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$ und den nachgeschalteten BAK-Filtern 1 und 2 sowie den Referenzfiltern GAK 3.1 und GAK 3.2 in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumina

Untersuchungen an den großtechnischen Aktivkohlefiltern auf dem Verbandsklärwerk „Obere Lutter“ ergaben eine Reduzierung von 22 % bei 75 min Leerbettkontaktzeit sowie 12.300 BV (Alt et al., 2014). Auf der Kläranlage Gütersloh-Putzhagen wurde eine Elimination $< 50 \%$ bei 12.668 BV und 30 min Kontaktzeit festgestellt (Nahrstedt et al., 2016). Beides belegt die vergleichsweise schlechte Eliminierbarkeit über Aktivkohle.

Die erste messbare Konzentration im Ablauf eines Filters gab es bei BAK 1 (EBCT = 50 min) nach 2.500 durchgesetzten Bettvolumina und beim BAK 2 (EBCT = 25 min) bereits bei der ersten Probenahme nach 3.190 durchgesetzten Bettvolumina. Danach ging die Eliminationsleistung der Referenzfilter stetig und schnell zurück. Am Ende des Versuchszeitraums wurde eine mittlere Eliminationsleistung des BAK 1 von 23 % (20.000 BV) und im BAK 2 von -2% (40.000 BV) erreicht. Es kann letztendlich keine Aussage getroffen werden welches Verfahren geeigneter ist, da alle Verfahren extrem geringe Eliminationsleistungen aufweisen und es bis auf den GAK 3.2-Filter mit sehr geringen durchgesetzten Bettvolumina bei allen anderen Filtern zu einer Desorption (negative Elimination) kam.

4.3.4 Sonstige Mikroverunreinigungen

In diesem Kapitel sollen die Eliminationen derjenigen Mikroverunreinigungen aufgeführt werden, die nicht zu den Indikatorparametern gehören (s. Abbildung 37 bis Abbildung 40).

Auf das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure wurde bereits im Kapitel 4.3.3 eingegangen. Es verbleiben die Mikroverunreinigungen Bezafibrat, Bisoprolol, Naproxen, Oxazepam, Phenazon, Sotalol und Terbutryn. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen den zeitlichen Verlauf der Eliminationsleistung der Verfahrensvarianten im Kontext einer Elimination von 80 %, auch von dem in der Laufzeitphase 1 betriebenen GAK-Filter 3.1 weil dieser mit dem GAK-Filter 3.2 verglichen werden soll.

Im BAK 1 und GAK 3.2 sind alle genannten Stoffe im Filtrat unter der Bestimmungsgrenze geblieben. Es hat keinen Durchbruch gegeben, insofern sind die Abbildungen irreführend, weil sie eine Elimination zwischen 70 und 90 % suggerieren, nur, weil bei der Berechnung, wie in NRW üblich, mit der halben Bestimmungsgrenze gerechnet wurde. Extrem fällt das bei der Eliminationsleistung mit Null im Fall von Terbutryn aus, wenn die Konzentrationen im Zu- und Ablauf unter der Bestimmungsgrenze liegen.

Der BAK 2 hat einige wenige leichte Überschreitungen der Bestimmungsgrenze gezeigt, dies war bei Bezafibrat 4-mal der Fall, bei Bisoprolol 1-mal, bei Oxazepam 2-mal und bei Phenazon 4-mal der Fall. In diesem Zusammenhang sei auf die Originalmessdaten im Anhang 8.2 verwiesen.

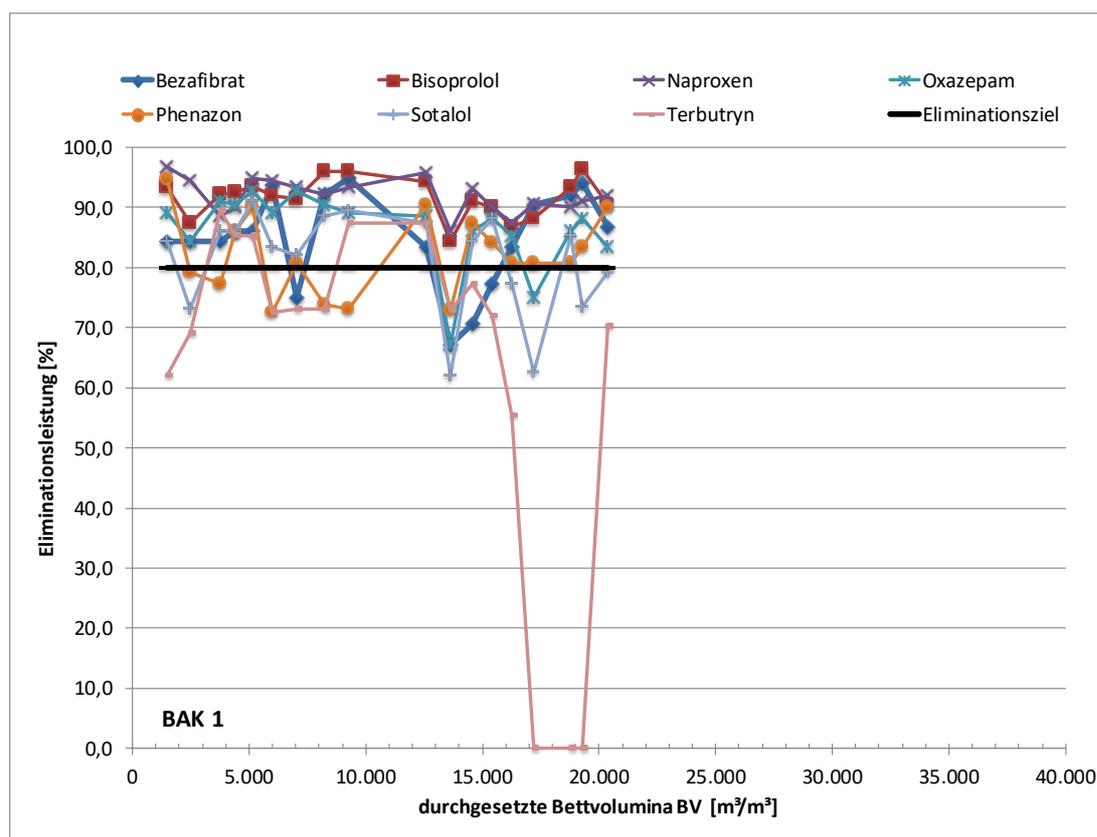


Abbildung 37: Eliminationsleistung des BAK 1 bezogen auf sieben sonstige der vierzehn Mikroverunreinigungen in Abhängigkeit vom spezifischen Durchsatz (BV)

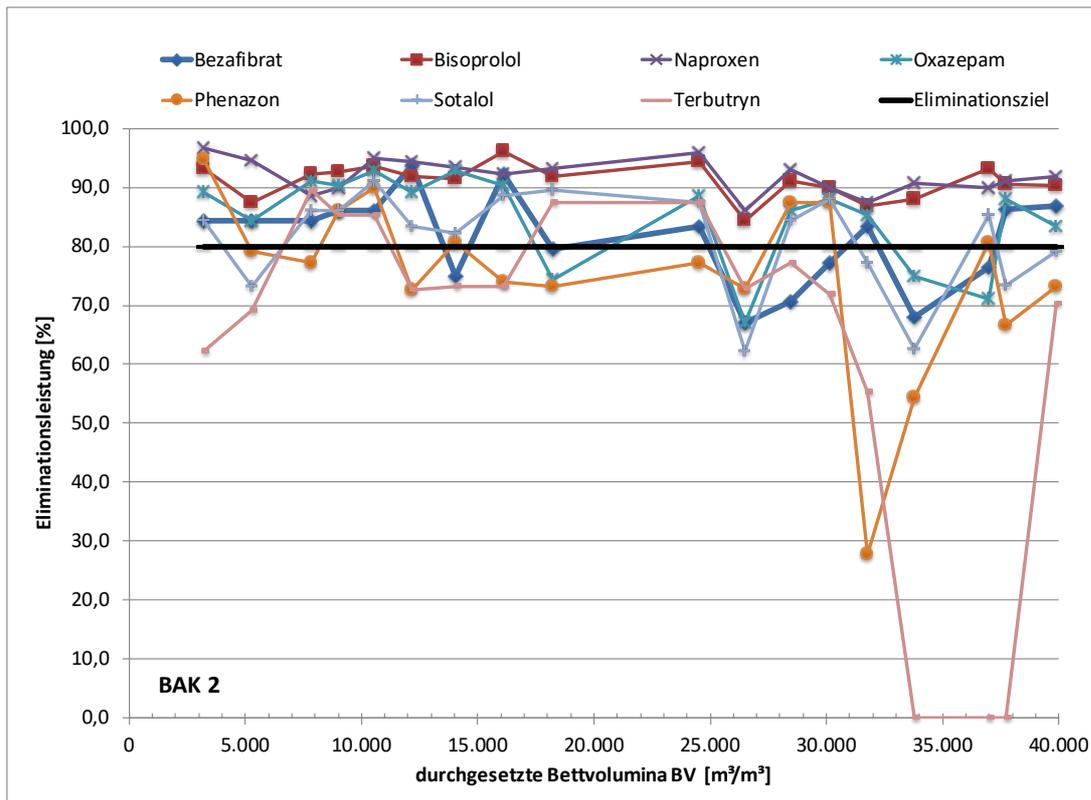


Abbildung 38: Eliminationsleistung des BAK 2 bezogen auf sieben sonstige der vierzehn Mikroverunreinigungen in Abhängigkeit vom spezifischen Durchsatz (BV)

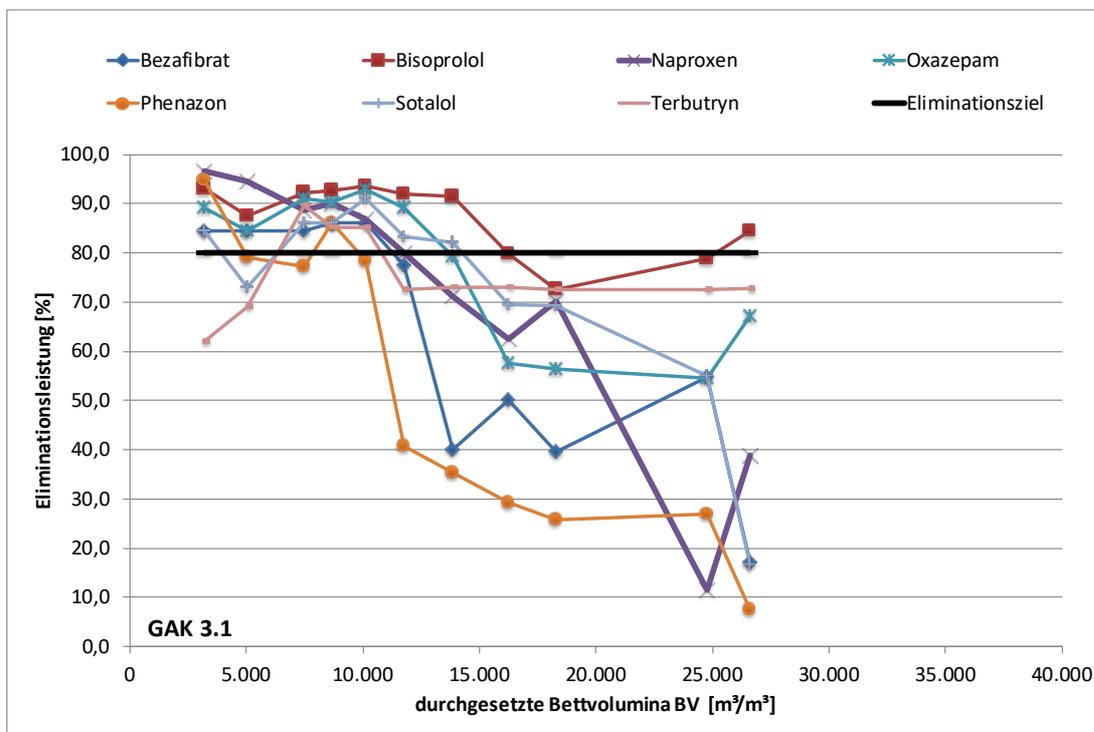


Abbildung 39: Eliminationsleistung des GAK 3.1 bezogen auf sieben sonstige der vierzehn Mikroverunreinigungen in Abhängigkeit vom spezifischen Durchsatz (BV)

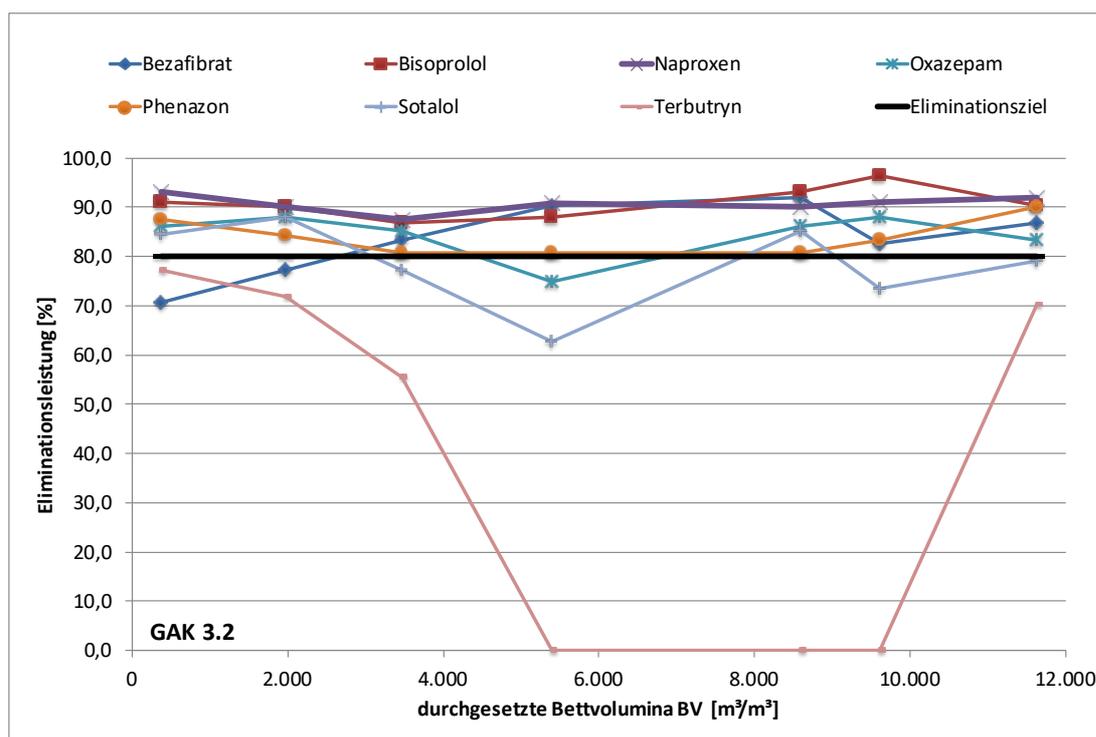


Abbildung 40: Eliminationsleistung des GAK 3.2 bezogen auf sieben sonstige der vierzehn Mikroverunreinigungen in Abhängigkeit vom spezifischen Durchsatz (BV)

4.3.5 Einfluss des Berechnungsansatzes für die Elimination

In diesem Kapitel sollen kurz die Auswirkungen verdeutlicht werden, welche die unterschiedlichen Rechenwege unter Nutzung analytischer Messdaten und Bestimmungsgrenzen für Stoffkonzentrationen zur Ermittlung der Elimination auf das entstehende Gesamtbild ausüben. In Abbildung 41 ist das bereits diskutierte Diagramm für die Elimination der „sonstigen Stoffe“ durch die Verfahrenskombination Ozonung + BAK 2 gezeigt. In diesem werden Stoffkonzentrationen im Ablauf von BAK 2 unterhalb der Bestimmungsgrenze rechnerisch mit dem Wert der halben Bestimmungsgrenze angesetzt, wie es vom LANUV für NRW vorgegeben ist und in diesem Projekt auch umgesetzt wurde.

Abbildung 42 zeigt hingegen die Ergebnisse eines anderen Rechenmodus, der Stoffkonzentrationen im Ablauf von BAK 2 unterhalb der Bestimmungsgrenze mit einem Nullwert und somit die Elimination zu 100 % ansetzt. Vergleicht man beide Diagramme miteinander, so zeigen sich vollkommen unterschiedliche Kurvenverläufe. Nur aus Abbildung 42 wird anschaulich, was die Verfahrenskombination tatsächlich praktisch leistet, indem die Stoffe in den Filtraten nicht mehr bestimmbar sind. Aus Abbildung 41 könnten hingegen kurze vermeintliche Leistungseinbrüche oder Trends herausgelesen werden, die irreführend sind, da diese rechnerisch aus Schwankungen oder Trends der Zulaufkonzentrationen z. B. infolge Verdünnung bei Regenwettereinfluss verursacht werden, nicht jedoch durch das Leistungsvermögen der Verfahren. Siehe hierzu auch die Balkendiagramme in Anhang 8.3 für die originären Messwerte der Stoffkonzentrationen.

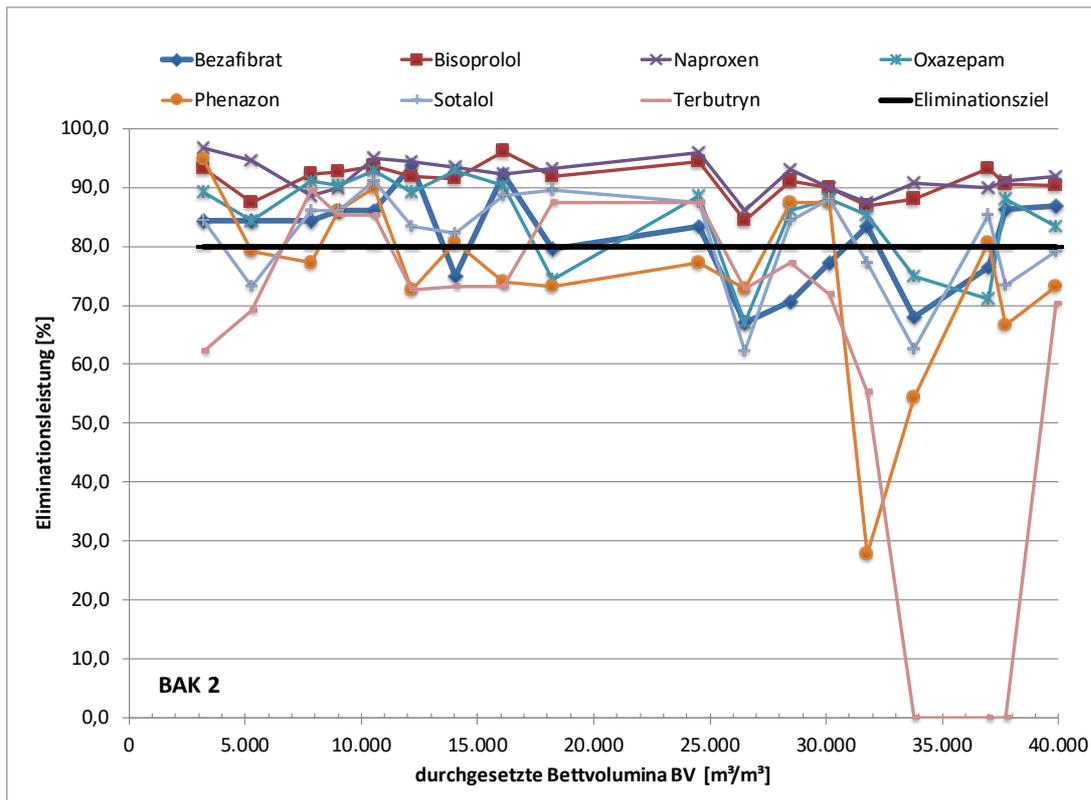


Abbildung 41: Eliminationsleistung des BAK 2 bezogen auf sieben sonstige der vierzehn Mikroverunreinigungen in Abhängigkeit vom spezifischen Durchsatz (BV)

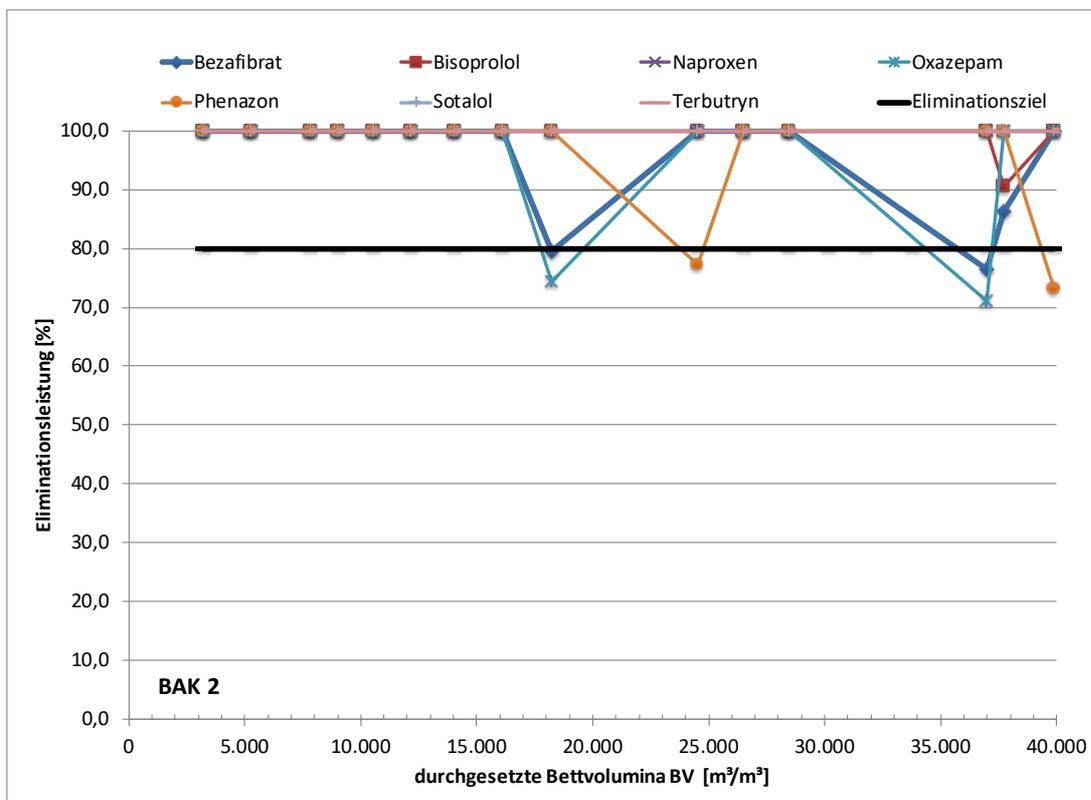


Abbildung 42: Eliminationsleistung des BAK 2 bezogen auf sieben sonstige der vierzehn Mikroverunreinigungen in Abhängigkeit vom spezifischen Durchsatz (BV)

Ein Rechenweg, der bei Stoffkonzentrationen unter der Bestimmungsgrenze mit der halben Bestimmungsgrenze operiert legt zudem nahe, die analytischen Untersuchungen in Hände solcher Labors zu legen, die extrem geringe Nachweisgrenzen bis 0,01 mg/L oder tiefer sicherstellen zu können. In einem solchen verfälschen entsprechend Messwerte das Gesamtbild für die Elimination deutlich weniger.

4.4 Vergleich der mit der Verfahrenskombination Ozon + BAK erzielten Ergebnisse mit reiner Ozonung

In einem Vorgängerprojekt war in Detmold der alleinige Einsatz von Ozon mit unterschiedlichen Ozongaben und Aufenthaltszeiten getestet worden (Meier et al., 2014). Als sinnvollste Lösung war für die Kläranlage Detmold für die Auslegung der großtechnischen Anlage eine Ozondosis 7,5 mg Ozon/L ($z_{\text{spez.}} = 1,12 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$) und 15 min Aufenthaltszeit herausgearbeitet worden. In Abbildung 43 sind die mittleren Eliminationsleistungen der einzelnen Verfahrensstufen Ozon, BAK 1, BAK 2 sowie GAK 3.2, bezogen auf alle 14 nachgewiesenen Mikroverunreinigungen dargestellt sowie die Ergebnisse des Vorgängerprojekts bei reiner Ozonung (7,5 mg_{O3}/L, $z_{\text{spez.}} = 1,12 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$, EBCT = 15 min). Zur Orientierung und Einordnung der erreichten Eliminationen ist das Eliminationsziel von 80 % markiert.

Das Eliminationsziel von 80 % bezogen auf die Indikatorparameter Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol wird bei allen Verfahren erreicht. Bei den Indikatorsubstanzen Sulfamethoxazol und Clarithromycin wird dieses Ziel nur bei der Kombination von Ozon + BAK erreicht.

Vergleicht man die im Rahmen dieses Projektes mit Teilozonung und BAK (2 mg O₃/L, $z_{\text{spez.}} = 0,29 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$, EBCT 15 min), gewonnenen Ergebnisse mit ausschließlicher Voll-ozonung (7,5 mg Ozon/L, $z_{\text{spez.}} = 1,12 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$) so werden signifikante Unterschiede deutlich. Bei den meisten Stoffen (Benzotriazol (nur BAK 1), Sulfamethoxazol (nur BAK 1), Bezafibrat, Clarithromycin, Naproxen, Oxazepam, Sotalol und Terbutryn) sind die mittleren Eliminationsleistungen bei der Kombination von Ozon und BAK 10 % höher.

Eine Ausnahme bilden lediglich die Stoffe Phenazon und Amidotrizoesäure. Bei Phenazon war die Eliminationsleistung bei der reinen Ozonzugabe ca. 5 % besser gegenüber BAK 1 und BAK 2. Bei Amidotrizoesäure betrug die Elimination bei Vollozonung mit 7,5 mg Ozon/L 44 %, während diese bei der Verfahrenskombination mit einer Laufzeit der BAK oberhalb von 2.000-3.000 BV infolge Desorption kontinuierlich sinkt.

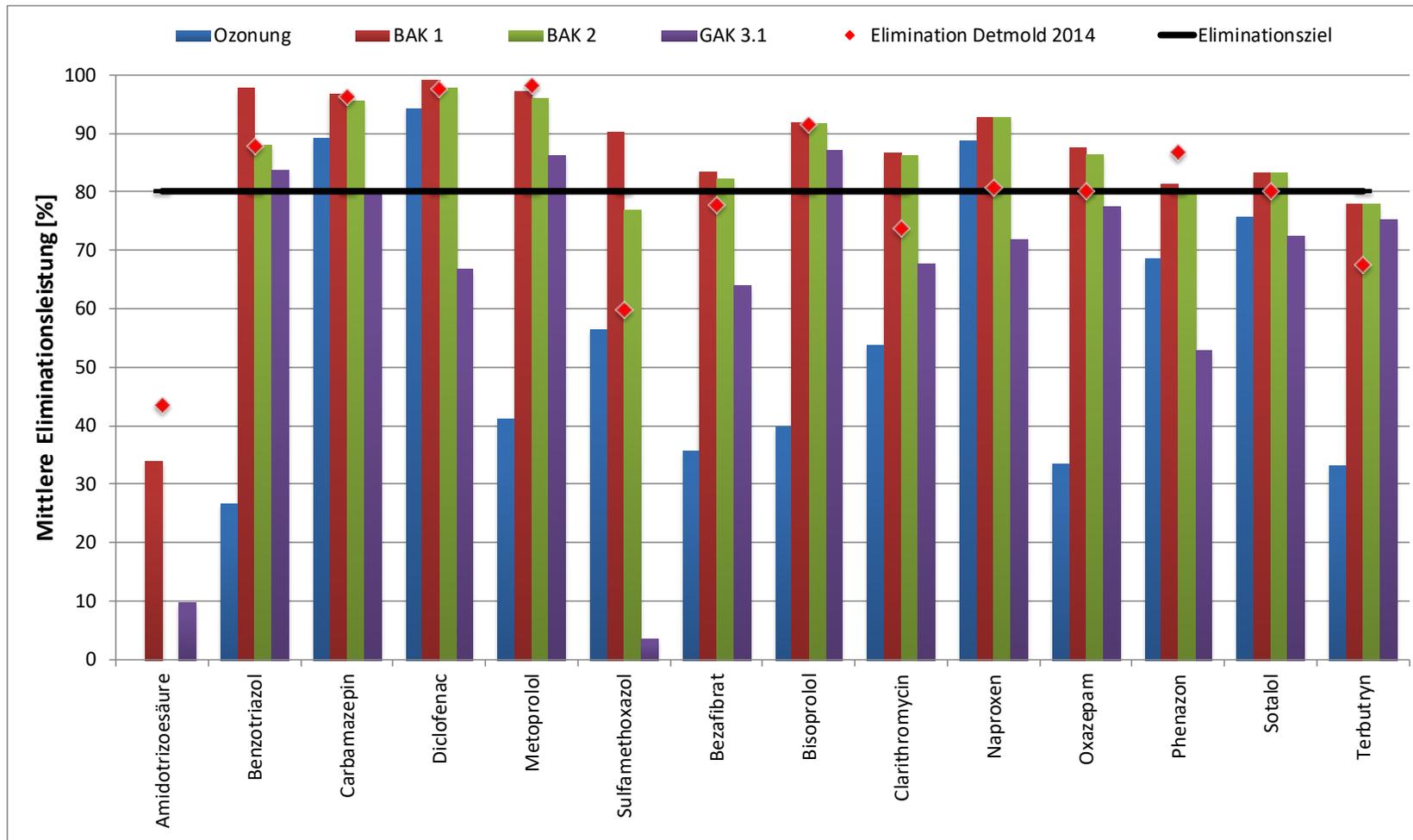


Abbildung 43: Mittlere Elimination für den gesamten Versuchszeitraum Detmold 2016/18 (für Ozonung und BAK ohne die Daten für die Ausfallzeiten der Ozonung) im Vergleich mit Detmold 2014 mit 7,5 mg/l Ozon und 15 min Aufenthaltszeit (Austermann-Haun et al.) und einer 80 %-Eliminationsgrenze – Mittelwerte

4.5 Leistungsgewinn durch sich ergänzende Mechanismen von biologischem Abbau und Sorption

Vergleicht man die Verfahrensparameter von GAK 3.1 mit BAK 2 unter Vernachlässigung der bei BAK 2 vorangeschalteten Ozonung, so sind diese identisch hinsichtlich Aktivkohleprodukt, Geometrie des Filterbetts, Filtrationsgeschwindigkeit, Leerbettkontaktzeit (EBCT) und während des gemeinsamen Betriebs wurden auch in etwa identische durchgesetzte Bettvolumina (BV) erzielt, wobei der Betrieb von GAK 2 nach Erschöpfung seiner Beladungskapazität jedoch sehr viel früher eingestellt wurde. Dies bietet Anlass, für einen Vergleich, eine rein rechnerische Superposition von ermittelten Leistungsdaten der reinen Ozonung und des reinen GAK 3.1 zu erwägen unter der Annahme einer Reihenschaltung von zwei Prozessen, die sich ohne synergistische Wechselwirkung „additiv“ ergänzen. Für die Gesamtleistung E_{ges} aus den Einzelleistungen E_{Ozon} und $E_{GAK\ 3.1}$ einer solchen Reihenschaltung würde gelten:

$$(1-E_{ges}) = (1-E_{Ozon}) \cdot (1-E_{GAK\ 3.1}) \quad [Gl. 1]$$

Das Ergebnis E_{ges} ließe sich mit dem realen Verhalten der pilotierten Verfahrenskombination vergleichen. Was diesen Vergleich erschwert ist das Problem, dass die durch BAK 2 und GAK 3.1 erzielte Elimination von unterschiedlichen Konzentrationen und Beladungszuständen abhängig sind. Damit ergeben sich abweichende Abhängigkeiten von den Parametern Zeit oder Bettvolumen. Für den objektiven Vergleich müsste eine ganze Reihe von Einflüssen berücksichtigt werden:

- Der Adsorber BAK 2 hinter der Ozonung wird im Vergleich zum GAK 3.1 mit einer geringeren Zulaufkonzentration c beaufschlagt, so dass die Stoffaustauschkinetik und die maximal erzielbare Aktivkohlebeladung q entsprechend geringer ausfallen. Läge z. B. ein Einstoffsystem vor, dessen Phasengleichgewichte mit einer Freundlich-Isotherme (mit den Anpassungsparametern K_F und n) beschrieben werden könnte,

$$q = K_F \cdot c^n \quad [Gl. 2]$$

so würde sich die maximal erzielbare Gleichgewichtsbeladung (q_{GAK2}) eines GAK 2, welche durch die Ablaufkonzentration der Ozonung $c_{Ablauf\ Ozon}$ kontrolliert wird, gegenüber der Beladung ($q_{GAK3.1}$) eines BAK 3.1, der durch die Konzentration im Zulauf der Pilotanlage $c_{Zulauf\ Pilotanlage}$ kontrolliert wird, um den folgenden Faktor vermindern:

$$\frac{q_{BAK2}}{q_{GAK3.1}} = \left[\frac{c_{Ablauf\ Ozon}}{c_{Zulauf\ Pilotanlage}} \right]^n = [1 - E_{Ozon}]^n \quad [Gl. 3]$$

- Der zuvor diskutierte Effekt betrifft aber nicht nur die maximal erzielbare Gleichgewichtsbeladung, sondern auch das treibende Gefälle für die drei Widerstände der Stoffaustauschkinetik zwischen der Wasserphase und Aktivkohleoberfläche. Die Beladungszunahme eines GAK 2 erfolgt daher langsamer.
- Untergruppen des DOC, deren Moleküle aufgrund der oxidativen Prozesse chemisch transformiert werden, erfahren eine Veränderung in ihrer Adsorptionsneigung. Als Beispiel sei eine höhere Polarisierung organischer Moleküle genannt. Damit

verändert sich in dem Vielstoffsystem die Stoffkonkurrenz um die zur Verfügung stehenden Beladungsplätze auf der Aktivkohle maßgeblich, was sowohl den Anstieg als auch die Zusammensetzung der Beladung beeinflusst.

Der übliche Weg, um den Einfluss des Summenparameters DOC in modelltheoretische Betrachtungen einbinden zu können, besteht i. d. R. aus zwei Schritten: Auf der Basis von Laborisothermen für den DOC kann man diesen rechnerisch in mehrere Klassen unterteilen, und zwar gestaffelt von der Klasse „überhaupt nicht adsorbierbar“ bis zur Klasse „gut adsorbierbar“. Das Verhalten jeder Klasse wird durch einen individuellen Datensatz für die Freundlichparameter $(K_F, n)_i$ und eine Ausgangskonzentration c_{0i} charakterisiert („Adsorptionsanalyse“). Auch für die einzelnen Mikroschadstoffe lassen sich mit dem originären Wasser Laborisothermen und deren Freundlichparameter ermitteln. Auf der Basis dieser Daten sind in einem zweiten Schritt Modellrechnungen für pilotechnische oder großtechnische Adsorber mit einer Prognose für das Durchbruchverhalten von Mikroschadstoffen möglich. Eine solche Vorgehensweise wurde beispielsweise im Projekt „AK+“ vorgenommen (Bornemann et al., 2015; Krampe, 2015). Die berechnete Prognose war aber nicht in der Lage, das reale Durchbruchverhalten der Mikroschadstoffe durch die Adsorber zu beschreiben, und zwar weder was zu erwartende Laufzeiten oder durchgesetzte Bettvolumina betreffen, noch die Verlaufsform der Konzentrationsanstiege.

Beim Monitoring von groß- oder pilotechnischen Prozessen sollte daher das Parameterspektrum um den Parameter Liquid Chromatographie Organic - Carbon Detection (LC-OCD) erweitert werden, um die Beladung der Aktivkohle mit DOC in Klassen von gut bis weniger gut adsorbierbare Komponenten untergliedern zu können.

Man kann das Ergebnis der Gl. 1 aber dennoch auf zwei unterschiedliche pragmatische Arten mit der Elimination der tatsächlichen Kombination aus Ozonung und BAK 2 vergleichen. Für eine rein wirtschaftliche Betrachtungsweise ist nur die Abhängigkeit beider Ergebnisse von den jeweils durchgesetzten Bettvolumina relevant. Das Ergebnis der Berechnung gemäß Gl. 1 (für den Mittelwert der Leistung der Ozonung) zeigt die Kurve „berechnete Prognose“ in Abbildung 44.

Die Kurve startet etwas oberhalb der Leitung von GAK 3.1 und folgt dann in ihrem Trend mehr und mehr dem Rückgang der Adsorptionsleistung von GAK 3.1. Sie schmiegt sich dann an den Mittelwert für die Ozonung mit einer Eliminationsleistung von etwa 58 %. Die Realität für das Kombinationsverfahren, welche die Kurve für BAK 2 wiedergibt, sieht aber deutlich anders aus: Das Abklingen der Eliminationsleistung mit den durchgesetzten Bettvolumina durch BAK 2 erfolgt wesentlich langsamer, d. h. weniger steil und geringer. Nach 40.000 BV liegt zwischen Realität und hypothetischer Prognose ein Plus von rund 24 %-Punkten für die Elimination.

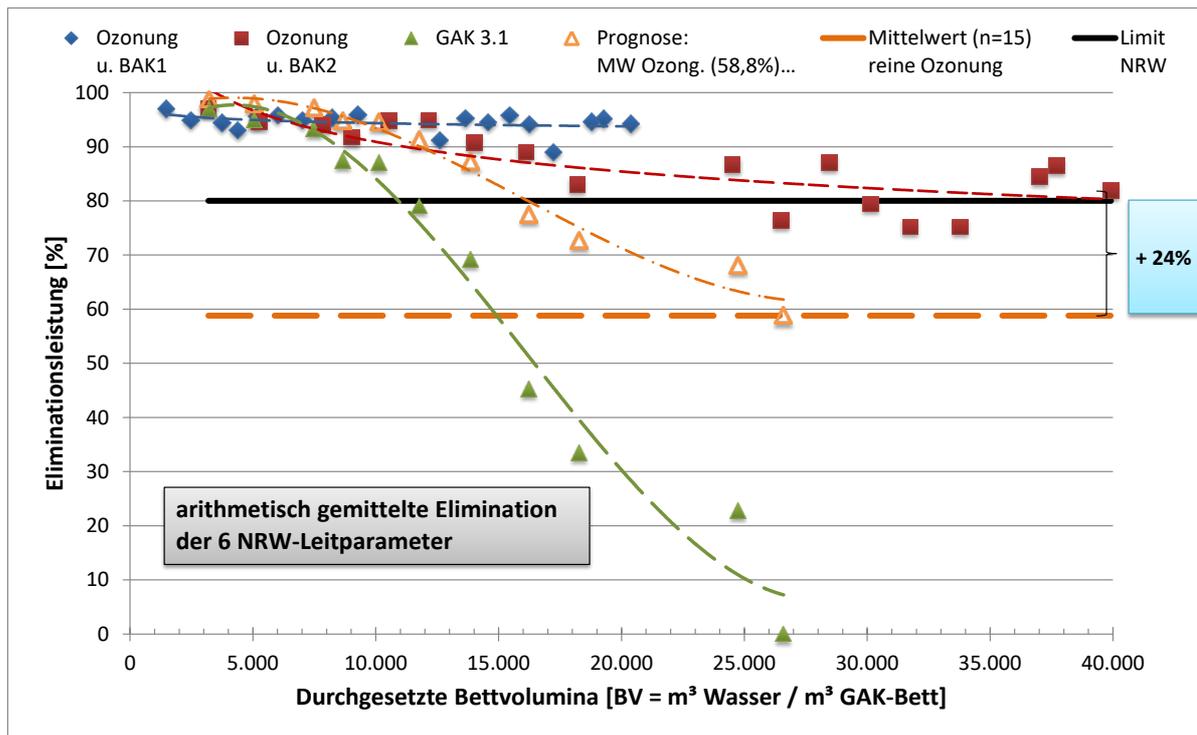


Abbildung 44: Elimination (arithm. Mittelwert einer Probe für 6 Indikatorsubstanzen; Ozonung: $2 \text{ mg O}_3/\text{L}$ bzw. $Z_{\text{spez.}} = 0,29 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$ mit zeitlichem Mittelwert; BAK 1; BAK 2; Referenzfilter GAK 3.1) in Abhängigkeit durchgesetzter Bettvolumina im Vergleich zu einer berechneten Prognose Ozong. + GAK 3.1 für eine rein „additive“ Verfahrenskombination

Der zweite Ansatz für einen Vergleich wäre die Betrachtung der Eliminationen in Abhängigkeit der jeweiligen Adsorberbeladung. Aus vielen Projekten mit ähnlichen Zielstellungen für Adsorptionsverfahren ist jedoch übereinstimmend bekannt, dass die bilanzierte DOC- oder CSB-Beladung nicht geeignet ist, das Adsorptionsverhalten von Aktivkohlefiltern gegenüber organischen Mikroverunreinigungen zu beschreiben (Nahrstedt et al., 2015; Nahrstedt et al., 2016). Die DOC-Elimination klingt sowohl zeitlich als auch im Kontext durchgesetzter Bettvolumina sehr früh ab, während die meisten relevanten Mikroverunreinigungen darüber hinaus noch lange sehr gut adsorbiert werden. Da hier die verfahrenstechnische Zielstellung die Elimination von Mikroverunreinigungen ist und die CSB-Beladung eine eher untergeordnete Relevanz hat, wird vorgeschlagen, deren Eliminationsverhalten in Abhängigkeit der Aktivkohlebeladung mit diesen Stoffen zu diskutieren. In Abbildung 47 wurde die mittlere Elimination der 6 gewählten Indikatorsubstanzen (aus den Messdaten und aus der Prognose gemäß Gl. 1) über ihrer summierten Beladung auf den Aktivkohlen aufgetragen. Analoge Diagramme für das Eliminationsverhalten der 6 einzelnen Indikatorsubstanzen in Abhängigkeit ihrer Einzelstoff-Beladungszunahmen zeigen die Diagramme des Anhangs 8.4.

In Abbildung 47 eilt die Beladung des GAK 3.1 aufgrund der höheren Zulaufkonzentrationen derjenigen des BAK 2 voraus. Ein klarer Abwärtstrend der gelben Kurve für die Prognose beginnt bei einer Elimination von ca. 95 % mit etwa einer Beladung von 5 bis 6 g Spurenstoff (6 Indikatorsubstanzen) je kg Aktivkohle und findet bei knapp 8,6 g/kg seinen Endpunkt mit dem vollständigen Abklingen der Eliminationsleistung. Die rote Kurve für den realen

Kombinationsprozess mit Ozonung und BAK2“ sinkt im Gegensatz dazu von Beginn an homogener ab, vollführt aber ab 5 bis 6 g/kg Spurenstoffbeladung eine Seitwärtsbewegung um einen Eliminationsgrad von etwa 80 % herum. BAK 2 hat gegenüber GAK 3.1 eine erheblich längere Einsatzzeit und wurde in dieser mit einer erheblich höheren DOC-Fracht beaufschlagt, was die von Beginn an homogene Abnahme der Elimination erklärt. Trotz all der aufgezeigten Unzulänglichkeiten dieser hier vorgenommenen Vergleiche wird deutlich, dass der pilotierte Kombinationsprozess mehr bewirkt als eine rein rechnerische Summe ihrer Einzelverfahren, was synergistischen Effekten zugeschrieben werden muss.

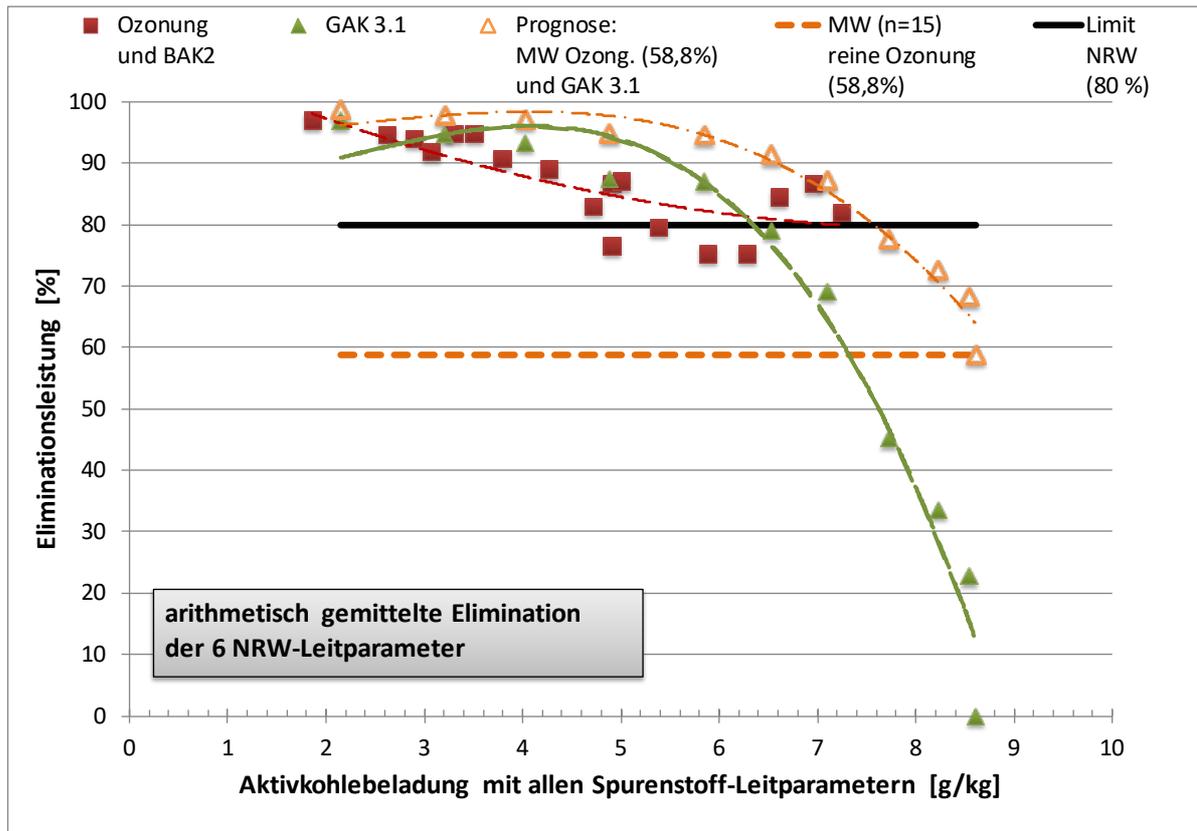


Abbildung 45: Elimination (arithm. Mittelwert einer Probe für 6 Indikatorsubstanzen; Ozonung: 2 mg O₃/L bzw. Z_{spez.} = 0,29 mg_{O₃}/mg_{DOC} mit zeitlichem Mittelwert; BAK 1; BAK 2; Referenzfilter GAK 3.1) in Abhängigkeit der jeweiligen Adsorberbeladung mit Indikatorsubstanzen im Vergleich zu einer berechneten Prognose Ozon + GAK 3.1 für eine rein „additive“ Verfahrenskombination

5 Großtechnische Auslegung und Kostenvergleich

5.1 Kurzbeschreibung einer möglichen Konzeption vom Ozon und BAK auf der Kläranlage Lemgo

Für die Umsetzung bzw. großtechnische Realisierung der Verfahrenskombination Ozon und biologisch aktivierte Aktivkohlefiltration stehen im Fall der Kläranlage Lemgo unterschiedliche Lösungsansätze zur Verfügung, die stichwortartig wie folgt zusammengefasst werden können:

- Variante 1 - Nutzung von zwei freien Festbettfilterzellen als BAK
- Variante 2 - Umbau eines Teils der bestehenden Flockungsfiltration
- Variante 3 - Neubau der GAK-Stufe

Sowohl aus wirtschaftlichen wie aus betrieblichen Gründen bietet die Umsetzung der Variante 1 deutliche Vorteile für eine großtechnische Realisierung. Zum einen kann die bestehende Bausubstanz im Gesamtkonzept weiter genutzt werden und zum anderen werden die wirtschaftlichen Auswirkungen, insbesondere bezüglich der Investitionskosten der Variante 3, deutlich höher eingeschätzt. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass die betrieblichen Einschränkungen hinsichtlich der Variante 2 infolge reduzierter Filterfläche zur sicheren Einhaltung des Phosphorüberwachungswertes zu hoch eingeschätzt bzw. zu kritisch werden (hydraulische Kapazität der Filterstufe in Abhängigkeit der installierten Filterfläche).

Vor diesem Hintergrund ist in nachfolgender Abbildung eine Grundrissdarstellung des bestehenden Festbettflockungsfiltrationsgebäudes der Zentralkläranlage Lemgo dargestellt, in dem die zukünftig geplanten unterschiedlichen Aufgaben bzw. Funktionsbereiche gekennzeichnet sind. Die Kläranlage Lemgo verfügt über insgesamt 14 Filter, davon 4 Nitrifikationsfilter, 5 Denitrifikationsfilter und 5 Flockungsfilter. Es ist geplant, die 4 vorhandenen Nitrifikationsfilter zu einer Prozesswasserbehandlungsstufe umzubauen (rot umrandet). Zur Spurenstoffelimination ist eine Vollozonung mit anschließender Biofiltration vorgesehen, für die die 5 vorhandenen Flockungsfilter weiter genutzt werden (grüne Fläche). Die 1-straßige Ozonung soll in einem sogenannten Technikraum untergebracht werden unter Nutzung des Raumes eines Denitrifikationsfilters. Ein weiterer Denitrifikationsfilter wird zu einem Reaktionsraum für die Ozonung und ein weiterer Filter wird zu einem Treppenraum, damit man zum Technikraum gelangt. Dieser Komplex ist in Abbildung 46 blau umrandet. Es verbleiben zwei ehemalige Denitrifikationsfilter, die derzeit als Reserve vorgehalten werden, aber zu zwei biologisch aktivierten Aktivkohlefiltern (BAK-Filtern) umgebaut werden könnten.

Nähere Angaben bzw. Details zur klärtechnischen Bemessung und deren Dimensionierungsparametern sind in Kapitel 5.2 wiedergegeben.

Nettovolumen von 250 m³. Für die Kostenschätzung wird die Aufstellung eines Ozongenerators mit einer maximalen Ozondosierleistung von 10 mg O₃/L berücksichtigt.

Kenndaten für eine Spurenstoffbehandlung mit einer Teilozonung und nachgeschaltetem BAK-Filter angepasst an die Pilotanlage Ozon und BAK:

- Mittlere erforderliche Ozondosis: 2 mg/L
- Kontaktzeit im Kontaktbecken: 20 min
- Filterbetthöhe: 3,25 m
- Filterfläche je Filter: 50 m²
- Filteranzahl: 2 Reaktoren
- Filtervolumen BAK gesamt: 162,5 m³
- Filtergeschwindigkeit bei maximalem Zufluss: 9 m/h
- Filtergeschwindigkeit bei mittlerem Zufluss: 5,8 m/h
- Leerbettkontaktzeit EBCT bei maximalem Zufluss: 22 min
- Leerbettkontaktzeit EBCT bei mittlerem Zufluss: 34 min

5.3 Kostenvergleich

Die klärtechnische Berechnung liegt als Anhang 8.4 bei. Für die Planung einer Großanlage in Lemgo mit 2 BAK-Filtern wird auf der Basis der Berechnungen in Kapitel 4.3.2 unter Einhaltung der Minimal-Marge für die Elimination von 80 % (als Mittelwert des Parametersatzes für die Indikatorsubstanzen) von einem erreichbaren Bettvolumen von 50.000 m³/m³ BV ausgegangen. Dieser Ansatz kann als auf der sicheren Seite liegend betrachtet werden, insbesondere unter Berücksichtigung der Eliminationsleistung der vorgeschalteten biologischen Reinigungsstufe sowie dem Betrieb von zwei GAK-Filtern statt einer Einzelzelle. Damit ergibt sich ein jährlicher Verbrauch an granulierter Aktivkohle von ca. 30 t/a. Der Preis für eine Tonne granuliert Aktivkohle schwankt von Anbieter zu Anbieter. Als spezifischer Nettopreis wird in der Betriebskostenschätzung von 1.500 €/t ausgegangen, der ebenfalls als konservativ eingeschätzt werden kann. Die mögliche Kostenoptimierung mit günstigeren spezifischen Ansätzen anhand reaktiverer GAK für den BAK-Filter wurde im vorliegenden Projekt nicht untersucht und kann Bestandteil zukünftiger Forschung werden.

Basierend auf dieser Auslegung wurden die Investitionskosten (siehe Tabelle 28) und die Betriebskosten (siehe Tabelle 29) der Verfahrensstufen für eine reine Ozonung und der Kombination Ozonung und 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 28: Übersicht Investitionskosten

Pos.	Kurztext	Variante A Ozon	Variante B Ozon + BAK	Kosten Umrüstung Deni- Filter zu GAK
1	Bau	528.720,40 €	908.720,40 €	380.000,00 €
2	Maschinentchnik	831.305,00 €	1.131.305,00 €	300.000,00 €
3	EMSR-Technik	147.723,80 €	247.723,80 €	100.000,00 €
	Investkosten netto	1.507.749,20 €	2.287.749,20 €	780.000,00 €
	+ 19 % MwSt.	<u>286.472,35 €</u>	<u>434.672,35 €</u>	<u>148.200,00 €</u>
	Investkosten brutto	1.794.221,55 €	2.722.421,55 €	928.200,00 €
	Prozente	100%	152%	

Tabelle 29: Übersicht Betriebskosten

Pos.	Kurztext	Variante A Ozon	Variante B Ozon + BAK
1	Personal	10.000,00 €	10.000,00 €
2	Energie	67.592,77 €	23.190,09 €
3	Chemikalien	55.639,30 €	68.758,27 €
4	Wartung/ Versicherungen	12.433,89 €	18.333,89 €
	Betriebskosten netto	145.665,96 €	120.282,25 €
	+ 19 % MwSt.	27.676,53 €	22.853,63 €
	Betriebskosten brutto	173.342,49 €	143.135,88 €
	Prozente	121%	100%

Bei einer ersten Betrachtung der Ergebnisse der Investitionskosten wird deutlich, dass die Kosten der alleinigen Ozonung etwa 50 % günstiger sind als die der Verfahrenskombination Ozon/BAK. 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 × 100 % Umfang an Infrastruktur, maschinentechnischen Anlagenkomponenten etc. benötigt werden.

Das günstigere Ergebnis der reinen Ozonung gegenüber der Machbarkeitsstudie (Hydro-Ingenieure, 2012b) lässt sich damit erklären, dass wesentliche Komponenten wie der Ozonerzeuger kleiner und damit auch deutlich günstiger (Auslegung 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 bis zu 25 % kleineren Betriebskosten als mit der Lösung einer alleinigen Ozonung einordnen lässt. Bezogen auf die Ergebnisse der Tabelle 29 beträgt der rechnerische Kostenvorteil ca. 21 %, der mit optimistischeren Ansätzen durchaus 25 % und mehr erreichen kann.

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: 20 Cent/kWh
- Facharbeiter: 40.000 €/a

Aus dem nachfolgenden Vergleich der Jahreskosten in Tabelle 30 ist zu erkennen, dass für die Kläranlage Lemgo 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.

Tabelle 30: Vergleich der Jahreskosten Variante A "Ozon" und Variante B "Ozon + GAK"

	Variante A Ozon		Variante B Ozon + BAK	
	€/a		€/a	
Kapitalkosten				
1. Anteil Bau				
Investitionskosten (€)	528.720 €	30.813 €/a	908.720 €	52.959 €/a
Abschreibungsdauer (Jahre)	40		40	
Verzinsung (%)	5,0		5,0	
Kapitalwiedergew.-fakt.	0,0583		0,0583	
2. Anteil Maschinentechnik				
Investitionskosten (€)	831.305 €	66.706 €/a	1.131.305 €	90.779 €/a
Abschreibungsdauer (Jahre)	20		20	
Verzinsung (%)	5,0		5,0	
Kapitalwiedergew.-fakt.	0,0802		0,0802	
3. Anteil EMSR-Technik				
Investitionskosten (€)	147.724 €	19.131 €/a	247.724 €	32.081 €/a
Abschreibungsdauer	10		10	
Verzinsung (%)	5,0		5,0	
Kapitalwiedergew.-fakt.	0,1295		0,1295	
Summe Investitionskosten (€)	1.507.749 €		2.287.749 €	
Summe Kapitalkosten	116.650 €/a		175.819 €/a	
Betriebskosten Gesamt	145.666 €/a		120.282 €/a	
Jahreskosten (netto)	262.316 €/a		296.101 €/a	
+ 19 % MwSt.	49.840 €/a		56.259 €/a	
Jahreskosten (brutto)	312.156 €/a		352.360 €/a	
	100%		113%	

Der Vorteil der Jahreskosten der alleinigen Ozonung beträgt aufbauend auf den transparent dargelegten Grundlagen etwas über 10 % gegenüber der alternativen Konzeption der Verfahrenskombination Ozon/BAK. Damit rückt die Verfahrenskombination für die Anwendung in Lemgo nicht in eine wirtschaftliche Bandbreite, die die bisher favorisierte Ozonung nochmals in Frage stellen lässt.

Eine Sensitivitätsanalyse von verschiedenen Parametern der beiden Lösungskonzepte zeigt, dass, insbesondere je kleiner die Ozonkonzentration in der 1. Stufe zur Erreichung der Projektziele ist, die Betriebskosten und damit auch die Jahreskosten näher beieinanderliegen. Ein analoges Ergebnis lässt sich für höhere Bettvolumina als 50.000 m³/m³ erzielen, die möglicherweise, bezogen auf die Rohwassermatrix in Lemgo, trotz einer relativ gut vergleichbaren Abwassermatrix erreicht werden können. Dieser Zusammenhang wird beispielhaft in Abbildung 47 illustriert und zeigt, wie die Jahreskosten der zwei unterschiedlichen Lösungsmöglichkeiten im Vergleich zueinander liegen - oder infolge einer Ozonkonzentration von 1,5 mg O₃/L anstatt der pilotierten 2,0 mg O₃/L noch näher zusammen liegen können.

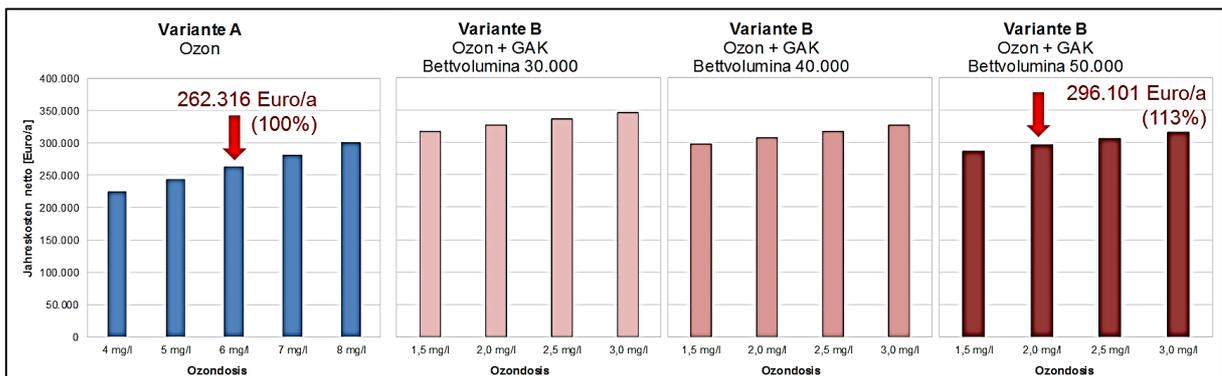


Abbildung 47: Übersicht Sensitivitätsanalyse mit den Parametern Ozondosis, Bettvolumenwerte

Noch interessanter für eine vergleichende Betrachtung dürfte der Parameter der spezifischen Energiekosten sein, die in den letzten Jahren vom Trend her stark nach oben gingen. Ein Ansatz von 30 anstatt 20 Cent/kWh für den spezifischen Energiepreis führt zu dem Ergebnis, dass der Betriebskostenvorteil der Verfahrenskombination Ozon und BAK statt ca. 20 % nunmehr bei etwas mehr als 35 % liegt. Die Jahreskosten würden sich in der Konsequenz bei ansonsten gleichen Kalkulationsparametern auf 102 % verschieben, was beide Lösungskonzepte als kostenmäßig gleichwertig im Rahmen der Genauigkeit vorliegender Aussagen bewerten lässt.

Die Förderung von 70 % der Investitionen würde unter Ansatz des höheren Energiekostenpreises von 30 Cent/kWh zu Jahreskosten der Verfahrenskombination Ozon und BAK führen, die um ca. 7 % günstiger sind als die Jahreskosten der alleinigen Ozonung.

Vor diesem Hintergrund könnte in diesem Fall von einer Kostengleichheit oder sogar von einer wirtschaftlicheren Lösung der Verfahrenskombination unter der Annahme von zukünftig deutlich höheren Energiekostenpreisen ausgegangen werden. Das Ergebnis des Wirtschaftlichkeitsvergleichs macht aber auf der anderen Seite deutlich, wie nah die Ergebnisse der Betriebs- und auch der Jahreskosten der im Abwasserbereich 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 Lemgo erreicht wurde und welche Optionen in der Zukunft planerisch und betrieblich möglich werden.

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

- Auslegung der GAK-Reaktoren in größeren Einheiten mit kreisförmiger wie auch rechteckiger Filtrationsfläche,
- Ansatz eines höheren Bettvolumens anstatt die hier konservativ gewählten $50.000 \text{ m}^3/\text{m}^3$ infolge neuerer Pilotierungserkenntnisse, z.B. infolge geringerer Feststoff- und oder CSB-Belastung als in Lemgo (Optimierung der Nachklärung/Filtration), die aktuellen Pilotierungsergebnisse der Verfahrenskombination Ozon und BAK auf der ARA Bülach in der Schweiz (wissenschaftliche Begleitung durch die EAWAG, McAdell et al., 2017) zeigen, bezogen auf die mittlere 80 %-Elimination der 12 Schweizer Indikatorparameter, erzielte Bettvolumina von 60.000 bis 70.000 m^3/m^3 bezogen auf einen Einzelreaktor. Dieses Ergebnis macht insbesondere auf die zukünftige Anwendung der Kombination von Ozon und BAK-Filtern das enorme Einsparungspotenzial deutlich,
- Konkrete 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 Ozondosis von z.B. 1,0 oder 1,5 statt 2,0 $\text{mg O}_3/\text{L}$,
- 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 10, 20 % und mehr erwarten lässt, die je nach Erkenntnisgewinn und weiterer Anwendungen kurz- bis mittelfristig erreicht werden kann.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens ist die Kombination von Teilozonung mit einer nachgeschalteten biologisch aktivierten Aktivkohlefiltration (BAK) im Vergleich zu einer reinen Aktivkohlefiltration getestet worden. Es sollte die Frage beantwortet werden, ob es möglich ist, durch eine Teilozonung eine derart hohe Aktivkohlefilterstandzeit zu erreichen, dass die Kombination von Ozon und BAK eine wirtschaftliche Variante im Vergleich zur Vollozonung oder Aktivkohlefiltration darstellt. Die Laufzeitphase 1 ist so erfolgreich abgeschlossen worden (Austermann-Haun et al., 2017), dass bei Projektende mit 18.000 durchgesetzten Bettvolumina noch kein Ende der Filterstandzeit absehbar war. Diese Laufzeitphase 2 soll konkretere und belastbarere Ergebnisse bezüglich der Filterstandzeit und Leistungsfähigkeit sowie Investitions- und Betriebskosten liefern.

Die Versuche sind auf der kommunalen Kläranlage der Stadt Detmold durchgeführt worden. Nach der Laufzeitphase 1 war in Detmold aus vorwiegend bautechnischen Gründen die Entscheidung gegen die Kombinationslösung gefällt. Im Zuge interkommunaler Zusammenarbeit und weil die Kläranlage Lemgo mit einer 4. Reinigungsstufe mit Vollozonung ausgebaut werden soll sowie zudem die Möglichkeit besteht, zwei freie Filterzellen der vorhandenen Filtrationsstufe zu Aktivkohlefiltern umzurüsten, wäre es möglich, die Kombination von Ozon und BAK in Lemgo großtechnisch zu realisieren. Aus diesem Grund hat sich die Abwasserbeseitigungsgesellschaft Lemgo GmbH dazu entschlossen, den Folgeantrag für die Laufzeitphase 2 zu beantragen, dessen Abschlussbericht hiermit vorgelegt wird. Das Vorhaben begann im Februar 2016, die letzte Probenahme erfolgte im Mai 2018.

Die Literaturswertung (z. B. zur Publikation von McAdell et al., 2017) und die hier gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass die Aufenthaltszeit (EBCT) in den Aktivkohlefiltern bei der Verfahrenskombination Ozon und BAK einen wesentlich größeren Einfluss auf die Eliminationsleistung von Mikroverunreinigungen hat als die Ozondosis. In den meisten bisher durchgeführten Forschungsvorhaben war auch bei der Verfahrenskombination von Ozon und BAK eine Vollozonung mit z_{spez} von 0,7 mg_{O₃}/mg_{DOC} gefahren worden (Kreuzinger et al., 2015; Knopp und Cornel, 2015; Triebkorn, 2017; Böhler et al., 2017). Um in einen wirtschaftlichen Bereich bei der Verfahrenskombination im Vergleich zu einer Einzellösung zu kommen, musste die Ozondosis deutlich gesenkt werden. Diese Grundüberlegung führte zur Wahl der folgenden Parameter:

- Ozondosis: 2 mg O₃/L; $z_{\text{spez}} = 0,29$ mg_{O₃}/mg_{DOC} über beide Laufzeitphasen
- BAK 1: EBCT 50 min
- BAK 2: EBCT 25 min
- Referenzfilter GAK 3.1 (Laufzeitphase 1) und GAK 3.2 (Laufzeitphase 2): beide EBCT = 25 min

Bei der Laufzeitphase 1 war auch eine Ozondosis von 2 mg/L eingestellt; durch Schwankungen bei der Ozondosis und des DOC wurde in dieser Laufzeitphase z_{spez} zu 0,24 mg_{O₃}/mg_{DOC} ermittelt (Austermann-Haun et al., 2017).

Insgesamt konnten beim BAK 1 mit 50 min EBCT etwa 20.000 Bettvolumina durchgesetzt werden, während es beim BAK 2 mit halber EBCT ca. 40.000 BV waren.

Obwohl bei den Versuchen die Ozondosis über einen Zeitraum von mindestens 3 Monaten nahezu Null war, und dies erst aufgrund einer mit mehreren Monaten Verzögerung erhaltenen Untersuchungsergebnisse der Mikroverunreinigungen erst festgestellt werden konnte, war die Eliminationsleistung bei den in NRW empfohlenen Indikatorsubstanzen Carbamazepin, Diclofenac, 1 H-Benzotriazol, Clarithromycin, Metoprolol und Sulfamethoxazol im Mittel dieser Substanzen noch über 80 %, wobei die Trendkurve auf einen noch längeren Betriebszeitraum schließen lässt. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass in diesen Versuchen die Eliminationsleistung zwischen Ablauf Kläranlage und Ablauf Versuchsanlage errechnet wurde, in NRW aber zur Beurteilung der Eliminationsleistung die biologische Reinigungsstufe mit einbezogen wird und hier mit einer Elimination in der Größenordnung von 10 bis 75 % gerechnet werden kann, abhängig vom Spurenstoff, kann auf der sicheren Seite liegend für die Standzeit eines BAK-Filters mit einer EBCT von 25 Minuten mit Sicherheit von einer Filterstandzeit von 50.000 Bettvolumina ausgegangen werden.

Auf das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure hat die geringe Ozondosis von 2 mg Ozon/L keinen erkennbaren Einfluss. Amidotrizoesäure wird durch den Referenzfilter GAK 3.1 mit 11.764 BV am längsten eliminiert. Die Kombination von Ozon mit dem BAK 1 und 2 schaffen es, das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure bis zu lediglich 8.232 BV bzw. 7.821 BV zumindest teilweise zurückzuhalten, danach wechseln sich Desorption und minimale Adsorption ab.

Bei den restlichen untersuchten Mikroverunreinigungen Bezafibrat, Bisoprolol, Naproxen, Oxazepam, Phenazon, Sotalol und Terbutryn sind alle Parameter im Filtrat von BAK 1 und GAK 3.2 unter der Bestimmungsgrenze geblieben. Die errechnete Eliminationsleistung liegt dennoch nur zwischen 70 und 90 %, weil bei der Berechnung, wie in NRW üblich, mit der halben Bestimmungsgrenze gerechnet wurde und diese bei 0,05 µg/L liegt. Der BAK 2 hat einige wenige und dann nur leichte Überschreitungen der Bestimmungsgrenze gezeigt, dies war bei Bezafibrat 4-mal der Fall, bei Bisoprolol 1-mal, bei Oxazepam 2-mal und bei Phenazon 4-mal der Fall.

Der Kostenvergleich einer großtechnischen 4. Reinigungsstufe für die Kläranlage Lemgo, bei der die Vollozonung einer Teilozonung mit BAK-Filtration gegenübergestellt wurde, hat ergeben, dass die Investitionskosten bei reiner Ozonung (6 mg_{O₃}/L) bei 1,8 Mio. € liegen, während die Ozon/BAK-Lösung Investitionen in Höhe von 2,7 Mio. € bedarf und somit 52 % teurer ist. Auf den ersten Blick wäre die Entscheidung für die Variante Ozonung damit eindeutig. Die jährlichen Betriebskosten belaufen sich auf 173 Tausend €/a bei Voll-ozonung im Vergleich zu 143 Tausend €/a bei der Ozon/BAK-Variante, wenn ein Strompreis von 20 Cent/kWh zu Grunde gelegt wird. Bei den Jahreskosten als Summe aus

Kapital- und Betriebskosten liegt die Variante Vollozonung bei 312 Tausend €/a und die Variante Ozon/BAK bei 352 Tausend €/a.

Eine Sensitivitätsanalyse hat gezeigt, dass der Strompreis für die Wirtschaftlichkeit entscheidender ist als die durchgesetzten Bettvolumina. Ein Ansatz von 30 anstelle von 20 Cent/kWh für den spezifischen Energiepreis führt zu dem Ergebnis, dass der Betriebskostenvorteil der Verfahrenskombination Ozon und BAK statt ca. 20 % nunmehr bei etwas mehr als 35 % liegt. Die Jahreskosten würden sich in der Konsequenz bei ansonsten gleichen Kalkulationsparametern auf 102 % (Ozon/BAK-Variante gegenüber Vollozonung) verschieben, was beide Lösungskonzepte als kostenmäßig gleichwertig im Rahmen der Genauigkeit vorliegender Aussagen bewerten lässt.

Die Förderung von 70 % der Investitionen würde unter Ansatz des höheren Energiekostenpreises von 30 Cent/kWh zu Jahreskosten der Verfahrenskombination Ozon und BAK führen, die um ca. 7 % günstiger sind als die Jahreskosten der alleinigen Ozonung.

Ein Fortfall der Abwasserabgabe für den Parameter CSB durch Unterschreiten des Schwellenwertes, der bei der Verfahrenskombination Ozon und BAK zu erwarten ist, ist in der Kostenvergleichsrechnung nicht berücksichtigt. Neuerliche Planungskosten, die für die Umrüstung der bestehenden Sandfilter in Aktivkohlefilter in Lemgo entstehen würden, sind jedoch ebenso nicht in die Kostenvergleichsrechnung eingeflossen.

Unabhängig davon, wie sich die ALG Lemgo angesichts des Wunsches nach baldiger Realisierung der 4. Reinigungsstufe und der nunmehr weit fortgeschrittenen Planungen für die reine Ozonvariante entscheidet, sollen die Vorteile der Teilozonung in Kombination mit nachgeschalteter BAK-Filtration soll noch einmal zusammengefasst werden:

- Die Kombination von Ozon und BAK reduziert den Keimgehalt verglichen mit den Varianten GAK und Ozon am besten (Jekel und Müller, 2015a).
- Ressourcenschonung durch wesentlich längere Standzeit der Aktivkohlefilter gegenüber alleiniger Aktivkohlefiltration und deutlich geringerem Energieverbrauch gegenüber alleiniger Ozonbehandlung.
- Elimination von Rest-CSB, auch bis unter den Schwellenwert von 20 mg/L, dadurch Verminderung der zu zahlenden Abwasserabgabe bis hin zum Wegfall für den Parameter CSB. Dieser Aspekt tritt bei alleiniger Ozonbehandlung nicht auf.
- Die Elimination/Transformation erreicht ein breiteres Spektrum an Spurenstoffen, da die Wirkmechanismen des einen Verfahrens eine Reihe von Schwächen bei den Wirkmechanismen des anderen Verfahrens kompensiert.
- Ein Vergleich der im Rahmen dieses Projektes mit Teilozonung und BAK ($2 \text{ mg O}_3/\text{L}$, $Z_{\text{spez}} = 0,29 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$, EBCT 25 min), gewonnenen Ergebnisse mit ausschließlicher Vollozonung ($7,5 \text{ mg Ozon/L}$, $Z_{\text{spez}} = 1,12 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$) eines Vorgängerprojektes in Detmold (Meier et al., 2014) zeigt signifikante Unterschiede in der Eliminationsleistung. Bei den meisten Stoffen (Benzotriazol (nur BAK 1), Sulfamethoxazol (nur BAK 1), Bezafibrat, Clarithromycin, Naproxen, Oxazepam, Sotalol und Terbutryn) sind die mittleren Eliminationsleistungen bei der Kombination von Ozon und BAK ca. 10 % höher. Eine Ausnahme bilden lediglich die Stoffe

Phenazon und Amidotrizesäure. Nur bei der Amidotrizesäure ist die Eliminationsleistung bei Vollozonung deutlich besser als bei der Verfahrenskombination von Ozon + BAK infolge Desorption.

- Durch die gegenüber einer reinen Ozonung um den Faktor 2 oder 3 geringere Ozondosis ist die Bildung von Bromit zum kanzerogenen Bromat deutlich geringer. Die Gefahr des Erreichens des Trinkwassergrenzwertes von 10 µg/L existiert nicht.
- Die Aufenthaltszeit im BAK-Filter hat einen entscheidenderen Einfluss auf die Elimination der Mikroverunreinigungen als die Ozondosis. Wenn in Lemgo die beiden vorhandenen Filterzellen zu BAK-Filtern umgerüstet würden, betrüge die Leerbettkontaktzeit EBCT bei maximalem Zufluss 22 min und bei mittlerem Zufluss 34 min (vgl. Kapitel 5.2). Im Vergleich zur hier getesteten EBCT von 25 Minuten ergäbe sich somit eine höhere Leerbettkontaktzeit. Dies lässt den Schluss zu, dass mit einer Filterstandzeit von über 50.000 Bettvolumina ausgegangen werden kann.

7 Literaturverzeichnis

- 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.;
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
- 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
- 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
- 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
- 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
- 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

- Bitterwolf, S. 2016 Volltechnische Untersuchungen zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser mittels Ozon und granulierter Aktivkohle auf der ARA Furt, Bülach (CH).
Master Thesis an der eawag
- 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.;
Fleiner, J.;
McArdell, C.S.;
Reichler, R.;
Siegrist, H. 2017 Projekt ReTREAT – Untersuchungen zu Verfahren für die biologische Nachbehandlung nach Ozonung. AQUA & GAS, No 5, S. 54-63
- Böhler, M.;
Wittmer, A.;
Heisele, A.;
Wohlhauser, A.;
Salhi, L.;
von Gunten, U.;
McArdell, 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
- 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
- Brandenburg, H;
Hartenberger, M. 2018 Umbau einer Kölner BIOFOR®-Filtrationsanlage zur 4. Reinigungsstufe. Vortrag und Kurzfassung zur KOM-M.NRW-Veranstaltung „Arzneimittel und Mikroschadstoffe in Gewässern“ am 19. Juni 2018, Düsseldorf. https://www.masterplan-wasser.nrw.de/fileadmin/user_upload/Aktuell/Veranstaltungsdokumentation/Fachtagung_Arzneim_18_Juni_2018/PDF/Brandenburg.pdf
- DIN 38406-E5 1983 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E 5), Beuth Verlag, Berlin
- DIN 38407-35 2010 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 35: Bestimmung ausgewählter Phenoxyalkancarbonsäuren und weiterer acider Pflanzenschutzmittelwirkstoffe – Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS), Beuth Verlag, Berlin
- DIN 38409-H2-2 1987 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes (H 2), Beuth Verlag, Berlin

- | | | |
|--|-------|--|
| DIN 38409-H41 | 1980 | Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/l (H 41), Beuth Verlag, Berlin |
| DIN EN 1484 | 1997 | Wasseranalytik - Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC); Deutsche Fassung EN 1484-1997, Beuth Verlag, Berlin |
| DIN EN 25663 | 1993 | Wasserbeschaffenheit; Bestimmung des Kjeldahl-Stickstoffs; Verfahren nach Aufschluß mit Selen (ISO 5663:1984); Deutsche Fassung EN 25663:1993, Beuth Verlag, Berlin |
| DIN EN 26777 | 1993 | Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von Nitrit; Spektrometrisches Verfahren (ISO 6777:1984); Deutsche Fassung EN 26777:1993, Beuth Verlag, Berlin |
| DIN EN ISO 10304-1 | 2009 | Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie - Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat (ISO 10304-1:2007); Deutsche Fassung EN ISO 10304-1:2009, Beuth Verlag, Berlin |
| Eurofins Umwelt West GmbH | 2015 | Angebot zur Durchführung von Abwassertechnischen Untersuchungen, Eurofins Umwelt West GmbH, Wesseling |
| 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 |
| 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 |
| Hydro-Ingenieure | 2012a | Zentralkläranlage Detmold, Einsatz von Aktivkohle / Alternative Verfahrenstechniken. Machbarkeitsstudie, Hydro-Ingenieure Planungsgesellschaft für Siedlungswasserwirtschaft mbH, Düsseldorf, im Auftrag der Stadt Detmold |
| Hydro-Ingenieure | 2012b | Spurenstoffelimination in der Zentralkläranlage Lemgo – Einsatz von Aktivkohle oder Ozon. Machbarkeitsstudie, Hydro-Ingenieure Planungsgesellschaft für Siedlungswasserwirtschaft mbH, Düsseldorf, im Auftrag der Stadt Lemgo |

- 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,
http://schussenaktivplus.de/sites/default/files/Jedele_SAP_technologien_150422_SAP.pdf
- 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.;
Ruhl, A. S. 2016 Anthropogene Spurenstoffe und Krankheitserreger im urbanen Wasserkreislauf – Bewertung, Barrieren und Risikokommunikation (ASKURIS). Universitätsverlag der TU Berlin, gefördert vom BMBF, Förderkennzeichen 02WRS1278, im Internet unter:
https://www.researchgate.net/profile/Alexander_Eckhardt2/publication/306354037_Anthropogene_Spurenstoffe_und_Krankheitserreger_im_urbanen_Wasserkreislauf_Bewertung_Barrieren_und_Risikokommunikation_ASKURIS/links/57bc2f5608ae51eef1f6161c/Anthropogene-Spurenstoffe-und-Krankheitserreger-im-urbanen-Wasserkreislauf-Bewertung-Barrieren-und-Risikokommunikation-ASKURIS.pdf
- Jin, Pengkang; Jin, Xin;
Wang, Xianbao, Feng,
Yongning: C.
Xiaochang, 2013 Biological Activated Carbon Treatment Process for Advanced Water and Wastewater Treatment. In: Biomass Now-Cultivation and Utilization, S. 153-191
- 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
- Knopp, G.; Cornel, P. 2015 Charakterisierung, Kommunikation und Minimierung von Risiken durch neue Schadstoffe und Krankheitserreger im Wasserkreislauf – Teilprojekt 4. Schlussbericht des BMBF-Forschungsvorhabens, Förderkennzeichen 02WRS1275D,
<https://doi.org/10.2314/GBV:864400748>
- Knopp, G.;
Prasse, C.;
Ternes, T.A.;
Cornel, P. 2016 Elimination of micropollutants and transformation products from a wastewater treatment plant effluent through pilot scale ozonation followed by various activated carbon and biological filters. Water Res. 2016 Sep 1;100:580-592

- KOM-M.NRW 2016 Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination. Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW, 2. Überarbeitete Auflage, Stand 01.09.2016
- Kreuzinger, N.; Haslinger, J.; Kornfried, L.; Schaar, H.; Saracevic, E.; Winkelbauer, A. 2015 k Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer mit Ozon sowie Aktivkohle für die Entfernung organischer Spurenstoffe. KOMOZAK Endbericht. Hrsg. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien
- Krampe, L. 2015 Adsorptionsverhalten unterschiedlicher Aktivkohlen in Bezug auf ausgewählte organische Spurenstoffe bei der weitergehenden Abwasserreinigung. Bachelor-Thesis Hochschule Düsseldorf, Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
- Levine, B. B.; Madireddi, K.; Lazarova, V.; Stenstrom, M. K.; Suffet I. H. 2000 Treatment of trace organic compounds by ozone-biological activated carbon for wastewater reuse: The lake arrowhead pilot plant. Water Environ. Res. 72, 388-396
- LUBW 2014 Spurenstoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg. LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg. Karlsruhe
- McArdell, C.A.; Bitterwolf, S.; Böhler, M.; Bourgin, M.; Fleiner, J.; Joss, A.; Siegrist, H.; Balsiger, Ch.; Holliger, U.; Jäggi, O.; Rensch, D.; Baggenstos, M.; Gehringer, A. 2017 Elimination of micropollutants with granular activated carbon filtration and ozone/GAC in full scale wastewater treatment. Micropol and Ecohazard Conference Vienna, 17-20.09.2017
- 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
- Meier, J. F.; Austermann-Haun, U.; Kuhlmann, S.; Alt, K. 2014 Pilotprojekt zur Mikroschadstoffelimination mittels Ozonung auf der Kläranlage Detmold. Gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MULNV)
- micropoll 2018 Projekte mit granulierter Aktivkohle. <https://www.micropoll.ch/anlagen-projekte/gak/>, Zugriff am 09.08.2018
- 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
- Nielsen, U.; Jørgensen, P.E.; Klausen, M.M.; Hauerberg, C.H.; Søholm, J.; Türk, J. 2015 Full scale treatment of hospital wastewater at a large university hospital in Denmark consisting of MBR, GAC and ozone. 9th IWA Specialist Conference on Assessment and Control of Micropollutants and Hazardous Substances in Water, Singapur, 22.-25.11.2015
- Pipe-Martin, Ch.; Reungoat, J.; Keller, J. 2010 Dissolved Organic Carbon Remofal by Biological Treatment, Research Report 76. Adelaide: WQRA
- Poggenburg, W.; Sontheimer, H.; Engels, C.; Weissenhorn, J. 1979 Untersuchung zur Optimierung der Aktivkohleanwendung der Trinkwasseraufbereitung am Rhein unter besonderer Berücksichtigung der Regeneration nach thermischen Verfahren. In: Poggenburg, W.; Fokken, B.; Strack, B.; Sontheimer, H. (Hrsg.) Optimierung der Aktivkohleanwendung bei der Trinkwasseraufbereitung. Veröffentlichungen der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, Bd. 12.
- Rattier, M.; Reungoat, J.; Gernjak, W.; Joss, A.; Keller, J. 2012 Investigating the role of adsorption and biodegradation in the removal of organic micropollutants during biological activated carbon filtration of treated wastewater. IWA Publishing, Journal of Water Reuse and Desalination 02.3., p 127-139
- Reaume, M. J. 2012 Biofiltration Polishing of Ozone Treated Secondary Municipal Wastewater Treatment Plant Effluent. Electronic Theses and Siddertations. Paper 5375. Dissertation, University of Windsor, Kanada, <https://scholar.windsor.ca/etd/5375>
- 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
- Schaar, H.; Kreuzinger, N. 2017 4. Reinigungsstufe auf Kläranlagen zur weitergehenden Behandlung kommunaler Abwässer. Österr. Wasser- und Abfallw., 69, S. 340-345
- Sontheimer, H.; Heilker, E.; Jekel, R.M.; Nolte, H. 1978 The Muelheim process. J. AWWA 70(1978), Nr. 7, S. 393-396

- Sontheimer, H.; Frick, B. R.; Fettig, J.; Hörner, G.; Hubele, C.; Zimmer, G. 1985 Adsorptionsverhalten zur Wasserreinigung. Karlsruhe, DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe
- 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
- Strauß, J. 2017 Beurteilung der Leistungsfähigkeit und der großtechnischen Umsetzung der Verfahrenskombination Ozonung mit biologischer Filtration zur Elimination von Mikroverunreinigungen auf kommunalen Kläranlagen. Masterarbeit an der Bauhausuniversität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen, Weiterbildendes Studium – Wasser und Umwelt
- Ternes, T.A.; Joss, A. 2006 Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances - The challenge of micropollutants in urban water management. IWA publishing, London, ISBN 9781843390930
- Triebskorn, R. (Hrsg.) et al. 2017 Weitergehende Abwasserreinigung. Ein wirksames und bezahlbares Instrument zur Verminderung von Spurenstoffen und Keimen im Wasserkreislauf. Gemeinsamer Schlussbericht der vom Bundesministerium für Bildung und Forschung sowie vom Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg geförderten Projekte SchussenAktiv, SchussenAktivplus und SchussenAktivplus+, Vorhaben BMBF 02WRS1281, UM-BW 306/2010 und UM-BW 371/214 <http://schussenaktivplus.de/>; ISBN 978-3-946552-10-9
- UVEK 2016 Verordnung des Departments für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK) zur Überprüfung des Reinigungseffekts von Massnahmen zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei Abwasserreinigungsanlagen vom 3. November 2016. www.uvek.admin.ch
- 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
- VSA 2018 Verfahrenstechnik Ozon. Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute, <https://www.micropoll.ch/de/anlagen-projekte/ozon/>, Zugriff am 07.08.2018
- Wunderlin, P.; Joss, A.; Fleiner, J. 2017 Elimination von Spurenstoffen durch granulierten Aktivkohle (GAK) Filtration: Grosstechnische Untersuchungen auf der ARA Bülach-Furt, Zwischenbericht, Kurzfassung, https://www.micropoll.ch/fileadmin/user_upload/Redaktion/Dokumente/01_Berichte/02_Technische_Verfahren/03_Aktivkohle/GAK_Bu%CC%88lach_Zwischenbericht_27032017_Final.pdf
- Zhu, I. X.; Wang, J.; Wieland, A. 2015 Ozone-Enhanced Biologically Active Filtration for Wastewater Reuse. In: Journal-American Water Works Association, 107 (12), E685-E692

8 Anhang

8.1 Messwerte der Zu- und Ablaufkonzentrationen des Berichtszeitraumes (Versuchsphase 2) nach Probenahmetagen

Tabelle 31: Messergebnisse Probenahmetag 11 (21.06.2017)

Parameter	Ein- heit	Zulauf Gesamt	Ablauf GAK	Ablauf Ozonung	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2
AFS	mg/L	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
NO ₃ -N	mg/L	7,5	6,6	6,8	8,6	7,9
NO ₂ -N	mg/L	0,05	< 0,03	0,14	< 0,03	< 0,03
NH ₄ -N	mg/L	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4
TN _b	mg/L	11	9	10	10	10
DOC	mg/L	6,0	5,5	6,1	3,4	4,5
TOC	mg/L	6,9	6,2	7,0	3,7	4,8
CSB	mg/L	23	23	23	< 15	20
Amidotrizoesäure	µg/L	12	15	10	17	14
Atenolol	µg/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzotriazol	µg/L	4,20	1,70	2,80	0,19	0,96
Bezafibrat	µg/L	0,15	0,07	0,09	< 0,05	< 0,05
Bisoprolol	µg/L	0,44	0,09	0,24	< 0,05	< 0,05
Carbamazepin	µg/L	0,98	0,33	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Clarithromycin	µg/L	0,18	0,08	0,08	< 0,05	< 0,05
Diclofenac	µg/L	6,80	7,30	< 0,05	< 0,05	0,10
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	0,41	< 0,05	0,09	0,52
Iopromid	µg/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Isoproturon	µg/L	0,07	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Metoprolol	µg/L	3,90	1,10	2,30	0,89	0,49
Naproxen	µg/L	0,61	0,54	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Oxazepam	µg/L	0,22	0,10	0,14	< 0,05	< 0,05
Phenazon	µg/L	0,26	0,19	< 0,05	< 0,05	0,06
Sotalol	µg/L	0,20	0,09	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sulfamethoxazol	µg/L	0,31	0,65	0,09	< 0,05	0,07
Terbutryn	µg/L	0,20	0,06	0,12	< 0,05	< 0,05

Tabelle 32: Messergebnisse Probenahmetag 12 (27.07.2017)

Parameter	Einheit	Zulauf Gesamt	Ablauf GAK	Ablauf Ozonung	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2
AFS	mg/L	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
NO ₃ -N	mg/L	2,9	2,3	3,8	3,2	3,4
NO ₂ -N	mg/L	0,24	0,09	0,15	0,06	0,04
NH ₄ -N	mg/L	0,7	0,8	< 0,4	< 0,4	< 0,4
TN _b	mg/L	4	3	4	4	4
DOC	mg/L	5,0	4,7	4,5	3,2	4
TOC	mg/L	5,1	4,7	4,9	3,2	4,2
CSB	mg/L	< 15	< 15	< 15	< 15	< 15
Amidotrizoesäure	µg/L	8,40	9,60	8,60	11,00	8,90
Atenolol	µg/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzotriazol	µg/L	2,50	1,50	1,20	0,14	0,92
Bezafibrat	µg/L	0,08	0,06	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Bisoprolol	µg/L	0,16	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Carbamazepin	µg/L	0,40	0,27	< 0,05	< 0,05	0,06
Clarithromycin	µg/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Diclofenac	µg/L	1,00	0,90	< 0,05	< 0,05	0,15
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	0,51	0,62	0,36	0,11	0,46
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	1,20	0,71	0,55	< 0,05	< 0,05
Naproxen	µg/L	0,18	0,11	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Oxazepam	µg/L	0,08	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Phenazon	µg/L	0,09	0,09	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sotalol	µg/L	0,07	0,06	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sulfamethoxazol	µg/L	0,24	0,54	< 0,05	< 0,05	0,12
Terbutryn	µg/L	0,09	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Tabelle 33: Messergebnisse Probenahmetag 13 (30.08.2017)

Parameter	Einheit	Zulauf Gesamt	Ablauf GAK*	Ablauf Ozonung	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2
AFS	mg/L	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
NO ₃ -N	mg/L	6,8	6,8	7,5	8,6	8,6
NO ₂ -N	mg/L	0,06	0,05	0,48	0,05	< 0,03
NH ₄ -N	mg/L	1,5	1,6	0,8	< 0,4	< 0,4
TN _b	mg/L	9	9	9	10	9
DOC	mg/L	6,4	1,5	8,5	3,6	7,0
TOC	mg/L	6,7	1,7	7,9	3,9	6,8
CSB	mg/L	< 15	< 15	< 15	< 15	< 15
Amidotrizoesäure	µg/L	14,00	< 0,05	14,00	19,00	16,00
Atenolol	µg/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzotriazol	µg/L	5,70	< 0,05	3,70	0,24	1,30
Bezafibrat	µg/L	0,09	< 0,05	0,05	< 0,05	< 0,05
Bisoprolol	µg/L	0,28	< 0,05	0,12	< 0,05	< 0,05
Carbamazepin	µg/L	0,88	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,05
Clarithromycin	µg/L	0,15	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Diclofenac	µg/L	3,00	< 0,05	0,11	< 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	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,25
Iopromid	µg/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Isoproturon	µg/L	0,09	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Metoprolol	µg/L	12,00	< 0,05	3,40	0,07	0,42
Naproxen	µg/L	0,36	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Oxazepam	µg/L	0,18	< 0,05	0,11	< 0,05	< 0,05
Phenazon	µg/L	0,20	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sotalol	µg/L	0,16	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sulfamethoxazol	µg/L	0,34	< 0,05	0,06	< 0,05	0,10
Terbutryn	µg/L	0,11	< 0,05	0,08	< 0,05	< 0,05

* ab August 2017 neue Füllung des GAK 3

Tabelle 34: Messergebnisse Probenahmetag 14 (28.09.2017)

Parameter	Einheit	Zulauf Gesamt	Ablauf GAK	Ablauf Ozonung	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2
AFS	mg/L	< 2	< 2	2	< 2	< 2
NO ₃ -N	mg/L	6,3	6,3	6,8	7,2	7,9
NO ₂ -N	mg/L	0,15	0,12	0,46	< 0,03	< 0,03
NH ₄ -N	mg/L	1,5	1,6	0,6	< 0,4	< 0,4
TN _b	mg/L	9	9	10	11	10
DOC	mg/L	6,5	3,5	6,8	3,9	4,9
TOC	mg/L	6,5	3,3	6,5	3,7	5,2
CSB	mg/L	17	16	18	< 15	< 15
Amidotrizoesäure	µg/L	16,00	1,60	16,00	15,00	16,00
Atenolol	µg/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzotriazol	µg/L	5,40	< 0,05	5,10	0,15	1,10
Bezafibrat	µg/L	0,11	< 0,05	0,12	< 0,05	< 0,05
Bisoprolol	µg/L	0,25	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Carbamazepin	µg/L	0,72	< 0,05	0,69	< 0,05	0,07
Clarithromycin	µg/L	0,23	< 0,05	0,22	< 0,05	< 0,05
Diclofenac	µg/L	2,50	< 0,05	2,30	< 0,05	0,07
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	3,30	< 0,05	2,70	< 0,05	0,43
Naproxen	µg/L	0,25	< 0,05	0,24	< 0,05	< 0,05
Oxazepam	µg/L	0,21	< 0,05	0,20	< 0,05	< 0,05
Phenazon	µg/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,08
Sotalol	µg/L	0,21	< 0,05	0,21	< 0,05	< 0,05
Sulfamethoxazol	µg/L	0,39	< 0,05	0,35	< 0,05	0,26
Terbutryn	µg/L	0,09	< 0,05	0,08	< 0,05	< 0,05

Tabelle 35: Messergebnisse Probenahmetag 15 (26.10.2017)

Parameter	Einheit	Zulauf Gesamt	Ablauf GAK	Ablauf Ozonung	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2
AFS	mg/L	4	< 2	< 2	< 2	< 2
NO ₃ -N	mg/L	6,8	7,0	7,7	8,4	8,8
NO ₂ -N	mg/L	0,16	0,04	0,50	< 0,03	< 0,03
NH ₄ -N	mg/L	1,4	1,7	0,5	< 0,4	< 0,4
TN _b	mg/L	10	9	10	10	11
DOC	mg/L	5,0	3,0	4,9	3,1	4,0
TOC	mg/L	5,4	3,3	5,2	3,2	4,2
CSB	mg/L	17	< 15	18	< 15	< 15
Amidotrizesäure	µg/L	19,00	9,00	22	19,00	22
Atenolol	µg/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzotriazol	µg/L	5,40	< 0,05	5,60	0,30	1,70
Bezafibrat	µg/L	0,15	< 0,05	0,17	< 0,05	< 0,05
Bisoprolol	µg/L	0,19	< 0,05	0,20	< 0,05	< 0,05
Carbamazepin	µg/L	0,65	< 0,05	0,61	< 0,05	0,13
Clarithromycin	µg/L	0,18	< 0,05	0,16	< 0,05	< 0,05
Diclofenac	µg/L	1,70	< 0,05	1,40	< 0,05	0,05
Diuron	µg/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
lomeprol	µg/L	< 0,1	< 0,05	< 0,1	< 0,2	< 0,3
Iopamidol	µg/L	< 0,1	< 0,05	< 0,1	0,16	0,19
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	2,40	< 0,05	2,50	0,09	0,24
Naproxen	µg/L	0,20	< 0,05	0,19	< 0,05	< 0,05
Oxazepam	µg/L	0,17	< 0,05	0,17	< 0,05	< 0,05
Phenazon	µg/L	0,13	< 0,05	0,14	< 0,05	0,09
Sotalol	µg/L	0,11	< 0,05	0,11	< 0,05	< 0,05
Sulfamethoxazol	µg/L	0,34	< 0,05	0,27	< 0,05	0,24
Terbutryn	µg/L	0,06	< 0,05	0,06	< 0,05	< 0,05

Tabelle 36: Messergebnisse Probenahmetag 16 (30.11.2017)

Parameter	Einheit	Zulauf Gesamt	Ablauf GAK	Ablauf Ozonung	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2
AFS	mg/L	3	< 2	< 2	< 2	< 2
NO ₃ -N	mg/L	3,4	2,5	3,8	5,9	5,6
NO ₂ -N	mg/L	0,04	< 0,03	0,30	< 0,03	< 0,03
NH ₄ -N	mg/L	1,6	2,4	1,1	< 0,4	< 0,4
TN _b	mg/L	5,7	5,0	5,7	5,9	6,0
DOC	mg/L	5,2	4,1	4,8	3,2	4,2
TOC	mg/L	6,6	4,2	5,7	3,5	4,2
CSB	mg/L	< 15	< 15	16	< 15	< 15
Amidotrizoesäure	µg/L	16,0	7,7	10,0	10,0	10,0
Atenolol	µg/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzotriazol	µg/L	4,50	< 0,05	4,10	0,26	1,40
Bezafibrat	µg/L	0,26	< 0,05	0,31	< 0,05	0,08
Bisoprolol	µg/L	0,21	< 0,05	0,19	< 0,05	< 0,05
Carbamazepin	µg/L	0,42	< 0,05	0,39	< 0,05	0,15
Clarithromycin	µg/L	0,09	< 0,05	0,08	< 0,05	< 0,05
Diclofenac	µg/L	1,30	0,08	1,20	< 0,05	0,12
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	0,42	< 0,05	< 0,05	0,10	0,17
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	2,00	< 0,05	1,80	0,08	0,32
Naproxen	µg/L	0,27	< 0,05	0,25	< 0,05	< 0,05
Oxazepam	µg/L	0,10	< 0,05	0,09	< 0,05	< 0,05
Phenazon	µg/L	< 0,05	< 0,05	0,07	< 0,05	< 0,05
Sotalol	µg/L	0,07	< 0,05	0,07	< 0,05	< 0,05
Sulfamethoxazol	µg/L	0,23	< 0,05	0,2	0,051	0,24
Terbutryn	µg/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Tabelle 37: Messergebnisse Probenahmetag 17 (20.02.2018)

Parameter	Einheit	Zulauf Gesamt	Ablauf GAK	Ablauf Ozonung	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2
AFS	mg/L	3	< 2	2	< 2	< 2
NO ₃ -N	mg/L	7,0	7,2	7,9	9,3	9,3
NO ₂ -N	mg/L	0,06	0,05	0,25	< 0,03	< 0,03
NH ₄ -N	mg/L	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4
TN _b	mg/L	9,0	8,6	9,2	10,0	10,0
DOC	mg/L	6,3	4,9	6,4	4,1	5,6
TOC	mg/L	7,0	5,5	6,9	4,3	6,0
CSB	mg/L	23	32	21	< 15	30
Amidotrizesäure	µg/L	9,50	10,00	8,4	9,20	8,4
Atenolol	µg/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzotriazol	µg/L	4,00	0,08	3,00	0,31	1,20
Bezafibrat	µg/L	0,31	< 0,05	0,33	< 0,05	0,07
Bisoprolol	µg/L	0,37	< 0,05	0,27	< 0,05	< 0,05
Carbamazepin	µg/L	0,81	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,07
Clarithromycin	µg/L	0,39	0,15	0,23	< 0,05	< 0,05
Diclofenac	µg/L	1,70	0,16	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	7,20	0,67	4,60	0,13	0,64
Naproxen	µg/L	0,25	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Oxazepam	µg/L	0,18	< 0,05	0,16	< 0,05	0,05
Phenazon	µg/L	0,13	< 0,05	0,06	< 0,05	< 0,05
Sotalol	µg/L	0,17	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sulfamethoxazol	µg/L	0,21	0,069	0,16	< 0,05	0,079
Terbutryn	µg/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Tabelle 38: Messergebnisse Probenahmetag 18 (20.03.2018)

Parameter	Einheit	Zulauf Gesamt	Ablauf GAK	Ablauf Ozonung	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2
AFS	mg/L	3	2	3	< 2	< 2
NO ₃ -N	mg/L	12,0	12,0	13,0	15,0	15,0
NO ₂ -N	mg/L	0,12	0,09	0,30	< 0,03	< 0,03
NH ₄ -N	mg/L	2	1,9	< 0,4	< 0,4	< 0,4
TN _b	mg/L	14	13	14	14	14
DOC	mg/L	6,6	5,4	6,7	4,2	5,5
TOC	mg/L	6,5	5,4	6,4	4,0	4,9
CSB	mg/L	21	19	24	< 15	24
Amidotrizesäure	µg/L	11	11	11	13	12
Atenolol	µg/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzotriazol	µg/L	4,40	< 0,05	3,80	0,37	1,20
Bezafibrat	µg/L	0,42	0,07	0,25	< 0,05	0,06
Bisoprolol	µg/L	0,70	< 0,05	0,48	< 0,05	0,07
Carbamazepin	µg/L	0,85	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,06
Clarithromycin	µg/L	0,98	0,49	0,56	< 0,05	0,06
Diclofenac	µg/L	2,10	0,31	0,06	< 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	0,13	0,17
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	7,70	0,13	5,20	0,26	0,88
Naproxen	µg/L	0,28	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Oxazepam	µg/L	0,21	< 0,05	0,14	< 0,05	< 0,05
Phenazon	µg/L	0,15	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,05
Sotalol	µg/L	0,09	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sulfamethoxazol	µg/L	0,24	0,078	0,18	< 0,05	0,065
Terbutryn	µg/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Tabelle 39: Messergebnisse Probenahmetag 19 (03.05.2018)

Parameter	Einheit	Zulauf Gesamt	Ablauf GAK	Ablauf Ozonung	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2
AFS	mg/L	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
NO ₃ -N	mg/L	11,0	11,0	13,0	14,0	14,0
NO ₂ -N	mg/L	0,28	0,23	0,41	< 0,03	< 0,03
NH ₄ -N	mg/L	1,4	1,2	0,4	< 0,4	< 0,4
TN _b	mg/L	15	15	16	16	16
DOC	mg/L	6,8	5,5	6,6	4,3	5,3
TOC	mg/L	7,3	5,8	6,9	4,5	5,4
CSB	mg/L	< 15	16	< 15	< 15	< 15
Amidotrizoesäure	µg/L	9,8	10,0	9,6	12,0	11,0
Atenolol	µg/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzotriazol	µg/L	2,70	0,28	1,90	0,27	0,92
Bezafibrat	µg/L	0,19	< 0,05	0,18	< 0,05	< 0,05
Bisoprolol	µg/L	0,26	< 0,05	0,26	< 0,05	< 0,05
Carbamazepin	µg/L	1,30	0,10	0,15	< 0,05	0,10
Clarithromycin	µg/L	0,06	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Diclofenac	µg/L	2,50	0,40	0,15	< 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	6,00	0,30	4,30	0,25	1,10
Naproxen	µg/L	0,31	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Oxazepam	µg/L	0,15	< 0,05	0,14	< 0,05	< 0,05
Phenazon	µg/L	0,25	< 0,05	0,11	< 0,05	0,07
Sotalol	µg/L	0,12	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sulfamethoxazol	µg/L	0,18	0,12	0,16	< 0,05	0,075
Terbutryn	µg/L	0,08	< 0,05	0,07	< 0,05	< 0,05

8.2 Messwerte des Versuchsphasen 1 und 2 geordnet nach Art der Mikroverunreinigungen

Parameter	Einheit	BG	Zulauf Gesamt	Ablauf Ozon (Zulauf BAK 1 & 2)	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2	Ablauf GAK 3.1 (Referenz)	Ablauf GAK 3.2 (Referenz)
Amidotrizoesäure								
27.04.2016	µg/L	0,05	11,5	12,6	< 0,05	2,6	1,60	
15.06.2016	µg/L	0,05	12,1	11,3	0,27	9,8	4,80	
03.08.2016	µg/L	0,05	12	13	1,9	13	6,70	
25.08.2016	µg/L	0,05	23	23	4,1	25	17,00	
21.09.2016	µg/L	0,05	24	28	11	30	25,00	
25.10.2016	µg/L	0,05	9	9	9	14	13,00	
29.11.2016	µg/L	0,05	22	21	14	20	20,00	
11.01.2017	µg/L	0,05	11	12	13	12	13,00	
22.02.2017	µg/L	0,05	15	15	3	17	17,00	
21.06.2017	µg/L	0,05	12	10	17	14	15,00	
27.07.2017	µg/L	0,05	8,4	8,6	11	8,9	9,60	
30.08.2017	µg/L	0,05	14	14	19	16		< 0,05
28.09.2017	µg/L	0,05	16	16	15	16		1,60
26.10.2017	µg/L	0,05	19	22	19	22		9,00
30.11.2017	µg/L	0,05	16	10	10	10		7,70
20.02.2018	µg/L	0,05	9,5	8,4	9,2	8,4		10,00
20.03.2018	µg/L	0,05	11	11	13	12		11,00
03.05.2018	µg/L	0,05	9,8	9,6	12	11		10,00
Benzotriazol								
27.04.2016	µg/L	0,05	3,9	3,8	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
15.06.2016	µg/L	0,05	3	2,1	< 0,05	0,084	< 0,05	
03.08.2016	µg/L	0,05	2	1,5	< 0,05	0,077	< 0,05	
25.08.2016	µg/L	0,05	2,8	1,8	< 0,05	0,22	0,11	
21.09.2016	µg/L	0,05	3,8	2,9	< 0,05	0,19	0,20	
25.10.2016	µg/L	0,05	4,2	3,2	< 0,05	0,2	0,24	
29.11.2016	µg/L	0,05	4,6	3,6	< 0,05	0,29	0,43	
11.01.2017	µg/L	0,05	4,3	3,7	0,16	0,49	0,97	
22.02.2017	µg/L	0,05	5,5	4,3	0,18	0,98	1,60	
21.06.2017	µg/L	0,05	4,2	2,8	0,19	0,96	1,70	
27.07.2017	µg/L	0,05	2,5	1,2	0,14	0,92	1,50	
30.08.2017	µg/L	0,05	5,7	3,7	0,24	1,3		< 0,05
28.09.2017	µg/L	0,05	5,4	5,1	0,15	1,1		< 0,05
26.10.2017	µg/L	0,05	5,4	5,6	0,3	1,7		< 0,05
30.11.2017	µg/L	0,05	4,5	4,1	0,26	1,4		< 0,05
20.02.2018	µg/L	0,05	4	3	0,31	1,2		0,08
20.03.2018	µg/L	0,05	4,4	3,8	0,37	1,2		< 0,05
03.05.2018	µg/L	0,05	2,7	1,9	0,27	0,92		0,28

Parameter	Einheit	BG	Zulauf Gesamt	Ablauf Ozon (Zulauf BAK 1 & 2)	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2	Ablauf GAK 3.1 (Referenz)	Ablauf GAK 3.2 (Referenz)
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	0,9	0,15	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
25.08.2016	µg/L	0,05	1,4	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
21.09.2016	µg/L	0,05	1,3	< 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	0,091	< 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	0,075	< 0,05	0,055	0,35	
21.06.2017	µg/L	0,05	0,98	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,33	
27.07.2017	µg/L	0,05	0,4	< 0,05	< 0,05	0,057	0,27	
30.08.2017	µg/L	0,05	0,88	< 0,05	< 0,05	0,05		< 0,05
28.09.2017	µg/L	0,05	0,72	0,69	< 0,05	0,07		< 0,05
26.10.2017	µg/L	0,05	0,65	0,61	< 0,05	0,13		< 0,05
30.11.2017	µg/L	0,05	0,42	0,39	< 0,05	0,15		< 0,05
20.02.2018	µg/L	0,05	0,81	< 0,05	< 0,05	0,07		< 0,05
20.03.2018	µg/L	0,05	0,85	< 0,05	< 0,05	0,064		< 0,05
03.05.2018	µg/L	0,05	1,3	0,15	< 0,05	0,1		0,10
Diclofenac								
27.04.2016	µg/L	0,05	4,4	2,1	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
15.06.2016	µg/L	0,05	3,5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
03.08.2016	µg/L	0,05	3	0,19	< 0,05	< 0,05	0,22	
25.08.2016	µg/L	0,05	3,2	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,21	
21.09.2016	µg/L	0,05	3,4	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,44	
25.10.2016	µg/L	0,05	4	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,90	
29.11.2016	µg/L	0,05	3,2	< 0,05	< 0,05	< 0,05	1,00	
11.01.2017	µg/L	0,05	3,2	< 0,05	< 0,05	< 0,05	1,30	
22.02.2017	µg/L	0,05	3,7	0,15	< 0,05	0,06	1,70	
21.06.2017	µg/L	0,05	6,8	< 0,05	< 0,05	0,1	7,30	
27.07.2017	µg/L	0,05	1	< 0,05	< 0,05	0,15	0,90	
30.08.2017	µg/L	0,05	3	0,11	< 0,05	< 0,05		< 0,05
28.09.2017	µg/L	0,05	2,5	2,3	< 0,05	0,07		< 0,05
26.10.2017	µg/L	0,05	1,7	1,4	< 0,05	< 0,05		< 0,05
30.11.2017	µg/L	0,05	1,3	1,2	< 0,05	0,12		0,08
20.02.2018	µg/L	0,05	1,7	0,051	< 0,05	< 0,05		0,16
20.03.2018	µg/L	0,05	2,1	0,06	< 0,05	< 0,05		0,31
03.05.2018	µg/L	0,05	2,5	0,15	< 0,05	< 0,05		0,40

Parameter	Einheit	BG	Zulauf Gesamt	Ablauf Ozon (Zulauf BAK 1 & 2)	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2	Ablauf GAK 3.1 (Referenz)	Ablauf GAK 3.2 (Referenz)
Metoprolol								
27.04.2016	µg/L	0,05	4,7	4,3	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
15.06.2016	µg/L	0,05	2,9	1,9	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
03.08.2016	µg/L	0,05	3,4	2,2	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
25.08.2016	µg/L	0,05	6,2	2,4	0,053	0,1	< 0,05	
21.09.2016	µg/L	0,05	12	4,9	< 0,05	0,089	0,20	
25.10.2016	µg/L	0,05	4	3,4	< 0,05	0,091	0,16	
29.11.2016	µg/L	0,05	6,2	4,2	< 0,05	0,17	0,36	
11.01.2017	µg/L	0,05	7,6	5,2	0,19	0,59	1,70	
22.02.2017	µg/L	0,05	8,3	6,3	< 0,05	1,1	2,40	
21.06.2017	µg/L	0,05	3,9	2,3	0,89	0,49	1,10	
27.07.2017	µg/l	0,05	1,2	0,55	0,05	0,05	0,71	
30.08.2017	µg/L	0,05	12	3,4	0,067	0,42		< 0,05
28.09.2017	µg/L	0,05	3,3	2,7	0,05	0,43		< 0,05
26.10.2017	µg/L	0,05	2,4	2,5	0,092	0,24		< 0,05
30.11.2017	µg/L	0,05	2	1,8	0,077	0,32		< 0,05
20.02.2018	µg/L	0,05	7,2	4,6	0,13	0,64		0,67
20.03.2018	µg/L	0,05	7,7	5,2	0,26	0,88		0,13
03.05.2018	µg/L	0,05	6	4,3	0,25	1,1		0,30
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	0,066	< 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	0,4	0,15	< 0,05	< 0,05	0,15	
25.10.2016	µg/L	0,05	0,4	0,1	< 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	0,2	0,15	< 0,05	0,06	0,33	
22.02.2017	µg/L	0,05	0,19	0,22	< 0,05	0,11	0,40	
21.06.2017	µg/L	0,05	0,31	0,093	< 0,05	0,07	0,65	
27.07.2017	µg/L	0,05	0,24	< 0,05	< 0,05	0,12	0,54	
30.08.2017	µg/L	0,05	0,34	0,058	< 0,05	0,10		< 0,05
28.09.2017	µg/L	0,05	0,39	0,35	< 0,05	0,26		< 0,05
26.10.2017	µg/L	0,05	0,34	0,27	< 0,05	0,24		< 0,05
30.11.2017	µg/L	0,05	0,23	0,2	0,051	0,24		< 0,05
20.02.2018	µg/L	0,05	0,21	0,16	< 0,05	0,08		< 0,05
20.03.2018	µg/L	0,05	0,24	0,18	< 0,05	0,07		< 0,05
03.05.2018	µg/L	0,05	0,18	0,16	< 0,05	0,06		< 0,05

Parameter	Einheit	BG	Zulauf Gesamt	Ablauf Ozon (Zulauf BAK 1 & 2)	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2	Ablauf GAK 3.1 (Referenz)	Ablauf GAK 3.2 (Referenz)
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	0,089	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
03.08.2016	µg/L	0,05	0,16	0,1	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
25.08.2016	µg/L	0,05	0,18	0,1	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
21.09.2016	µg/L	0,05	0,18	0,1	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
25.10.2016	µg/L	0,05	0,4	0,27	< 0,05	< 0,05	0,09	
29.11.2016	µg/L	0,05	0,1	0,1	< 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	0,098	0,29	
21.06.2017	µg/L	0,05	0,15	0,088	< 0,05	< 0,05	0,07	
27.07.2017	µg/L	0,05	0,076	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,06	
30.08.2017	µg/L	0,05	0,085	0,053	< 0,05	< 0,05		< 0,05
28.09.2017	µg/L	0,05	0,11	0,12	< 0,05	< 0,05		< 0,05
26.10.2017	µg/L	0,05	0,15	0,17	< 0,05	< 0,05		< 0,05
30.11.2017	µg/L	0,05	0,26	0,31	< 0,05	0,083		< 0,05
20.02.2018	µg/L	0,05	0,31	0,33	< 0,05	0,073		< 0,05
20.03.2018	µg/L	0,05	0,42	0,25	< 0,05	0,058		0,07
03.05.2018	µg/L	0,05	0,19	0,18	< 0,05	< 0,05		< 0,05
Bisoprolol								
27.04.2016	µg/L	0,05	0,37	0,32	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
15.06.2016	µg/L	0,05	0,2	0,13	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
03.08.2016	µg/L	0,05	0,32	0,18	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
25.08.2016	µg/L	0,05	0,34	0,2	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
21.09.2016	µg/L	0,05	0,39	0,27	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
25.10.2016	µg/L	0,05	0,31	0,2	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
29.11.2016	µg/L	0,05	0,29	0,21	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
11.01.2017	µg/L	0,05	0,64	0,46	< 0,05	< 0,05	0,13	
22.02.2017	µg/L	0,05	0,62	0,4	< 0,05	< 0,05	0,17	
21.06.2017	µg/L	0,05	0,44	0,24	< 0,05	< 0,05	0,09	
27.07.2017	µg/L	0,05	0,16	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
30.08.2017	µg/L	0,05	0,28	0,12	< 0,05	< 0,05		< 0,05
28.09.2017	µg/L	0,05	0,25	< 0,05	< 0,05	< 0,05		< 0,05
26.10.2017	µg/L	0,05	0,19	0,2	< 0,05	< 0,05		< 0,05
30.11.2017	µg/L	0,05	0,21	0,19	< 0,05	< 0,05		< 0,05
20.02.2018	µg/L	0,05	0,37	0,27	< 0,05	< 0,05		< 0,05
20.03.2018	µg/L	0,05	0,7	0,48	< 0,05	0,067		< 0,05
03.05.2018	µg/L	0,05	0,26	0,26	< 0,05	< 0,05		< 0,05

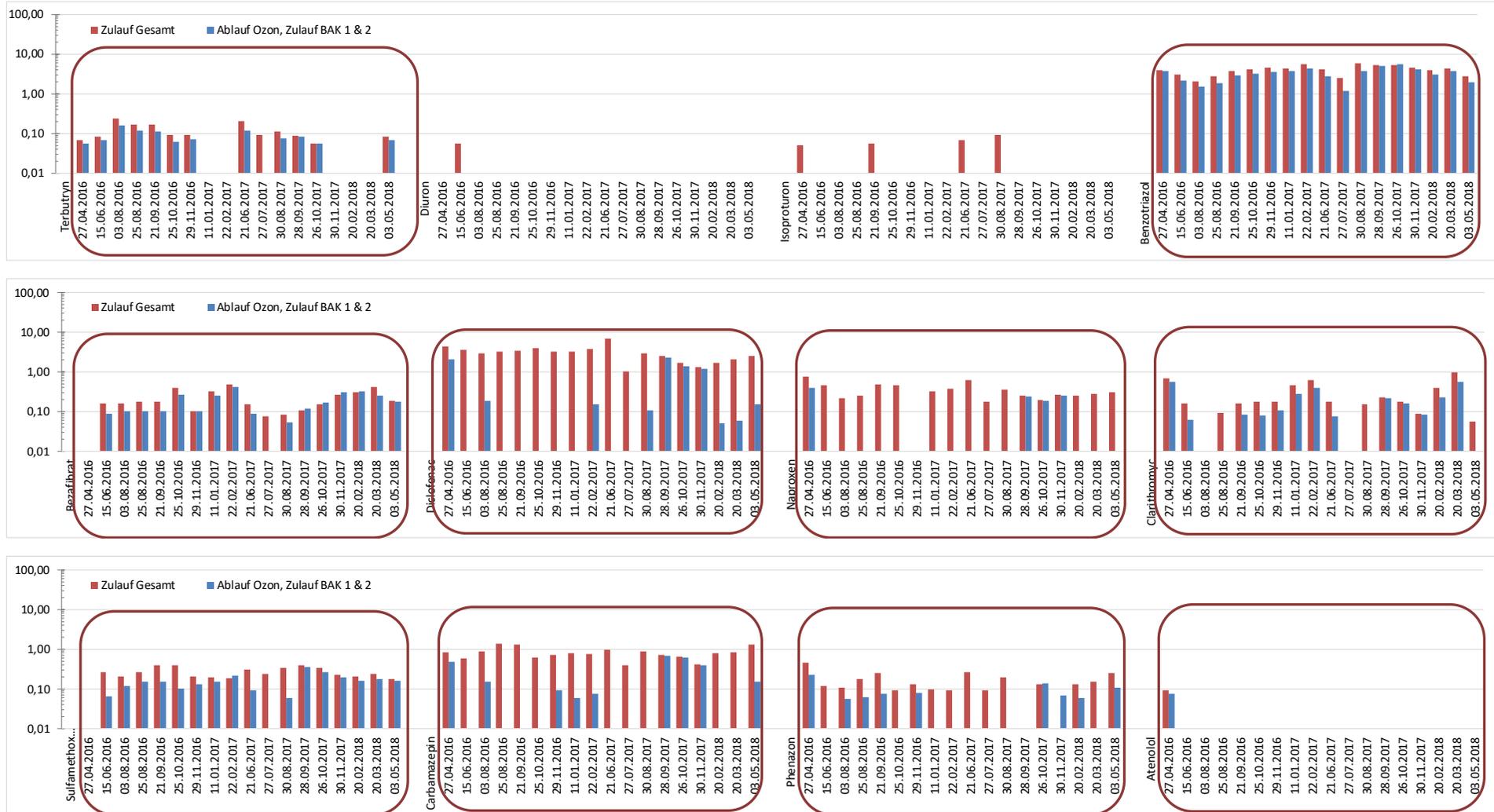
Parameter	Einheit	BG	Zulauf Gesamt	Ablauf Ozon (Zulauf BAK 1 & 2)	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2	Ablauf GAK 3.1 (Referenz)	Ablauf GAK 3.2 (Referenz)
Clarithromycin								
27.04.2016	µg/L	0,05	0,69	0,57	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
15.06.2016	µg/L	0,05	0,16	0,062	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
03.08.2016	µg/L	0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
25.08.2016	µg/L	0,05	0,092	0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
21.09.2016	µg/L	0,05	0,16	0,083	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
25.10.2016	µg/L	0,05	0,18	0,079	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
29.11.2016	µg/L	0,05	0,18	0,11	< 0,05	< 0,05	0,18	
11.01.2017	µg/L	0,05	0,46	0,28	< 0,05	< 0,05	0,20	
22.02.2017	µg/L	0,05	0,61	0,4	< 0,05	< 0,05	0,23	
21.06.2017	µg/L	0,05	0,18	0,077	< 0,05	< 0,05	0,08	
27.07.2017	µg/L	0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
30.08.2017	µg/L	0,05	0,15	< 0,05	< 0,05	< 0,05		< 0,05
28.09.2017	µg/L	0,05	0,23	0,22	< 0,05	< 0,05		< 0,05
26.10.2017	µg/L	0,05	0,18	0,16	< 0,05	< 0,05		< 0,05
30.11.2017	µg/L	0,05	0,086	0,082	< 0,05	< 0,05		< 0,05
20.02.2018	µg/L	0,05	0,39	0,23	< 0,05	< 0,05		0,15
20.03.2018	µg/L	0,05	0,98	0,56	< 0,05	0,062		0,49
03.05.2018	µg/L	0,05	0,056	< 0,05	< 0,05	< 0,05		< 0,05
Naproxen								
27.04.2016	µg/L	0,05	0,77	0,39	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
15.06.2016	µg/L	0,05	0,46	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
03.08.2016	µg/L	0,05	0,22	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
25.08.2016	µg/L	0,05	0,25	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
21.09.2016	µg/L	0,05	0,49	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,07	
25.10.2016	µg/L	0,05	0,45	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,09	
29.11.2016	µg/L	0,05	0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
11.01.2017	µg/L	0,05	0,32	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,12	
22.02.2017	µg/L	0,05	0,37	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,11	
21.06.2017	µg/L	0,05	0,61	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,54	
27.07.2017	µg/L	0,05	0,18	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,11	
30.08.2017	µg/L	0,05	0,36	< 0,05	< 0,05	< 0,05		< 0,05
28.09.2017	µg/L	0,05	0,25	0,24	< 0,05	< 0,05		< 0,05
26.10.2017	µg/L	0,05	0,2	0,19	< 0,05	< 0,05		< 0,05
30.11.2017	µg/L	0,05	0,27	0,25	< 0,05	< 0,05		< 0,05
20.02.2018	µg/L	0,05	0,25	< 0,05	< 0,05	< 0,05		< 0,05
20.03.2018	µg/L	0,05	0,28	< 0,05	< 0,05	< 0,05		< 0,05
03.05.2018	µg/L	0,05	0,31	< 0,05	< 0,05	< 0,05		< 0,05

Parameter	Einheit	BG	Zulauf Gesamt	Ablauf Ozon (Zulauf BAK 1 & 2)	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2	Ablauf GAK 3.1 (Referenz)	Ablauf GAK 3.2 (Referenz)
Oxazepam								
27.04.2016	µg/L	0,05	0,23	0,23	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
15.06.2016	µg/L	0,05	0,16	0,089	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
03.08.2016	µg/L	0,05	0,28	0,19	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
25.08.2016	µg/L	0,05	0,26	0,17	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
21.09.2016	µg/L	0,05	0,35	0,22	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
25.10.2016	µg/L	0,05	0,23	0,17	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
29.11.2016	µg/L	0,05	0,35	0,23	< 0,05	< 0,05	0,07	
11.01.2017	µg/L	0,05	0,26	0,21	< 0,05	< 0,05	0,11	
22.02.2017	µg/L	0,05	0,23	0,16	< 0,05	0,059	0,10	
21.06.2017	µg/L	0,05	0,22	0,14	< 0,05	< 0,05	0,10	
27.07.2017	µg/L	0,05	0,076	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
30.08.2017	µg/L	0,05	0,18	0,11	< 0,05	< 0,05		< 0,05
28.09.2017	µg/L	0,05	0,21	0,2	< 0,05	< 0,05		< 0,05
26.10.2017	µg/L	0,05	0,17	0,17	< 0,05	< 0,05		< 0,05
30.11.2017	µg/L	0,05	0,1	0,094	< 0,05	< 0,05		< 0,05
20.02.2018	µg/L	0,05	0,18	0,16	< 0,05	0,052		< 0,05
20.03.2018	µg/L	0,05	0,21	0,14	< 0,05	< 0,05		< 0,05
03.05.2018	µg/L	0,05	0,15	0,14	< 0,05	< 0,05		< 0,05
Phenazon								
27.04.2016	µg/L	0,05	0,47	0,23	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
15.06.2016	µg/L	0,05	0,12	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
03.08.2016	µg/L	0,05	0,11	0,056	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
25.08.2016	µg/L	0,05	0,18	0,063	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
21.09.2016	µg/L	0,05	0,25	0,077	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
25.10.2016	µg/L	0,05	0,091	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
29.11.2016	µg/L	0,05	0,13	0,079	< 0,05	< 0,05	0,08	
11.01.2017	µg/L	0,05	0,096	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,07	
22.02.2017	µg/L	0,05	0,093	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,07	
21.06.2017	µg/L	0,05	0,26	< 0,05	< 0,05	0,059	0,19	
27.07.2017	µg/L	0,05	0,092	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,09	
30.08.2017	µg/L	0,05	0,2	< 0,05	< 0,05	< 0,05		< 0,05
28.09.2017	µg/L	0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,078		< 0,05
26.10.2017	µg/L	0,05	0,13	0,14	< 0,05	0,094		< 0,05
30.11.2017	µg/L	0,05	< 0,05	0,068	< 0,05	< 0,05		< 0,05
20.02.2018	µg/L	0,05	0,13	0,058	< 0,05	< 0,05		< 0,05
20.03.2018	µg/L	0,05	0,15	< 0,05	< 0,05	< 0,05		< 0,05
03.05.2018	µg/L	0,05	0,25	0,11	< 0,05	0,067		< 0,05

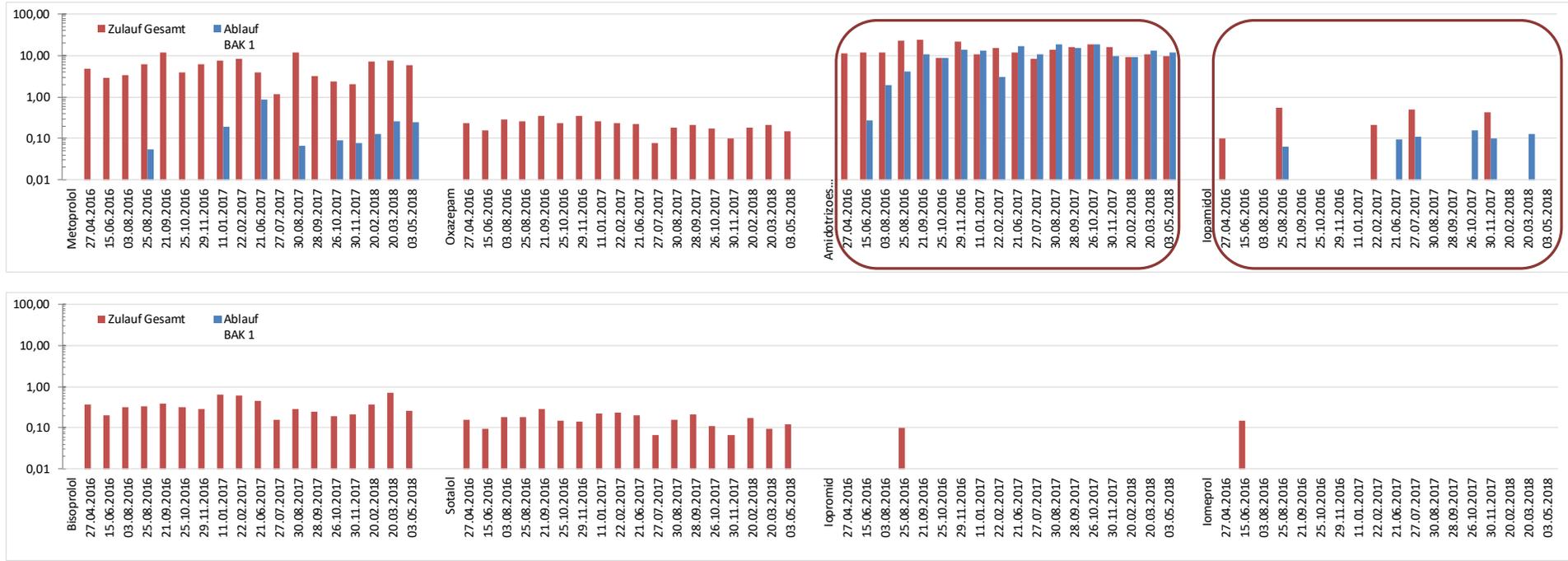
Parameter	Einheit	BG	Zulauf Gesamt	Ablauf Ozon (Zulauf BAK 1 & 2)	Ablauf BAK 1	Ablauf BAK 2	Ablauf GAK 3.1 (Referenz)	Ablauf GAK 3.2 (Referenz)
Sotalol								
27.04.2016	µg/L	0,05	0,16	0,11	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
15.06.2016	µg/L	0,05	0,093	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
03.08.2016	µg/L	0,05	0,18	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
25.08.2016	µg/L	0,05	0,18	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
21.09.2016	µg/L	0,05	0,28	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
25.10.2016	µg/L	0,05	0,15	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
29.11.2016	µg/L	0,05	0,14	0,054	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
11.01.2017	µg/L	0,05	0,22	0,062	< 0,05	< 0,05	0,07	
22.02.2017	µg/L	0,05	0,24	0,05	< 0,05	< 0,05	0,07	
21.06.2017	µg/L	0,05	0,2	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,09	
27.07.2017	µg/L	0,05	0,066	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,06	
30.08.2017	µg/L	0,05	0,16	< 0,05	< 0,05	< 0,05		< 0,05
28.09.2017	µg/L	0,05	0,21	0,21	< 0,05	< 0,05		< 0,05
26.10.2017	µg/L	0,05	0,11	0,11	< 0,05	< 0,05		< 0,05
30.11.2017	µg/L	0,05	0,067	0,066	< 0,05	< 0,05		< 0,05
20.02.2018	µg/L	0,05	0,17	< 0,05	< 0,05	< 0,05		< 0,05
20.03.2018	µg/L	0,05	0,094	< 0,05	< 0,05	< 0,05		< 0,05
03.05.2018	µg/L	0,05	0,12	< 0,05	< 0,05	< 0,05		< 0,05
Terbutryn								
27.04.2016	µg/L	0,05	0,066	0,055	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
15.06.2016	µg/L	0,05	0,081	0,067	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
03.08.2016	µg/L	0,05	0,24	0,16	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
25.08.2016	µg/L	0,05	0,17	0,12	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
21.09.2016	µg/L	0,05	0,17	0,11	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
25.10.2016	µg/L	0,05	0,091	0,06	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
29.11.2016	µg/L	0,05	0,093	0,071	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
11.01.2017	µg/L	0,05	0,05	0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
22.02.2017	µg/L	0,05	0,05	0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
21.06.2017	µg/L	0,05	0,2	0,12	< 0,05	< 0,05	0,06	
27.07.2017	µg/L	0,05	0,092	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
30.08.2017	µg/L	0,05	0,11	0,075	< 0,05	< 0,05		< 0,05
28.09.2017	µg/L	0,05	0,089	0,082	< 0,05	< 0,05		< 0,05
26.10.2017	µg/L	0,05	0,056	0,055	< 0,05	< 0,05		< 0,05
30.11.2017	µg/L	0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05		< 0,05
20.02.2018	µg/L	0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05		< 0,05
20.03.2018	µg/L	0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05		< 0,05
03.05.2018	µg/L	0,05	0,084	0,068	< 0,05	< 0,05		< 0,05

8.3 Diagramme für Zulaufkonzentrationen zur Pilotanlage und Ablaufkonzentrationen einzelner Verfahrensstufen

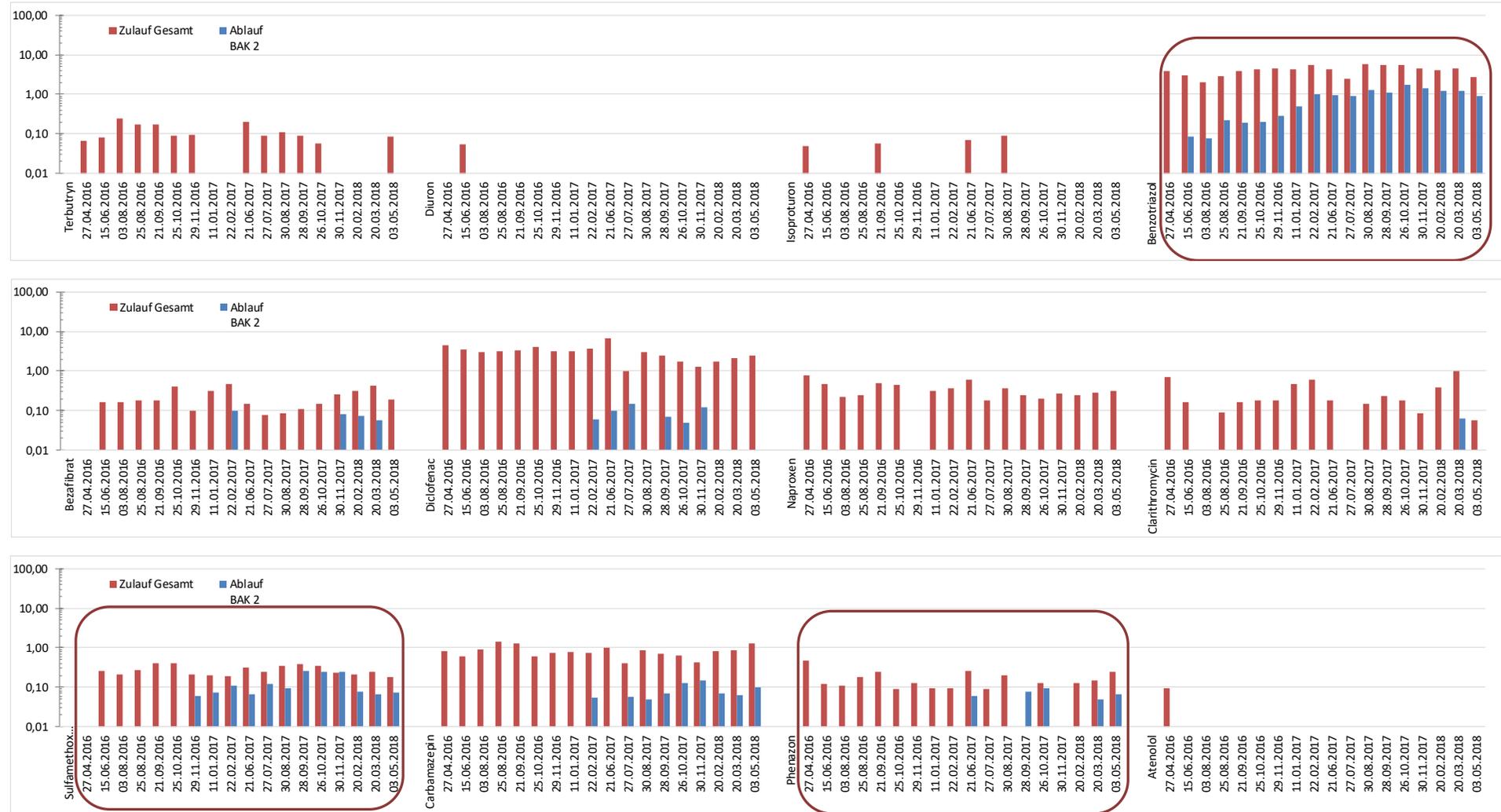
Ozonung:





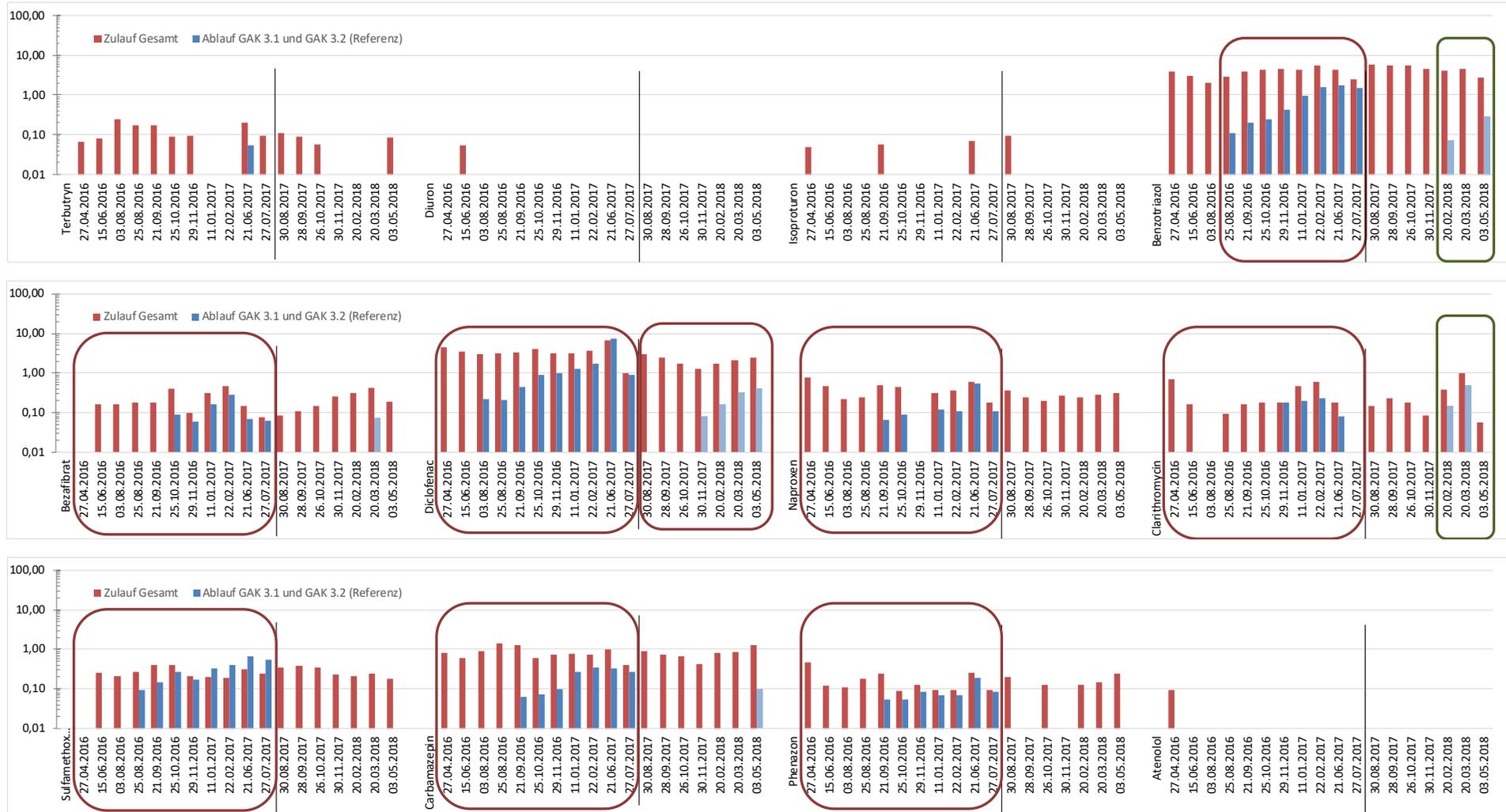


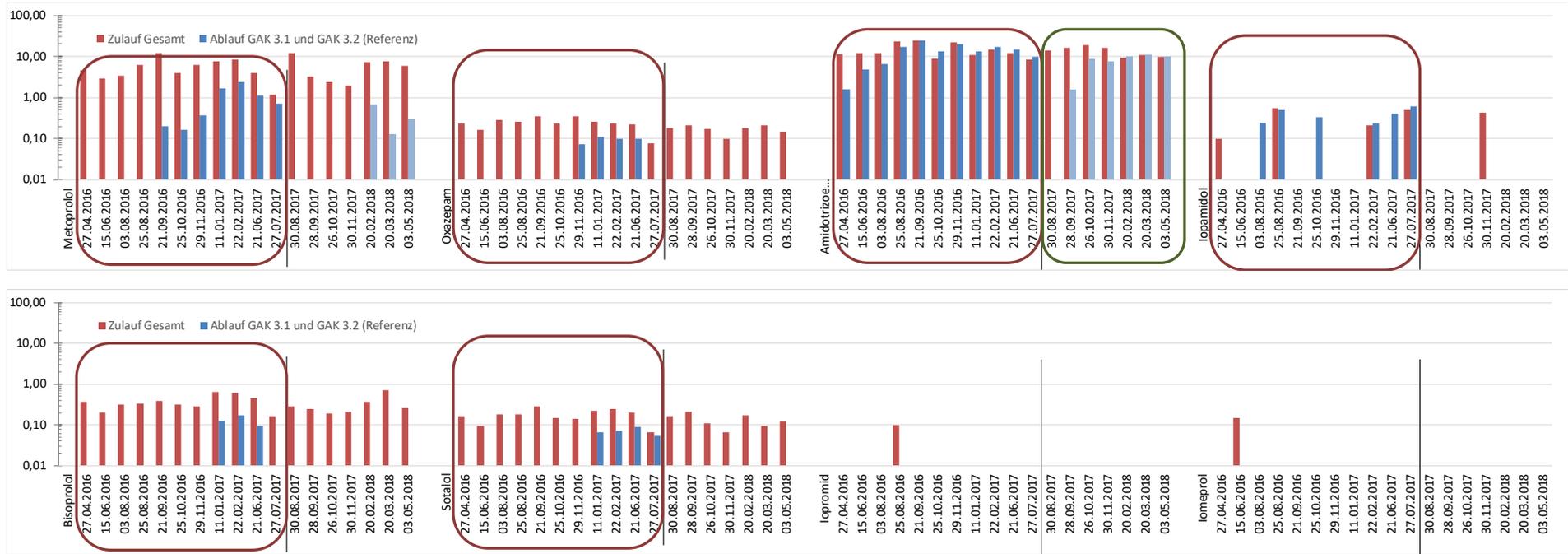
BAK 2:



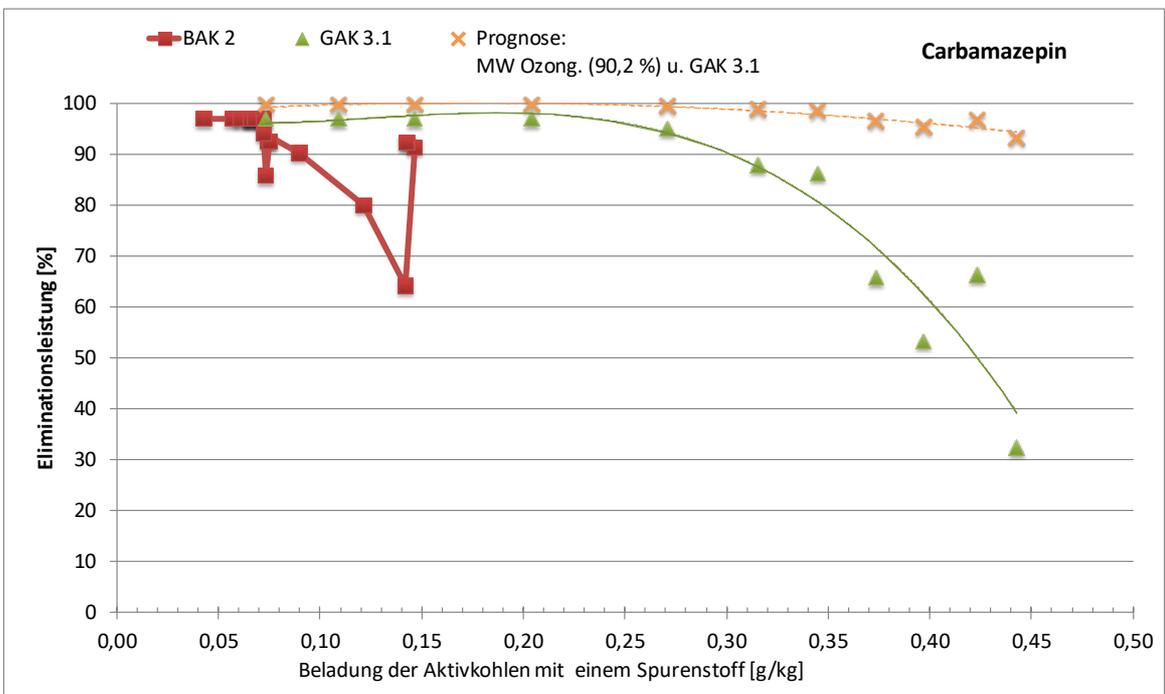
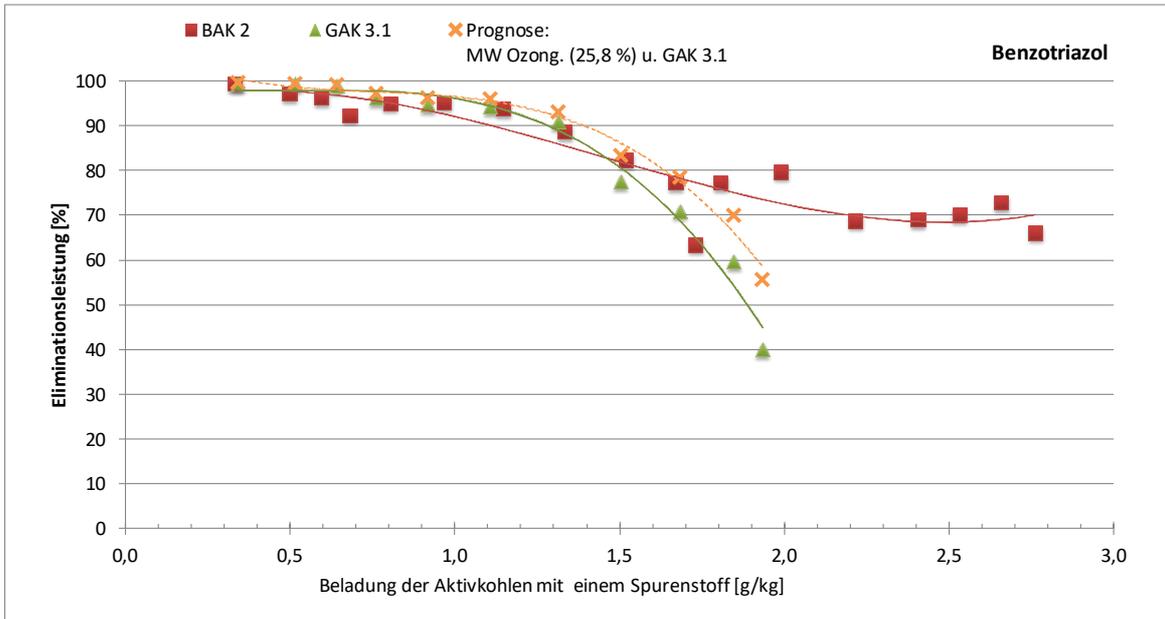


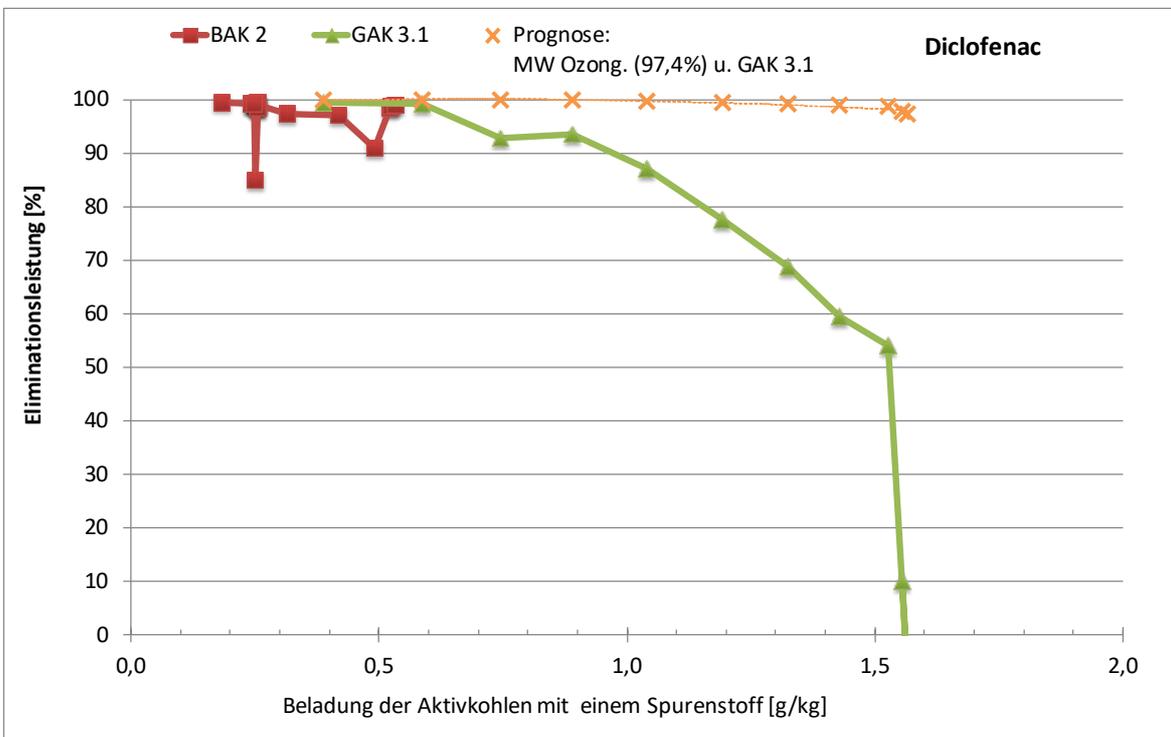
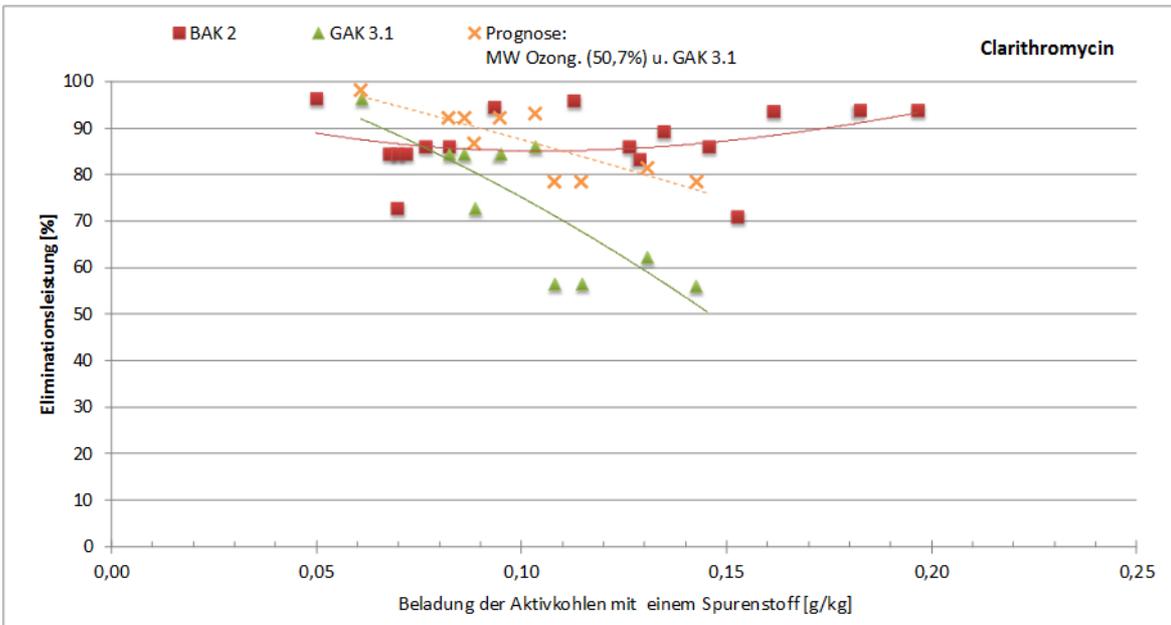
GAK 3.1 (bis zum senkrechten Strich) und GAK 3.2 (ab dem senkrechten Strich in den Balkendiagrammen)

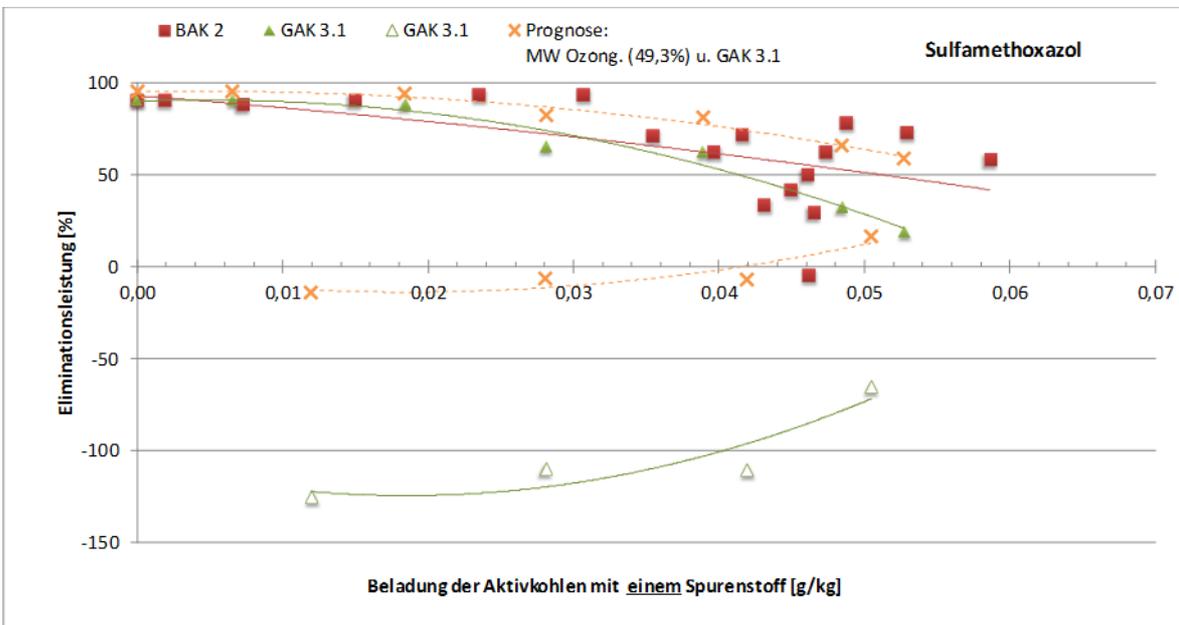
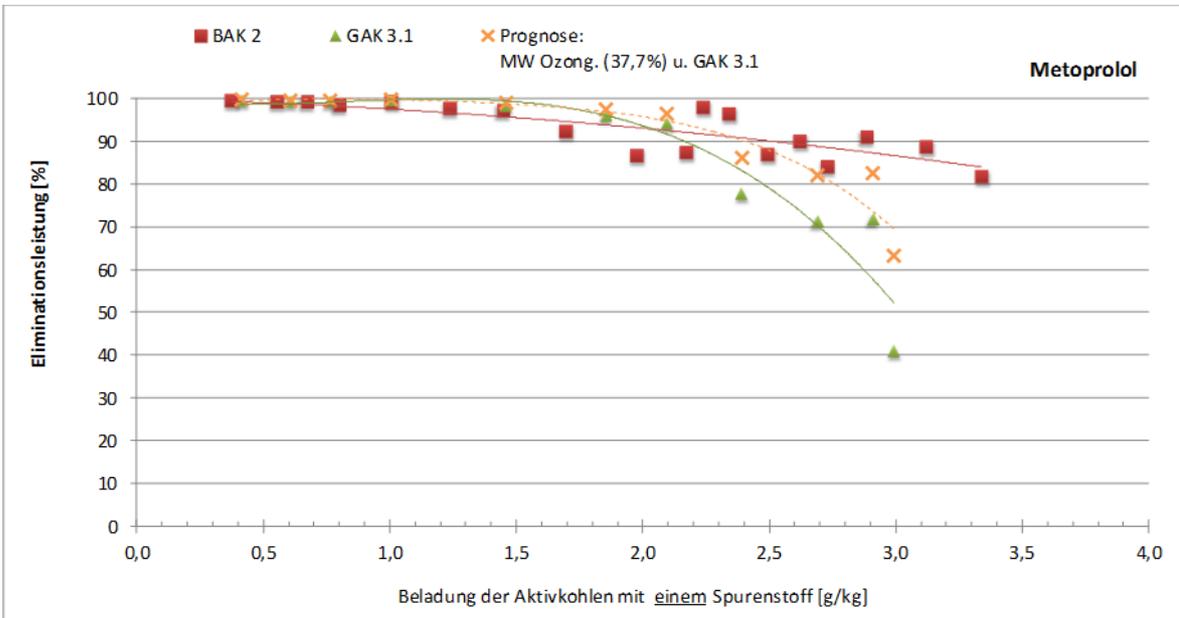




8.4 Beladungsverhalten der Adsorber mit ausgewählten Spurenstoffen inklusive Prognoserechnung gemäß Gl. 1







8.5 Klärtechnische Berechnung

2 GAK-Filter			Deni-Filter 1 Zelle	Deni-Filter 2 Zellen
2.1 Hydraulische Daten				
Maximaler Zufluss	Q_{\max}	=	250	250 l/s
Mittlerer Zufluss (Jahresmittel)	Q_{mittel}	=	160	160 l/s
Minimaler Zufluss	Q_{\min}	=	66	66 l/s
2.2 Bemessung GAK-Filter			Deni-Filter 1 Filterzelle	Deni-Filter 2 Filterzellen
Vorhandene Abmessungen				
Anzahl Filterzellen	n	=	1	2
Länge	L	=	10,00	10,00 m
Breite	B	=	5,00	5,00 m
Filterbetthöhe (inkl. Stüttschicht)	H	=	3,25	3,25 m
Filterfläche pro Filter (Leerrohrfläche)	A	=	50,0	50,0 m ²
Filterbettvolumen pro Filter	V	=	162,5	162,5 m ³
Filterfläche gesamt	A_{ges}	=	50,0	100,0 m ²
Filterbettvolumen gesamt	V_{ges}	=	162,5	325,0 m ³
Resultierende Prozessparameter				
Filtergeschwindigkeit (Leerrohrgeschwindigkeit)				
bei Q_{\max}	v	=	18,0	9,0 m/h
bei Q_{mittel}	v	=	11,5	5,8 m/h
bei Q_{\min}	v	=	4,8	2,4 m/h
Kontaktzeit (empty bed contact time)				
bei Q_{\max}	t_R	=	10,8	21,7 min
bei Q_{mittel}	t_R	=	16,9	33,9 min
bei Q_{\min}	t_R	=	41,0	82,1 min

2.3 Spülprogramm		Deni-Filter	
		1 Filterzelle	2 Filterzellen
<p>Das Spülprogramm für den GAK-Filter besteht aus mehreren Schritten (u.a. aus einer Luft- und Wasserspülung). Die genaue Gestaltung des Spülprogramms für den GAK-Filter muss auf die granulierten Aktivkohle abgestimmt werden. Die Dauer der Spülung und die Spülgeschwindigkeiten werden nach Einbau der Aktivkohle in der großtechnischen Versuchsanlage und Vor-Ort-Versuchen festgelegt.</p>			
Luftspülung			
<p>Basierend auf den Erfahrungen anderer Forschungsprojekte mit GAK-Filtern kann für die Spülgeschwindigkeit mit Luft folgender Richtwert angegeben werden:</p>			
Richtwert Spülgeschwindigkeit (Luft) für GAK		50 - 60	50 - 60 Nm/h
<p>Mit dem neuen Spülluftgebläse kann dieser Bereich abgedeckt werden:</p>			
Anzahl Gebläse in Betrieb	n	=	1
min. Ansaugvolumen je Gebläse	Q	=	1.500 Nm ³ /h
max. Ansaugvolumen je Gebläse	Q	=	3.000 Nm ³ /h
res. min. Spülgeschwindigkeit (Luft)	v	=	30 Nm/h
res. max. Spülgeschwindigkeit (Luft)	v	=	60 Nm/h
Wasserspülung			
<p>Basierend auf den Erfahrungen anderer Forschungsprojekte mit GAK-Filtern kann für die Spülgeschwindigkeit mit Wasser folgender Richtwert angegeben werden:</p>			
Richtwert Spülgeschwindigkeit (Wasser) für GAK		10 - 30	10 - 30 m/h
<p>Mit den vorh. Filterspülpumpen, die mit FU nachgerüstet werden, kann dieser Bereich abgedeckt werden:</p>			
Anzahl Filterspülpumpen in Betrieb	n	=	1 (FU-geregt)
min. Fördermenge Filterspülpumpe	Q	=	500 m ³ /h
max. Fördermenge Filterspülpumpe	Q	=	1500 m ³ /h
res. min. Spülgeschwindigkeit (Wasser)	v	=	10 m/h
res. max. Spülgeschwindigkeit (Wasser)	v	=	30 m/h
Anzahl Filterspülpumpen in Betrieb	n	=	2 (FU-geregt)
min. Fördermenge Filterspülpumpe	Q	=	1000 m ³ /h
max. Fördermenge Filterspülpumpe	Q	=	3000 m ³ /h
res. min. Spülgeschwindigkeit (Wasser)	v	=	20 m/h
res. max. Spülgeschwindigkeit (Wasser)	v	=	60 m/h
<p>Die Dauer der Wasserspülung wird wie beschrieben nach Einbau der Aktivkohle in der großtechnischen Versuchsanlage und Vor-Ort-Versuchen festgelegt. Die erforderliche Spülgeschwindigkeit und -dauer kann dabei je nach Laufzeit des Filters und Beladung der Kohle variieren. Nachfolgend wird beispielhaft mit einer angenommenen Spülgeschwindigkeit und -dauer der Spülwasserbedarf überschlägig ermittelt.</p>			
angenommene Spülgeschwindigkeit (Wasser)	v	=	25 m/h
angenommene Spüldauer (Wasserspülung)	t	=	30 min
Spülwasserbedarf / Spülabwasseranfall	V	=	625 m ³