DIE WASSER BESSER MACHER

StEB Köln

Abschlussbericht

AdOx Köln

Umrüstung der Kölner BIOFOR-Flockungsfilter auf Spurenstoffelimination – Phase 2

gerichtet an das:

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

AZ: 54.2-3.3-1893-Wt

Stand: Dez. 2020 | Version: 1.7

Abschlussbericht

zum Forschungsvorhaben:

„AdOx Köln – Umrüstung der Kölner BIOFOR-Flockungsfilter auf Spurenstoffelimination – Phase 2"

AZ.: 54.2-3.3-1883-Wt

gerichtet an das

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

Unternehmen:	**Stadtentwässerungs-betriebe Köln, AöR (kurz: StEB Köln)**	**Institut für Siedlungswasser-wirtschaft der RWTH Aachen (kurz: ISA)**	**Hydro-Ingenieure Planungs-gesellschaft für Siedlungs-wasserwirtschaft mbH (kurz: Hydro-Ing.)**
Name:	Dipl.-Ing. Otto Schaaf	Univ.-Prof. Dr.-Ing. Johannes Pinnekamp	Dipl.-Ing. Klaus Alt
Autorenteam:			
StEB Köln: Dipl.-Ing. Burkhard Baur, Dipl.-Ing. Manuel Hartenberger, Dr. rer. nat. Andrea Poppe, Dipl.-Ing. (FH) Chemie Anja Bomba			
ISA: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Johannes Pinnekamp, Dr.-Ing. Frank Benstöm, M. Sc. Vera Kohlgrüber, M. Sc. Swetlana Schölzel, M. Sc. Miriam Diehle, Dr. Agr. Dipl. Chem. Volker Linnemann, M. Sc. Regina Dolny, Dr.-Ing. David Montag			
Hydro-Ing.: Dipl.-Ing. Hauke Niehoff, Dipl.-Ing. Inge Barnscheidt, Dipl.-Ing. Hubert Maas			

Köln, im Dezember 2020

gez. Otto Schaaf
(StEB Köln, Vorstand)

Zitierung:
BAUR, B.; PINNEKAMP, J.; NIEHOFF, H. (2020): Umrüstung der Kölner BIOFOR-Flockungsfilter auf Spurenstoff-elimination (AdOx Köln) – Abschlussbericht Phase 2, gerichtet an das Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MULNV NRW)

Danksagung

„Uns von den StEB Köln ist es wichtig, an dieser Stelle unseren Dank auszusprechen – und zwar an alle, die daran beteiligt gewesen sind, das Projekt „AdOx Köln" langjährig mit Herzblut voranzutreiben und ergebnisorientiert fortzuentwickeln.

Ein spezieller Dank gilt dem Umweltministerium NRW und der Bezirksregierung Köln für die großzügige Förderung unseres Projekts und die angenehme Zusammenarbeit in Bezug auf die reibungsfreie Abwicklung des gesamten Fördergeschehens.

Natürlich danken wir auch unseren Projektpartnern, der Universität und dem Ingenieurbüro, dort ganz besonders Herrn Niehoff, Herrn Dr. Benstöm, Frau Schölzel und Frau Kohlgrüber, deren inhaltliche Leitung und Unterstützung den erfolgreichen Projektabschluss ermöglicht haben.

Allen zusammen noch einmal herzlichsten Dank für alles."

- Manuel Hartenberger (Projektleiter) -

Inhaltsverzeichnis

1 PROJEKTÜBERSICHT 8

1.1 Veranlassung 8
1.2 Projektziele 9
1.3 Projektteam 11
1.4 Projektfortschritt 11

2 KURZBESCHREIBUNG DER BETRACHTETEN KLÄRANLAGEN 12

2.1 Großklärwerk Köln-Stammheim 12
2.2 Außenklärwerk Köln-Rodenkirchen 13

3 FILTERUMBAU UND BETRIEB DER GROSSTECHNISCHEN PILOTANLAGE 15

3.1 Planungskonzept der Pilotanlage 15
3.1.1 Allgemeines 15
3.1.2 Zu behandelnder Teilstrom 16
3.1.3 Rechenanlage 17
3.1.3.1 Verfahrens- und Funktionsbeschreibung 18
3.1.4 Filterzelle 1: Ozonung 18
3.1.4.1 Klärtechnische Bemessung 19
3.1.4.2 Reaktordesign 20
3.1.4.3 Bauliche Ausrüstung 21
3.1.4.4 Technische Ausrüstung 22
3.1.4.5 Verfahrens- und Funktionsbeschreibung 27
3.1.5 Filterzelle 1: Biologische Nachbehandlung 27
3.1.5.1 Allgemeines 28
3.1.5.2 Klärtechnische Bemessung 28
3.1.5.3 Bauliche Ausrüstung 28
3.1.5.4 Technische Ausrüstung 29
3.1.5.5 Verfahrens- und Funktionsbeschreibung 29
3.1.6 Filterzelle 2: GAK-Filter 30
3.1.6.1 Klärtechnische Bemessung 30
3.1.6.2 Bauliche Ausrüstung 31
3.1.6.3 Technische Ausrüstung 32
3.1.6.4 Verfahrens- und Funktionsbeschreibung 33
3.1.7 Filterzelle 3: Referenzfilter 34
3.1.7.1 Allgemeines 34
3.1.7.2 Klärtechnische Bemessung 34
3.1.7.3 Bauliche Ausrüstung 35
3.1.7.4 Technische Ausrüstung 36
3.1.7.5 Verfahrens- und Funktionsbeschreibung 36
3.2 Problemstellungen beim Filterumbau 37
3.3 Betriebsrelevante Aspekte und Erfahrungen 38

3.3.1 Regelung und Steuerung 38
3.3.2 Wartung und Inspektion 38
3.3.3 Arbeitsschutz 41
3.3.4 Akzeptanz des Betriebspersonals 42

4 WISSENSCHAFTLICHE UNTERSUCHUNGEN 43

4.1 Material und Methoden 43
4.1.1 Analytik 43
4.1.1.1 Bestimmung von Standardparametern 43
4.1.1.2 Bestimmung von Spurenstoffen 44
4.1.1.3 Adsorptionsanalyse nach SONTHEIMER 46
4.1.1.4 Suspected Target Screening (STS) 48
4.1.1.4.1 Hintergrund 48
4.1.1.4.2 Analytik 50
4.1.1.5 Ökotoxikologische Wirktests 51
4.1.2 Modellierung der Spurenstoffelimination 53
4.1.3 Halbtechnische Untersuchungen 54
4.1.3.1 Funktion und Betriebsweise der halbtechnischen Filter 54
4.1.3.2 Verwendete GAK 57
4.1.3.3 Probenahmestellen und Versuchsprogramm 59
4.1.4 Großtechnische Untersuchungen 60
4.1.4.1 Versuchsprogramm und Probenahmestellen 60
4.1.4.2 Betrieb und Versuchsdurchführung: Ozonung 62
4.1.4.3 Betrieb und Versuchsdurchführung: Aktivkohlefiltration 67
4.1.4.4 Betrieb und Versuchsdurchführung: BIOFOR-Referenzfilter 69
4.1.4.5 Reaktordesign Ozonung – Tracer-Versuch 70
4.2 Ergebnisse 71
4.2.1 Zulaufbedingungen Klärwerk Rodenkirchen, Vergleich Screening und Großtechnik 71
4.2.2 Zulaufbedingungen Pilotanlage, Vergleich Screening mit Halbtechnik und Großtechnik 71
4.2.3 Halbtechnische Untersuchungen 73
4.2.3.1 Zulaufbedingungen der halbtechnischen GAK-Filtersäulenanlage, Details Meßreihe 73
4.2.3.2 Betriebsparameter 77
4.2.3.3 Adsorptionsanalyse nach SONTHEIMER 81
4.2.3.4 Standardparameter 82
4.2.3.5 Spurenstoffe 86
4.2.3.6 Eignung des SAK zur Bewertung der Spurenstoffelimination mittels GAK 93
4.2.3.7 Ermittlung der Vorzugsaktivkohle für die großtechnischen Untersuchungen 96
4.2.4 Großtechnische Untersuchungen: Zulaufbedingungen 97
4.2.4.1 Regenwettereinfluß auf das Konzentrationsniveau der Spurenstoffe 97
4.2.4.2 Zulaufbedingungen des Klärwerks, Details Messreihe 97
4.2.4.3 Wirkungsgrad des Klärwerks 99
4.2.4.4 Zulaufbedingungen der Pilotanlage, Details Messreihe 101
4.2.5 Großtechnische Untersuchungen: Ozonung 102
4.2.5.1 Reaktordesign Ozonung 103
4.2.5.2 Betriebsparameter 106

4.2.5.3 Energie- und Betriebsmittelbedarf ... 111
4.2.5.4 Standardparameter ... 113
4.2.5.5 Spurenstoffe ... 123
4.2.5.6 Eignung des SAK zur Bewertung der Spurenstoffelimination ... 140
4.2.5.7 Identifikation möglicher Transformationsprodukte mittels STS ... 142
4.2.6 Großtechnische Untersuchungen: Aktivkohlefiltration ... 150
4.2.6.1 Betriebsparameter ... 150
4.2.6.2 Energie- und Betriebsmittelbedarf ... 153
4.2.6.3 Standardparameter ... 155
4.2.6.4 Spurenstoffe ... 158
4.2.6.5 Eignung des SAK zur Bewertung der Spurenstoffelimination mittels GAK ... 163
4.2.7 Großtechnische Untersuchungen: BIOFOR-Referenzfilter ... 166
4.2.7.1 Betriebsparameter ... 166
4.2.7.2 Energie- und Betriebsmittelbedarf ... 166
4.2.7.3 Standardparameter ... 167
4.2.7.4 Spurenstoffe ... 168
4.2.8 Ökotoxikologische Wirktests der Großtechnik ... 170
4.2.9 Diskussion der Ergebnisse und Einordnung in den Stand der Forschung ... 173
4.2.9.1 Ozonung ... 173
4.2.9.2 Aktivkohlefiltration ... 178
4.2.9.3 BIOFOR-Referenzfilter ... 183
4.2.9.4 Vergleichende Bewertung der Verfahren ... 184

5 BETRIEBSWIRTSCHAFTLICHE BETRACHTUNGEN ... 186

5.1 Investitionskosten ... 186
5.2 Betriebskosten ... 187
5.3 Gesamtkosten ... 190

6 BEWERTUNG DER ERGEBNISSE ... 191

6.1 Bewertung der Wirksamkeit ... 191
6.1.1 Auswahl der relevanten Spurenstoffe ... 191
6.1.2 Reinigungsziel (Gesamtelimination) ... 192
6.1.3 Vorgaben für die Teilstrombehandlung ... 193
6.1.4 In der Teilstrombehandlung erfasste Wassermenge ... 193
6.1.5 In der Teilstrombehandlung erfasste Fracht ... 193
6.1.6 Ozonungsstufe ... 197
6.1.7 Granulierte Aktivkohlestufe ... 199
6.2 Bewertung der Kosteneffizienz ... 203
6.3 Bewertung der Betriebstauglichkeit ... 204
6.4 Auswirkung für den Rhein ... 205
6.4.1 Einordnung der Kölner Klärwerke gemäß WRRL ... 205
6.4.2 Einstufung der Klärwerke Rodenkirchen und Stammheim gemäß WRRL ... 205
6.4.3 Trinkwassergewinnung ... 206
6.4.4 Trinkwassergewinnung unterhalb, Bromat ... 207

6.4.5 Berücksichtigung Bestimmungsgrenze 207
6.4.6 Umweltrelevanz 208

7 ÜBERTRAGUNG AUF DAS GKW STAMMHEIM 214

7.1 Rahmenbedingungen 214
7.1.1 Spektrum der Spurenstoffe 214
7.2 Skalierung der untersuchten Verfahren und Empfehlungen für den Umbau von BIOFOR-Filtern 214
7.2.1 Filtration 214
7.2.2 Aktivkohlefiltration 215
7.2.3 Ozonung 215
7.3 Ermittlung der Vorzugsvariante 216
7.4 Weiterer Untersuchungsbedarf 216

8 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK 218

8.1 Zusammenfassung der Phase 2 des Forschungsvorhabens „AdOx Köln" 218
8.2 Qualitative Bewertung der untersuchten Verfahren 222
8.3 Ausblick 223

9 VERZEICHNISSE 224

9.1 Verzeichnis der Abkürzungen 224
9.2 Verzeichnis der Tabellen 227
9.3 Verzeichnis der Bilder 230

10 ANHANG 239

Anhang 1: Klärtechnische Berechnung 239
Anhang 2: Ergebnisse der halbtechnischen Untersuchungen 251
Anhang 3: Wirkungsgrad des Klärwerkes 253
Anhang 4: Betriebsdaten der Filtration im gesamten Versuchszeitraum 255
Anhang 5: Betriebsdaten der Ozonanlage im gesamten Versuchszeitraum 258
Anhang 6: Betriebsdaten der Ozonanlage an den Probenahmetagen 263
Anhang 7: Ergebnisse der Standardparameter der großtechnischen Untersuchungen an der Ozonanlage und biologischen Nachbehandlung 276
Anhang 8: Ergebnisse der Standardparameter der großtechnischen Untersuchungen im GAK-Filter 278
Anhang 9: Ergebnisse der Standardparameter der Referenzfilteruntersuchungen 279
Anhang 10: Spurenstoffelimination für unterschiedliche Steuer- und Regelstrategien 280
Anhang 11: Suspected Target Screening 284

11 LITERATURVERZEICHNIS 330

1 PROJEKTÜBERSICHT

1.1 Veranlassung

Die Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR, (StEB Köln) betreiben mit dem Großklärwerk (GKW) Köln-Stammheim die größte am Rhein gelegene Abwasserbehandlungsanlage in Nordrhein-Westfalen mit einer Ausbaugröße von 1.570.000 $EW_{BSB5,60}$. Des Weiteren liegen im Verantwortungsbereich der StEB die vier Klärwerke Köln-Langel (130.000 EW), Köln-Rodenkirchen (KRO) (88.000 EW), Köln-Weiden (80.000 EW), sowie im Auftrag des Wasser- und Bodenverbandes Wahn das Klärwerk Köln-Wahn (92.000 EW).

Die Kölner Klärwerke wurden Anfang der 90er Jahre nach dem damaligen Stand der Technik für eine weitergehende Nährstoffelimination ausgebaut. Da Unsicherheiten bestanden, ob die Einhaltung der damaligen Überwachungswerte jederzeit ausschließlich mit der erweiterten biologischen Stufe sicher gewährleistet werden konnte, wurden alle Klärwerke zusätzlich mit einer biologisch aktivierten Flockungsfiltrationsanlage ausgestattet. Dabei kam für die Anlagen Köln-Stammheim, Köln-Langel, Köln-Rodenkirchen und Köln-Wahn ein aufwärts durchströmter Flockungsfilter nach dem BIOFOR-Verfahren (BIOlogical-Fixed-Oxygen-Reactor) zur Anwendung, lediglich in Köln-Weiden wurde ein anderes Filtrationsverfahren umgesetzt (abwärts durchströmter Filter mit vorgeschalteter Nitrifizierung). Die Filtrationsanlagen hatten im Wesentlichen die Funktion der zusätzlichen Restnitrifizierung und sollten für besondere Betriebszustände einen Feststoffrückhalt bei Schlammabtrieb aus der Nachklärung sicherstellen. Durch Optimierungen in der biologischen Stufe konnte bei allen Kölner Klärwerken die Reinigungsleistung und Betriebsstabilität so weit verbessert werden, dass die ursprüngliche Funktion der Filtrationsanlagen zur Einhaltung der Erlaubniswerte nicht mehr erforderlich ist.

Aufgrund der erheblichen Energieverbräuche der Filtrationsanlagen und der verfahrenstechnischen Nachteile für die Behandlung im Hauptstrom (erhebliche zusätzliche hydraulische Belastung durch die Filterspülwässer) werden seit 2006 die Filteranlagen in Köln-Stammheim und Köln-Langel im Standby-Modus gefahren. Seit dieser Zeit war die Zuschaltung der Filteranlagen zur Einhaltung der Überwachungswerte zu keinem Zeitpunkt erforderlich. Aufgrund des Alters der Filteranlagen (Inbetriebnahme 1992) wäre zum jetzigen Zeitpunkt eine komplette Erneuerung der elektro- und maschinentechnischen Anlagen erforderlich. Da die Anlagen jedoch nicht für die Einhaltung der behördlichen Anforderungen benötigt werden, beabsichtigen die StEB Köln, die elektro- und maschinentechnische Ausrüstung zum jetzigen Zeitpunkt nicht zu erneuern, die baulichen Anlagen aber für eine ggf. später sinnvolle Verwendung bei konkreten Anforderungen zur Entfernung von anthropogenen Spurenstoffen weiter vorzuhalten.

Da von Seiten des Umweltministeriums in NRW Überlegungen bestehen bzw. Bestrebungen angestoßen werden, eine weitere Behandlungsstufe (4. Reinigungsstufe) zur Elimination anthropogener, organischer Spurenstoffe für relevante Kläranlagen verbindlich einzuführen, sehen sich die StEB Köln verpflichtet, im Rahmen ihrer Möglichkeiten einen Beitrag zum zukünftigen Umgang mit der Spurenstoffproblematik zu leisten. Dabei soll insbesondere eine wirtschaftlich und verfahrenstechnisch sinnvolle Umrüstung einer BIOFOR-Filteranlage auf Spurenstoffelimination im Fokus der Untersuchungen stehen und damit für derartige Anlagen übertragbare Erkenntnisse erarbeitet werden.

Zu diesem Zweck wurde das vom Umweltministerium NRW geförderte Projekt „AdOx Köln“ ins Leben gerufen.

1.2 Projektziele

Mit dem vom Umweltministerium NRW geförderten Projekt „AdOx Köln" verfolgen die StEB Köln die Entwicklung einer optimalen verfahrenstechnischen Lösung für das GKW Stammheim in Bezug auf eine Umrüstung der bestehenden Filteranlage vom Typ „BIOFOR" zu einer Behandlungsstufe mit Spurenstoffelimination. Die praktische Erprobung geeigneter Verfahren soll aus Kostengründen jedoch nicht direkt im GKW Stammheim durchgeführt werden, sondern mit einer Pilotanlage auf dem kleineren Kölner Außenklärwerk Rodenkirchen (KRO) stattfinden. **Das Ziel ist dabei die Ermittlung einer Vorzugsvariante auf Basis der beiden favorisierten Verfahren (GAK-Filtration und Ozonung) unter den Aspekten der Wirksamkeit, Kosteneffizienz und Betriebstauglichkeit.** Insbesondere sollen dabei Energie- und Ressourceneinsatz und alle kostenrelevanten betrieblichen Aspekte wie Standzeiten des Filtermaterials, Spülzyklen, Materialschwund, Materialwechsel, Materialreaktivierung, Sauerstoffbedarf, Ozonerzeugung, Ozoneintrag usw. betrachtet werden.

Ursprünglich war geplant, die im Klärwerk Köln-Rodenkrichen erzielten Ergebnisse auf die Filteranlage des Großklärwerks Köln-Stammheim zu übertragen, um die Grundlage für eine Vorplanung für GKW Stammheim zu schaffen. Aufgrund einer Neukalkulation und einer sich damit ergebenden Kostenentwicklung während der Projektabwicklung wurde am 18.07.2018 in Abstimmung mit dem Fördergeber die Leistung der Vorplanung für GKW Stammheim aus dem Fördervorhaben „AdOx Köln" gestrichen. Für eine Ertüchtung der Filteranlage im GKW Stammheim werden daher im vorliegenden Abschlussbericht vorwiegend qualitative Aussagen getroffen.

Da BIOFOR-Flockungsfiltrationsanlagen eine verbreitete Technik auf vielen Kläranlagen darstellen, können Erkenntnisse zu deren Umrüstung für andere Kläranlagenbetreiber ebenfalls relevant und wegweisend sein.

Das Projekt teilt sich in zwei Phasen. Phase 1 umfasst die Planung zur Integration einer Versuchsanlage für eine GAK-Filtration und eine Ozonung in die vorhandene BIOFOR-Filtration am Beispiel des Klärwerks Rodenkirchen. Auf Basis der Ergebnisse der Planung sollen die Verfahren dann verglichen und eins bzw. beide großtechnisch für einen Versuchsbetrieb in Phase 2 umgerüstet werden.

Bevor eine großtechnische Ausführung der Verfahren Ozonung und/oder Aktivkohleadsorption umgesetzt werden kann, sind zuvor verschiedene Voruntersuchungen und Planungen erforderlich, die Gegenstand der Projektphase 1 sind. Die Voruntersuchungen dienen der Klärung verfahrensrelevanter Fragestellungen, auf deren Grundlage verschiedene Entscheidungen zur Wahl der geeigneten Aktivkohle oder des geeigneten Eintragsystems von Ozon etc. getroffen werden können. Zudem können bspw. Standzeiten der GAK-Adsorber sowie die erforderliche Ozondosierung im Ozonreaktor bestimmt werden. Außerdem soll über ein sogenanntes „Spurenstoff-Screening" eine Bestandsaufnahme der Spurenstoffsituation des Kölner Abwassers erfolgen, auf deren Basis eine Auswahl relevanter Spurenstoffe getroffen werden kann, die im Versuchsprogramm des Projekts untersucht werden sollen.

Innerhalb der Projektphase 2 sollen dann, neben der Fortführung der halbtechnischen Versuche, die Ausschreibung und Vergabe sowie die Errichtung der geplanten Anlagen erfolgen, wobei nach einem ausreichend langen Versuchsbetrieb entsprechende Erkenntnisse für eine Übertragung auf die anderen mit BIOFOR-Filtern ausgerüsteten Klärwerke der StEB Köln erzielt werden sollen.

Aufbauend auf ihren Kompetenzen und Erfahrungen im Umgang mit der Thematik Spurenstoffelimination, wollen die StEB Köln u.a. mit dem Projekt „Adox Köln" ihrem Motto „Die WasserBesserMacher" gerecht werden und somit im Rahmen ihrer Möglichkeiten einen Beitrag zur Verbesserung der Gewässerqualität leisten.

Bild 1 veranschaulicht die Projekteinteilung in zwei Phasen und welche Maßnahmen diese beinhalten.

Bild 1: Übersicht zu den Maßnahmen innerhalb der Projekteinteilung für AdOx Köln

1.3 Projektteam

In **Tabelle 1** wird die Zusammenstellung des Projektteams für Projektphase 2 aufgelistet.

Tabelle 1: Projektteam für Projektphase 2

	Name	Zugehörigkeit	Funktion
Leitung	Dipl.-Ing. Manuel Hartenberger	StEB Köln	Projektleitung
	Dr.-Ing. Frank Benstöm	ISA, RWTH Aachen	Koordination der Untersuchungen
	M. Sc. Swetlana Schölzel	ISA, RWTH Aachen	Koordination der Untersuchungen
	Dipl.-Ing. Hauke Niehoff	Hydro-Ingenieure	Planung und Bauleitung
	Dipl.-Ing. Hubert Maas	Hydro-Ingenieure	Planung und Bauleitung
	Dipl.-Ing. Martin Saurbier	Hydro-Ingenieure	Bauüberwachung
Analytik & Auswertung	Dipl.-Ing. Burkhard Baur	StEB Köln	Verfahrenstechnik
	M. Sc. Vera Kohlgrüber	ISA, RWTH Aachen	Ergebnisauswertung
	Dr.-Ing. David Montag	ISA, RWTH Aachen	Qualitätssicherung
	Dr. Agr. Dipl. Chem. V. Linnemann	ISA, RWTH Aachen	Spurenstoffanalytik
	M. Sc. Miriam Diehle	ISA, RWTH Aachen	Suspected Target Screening
	M. Sc. Regina Dolny	ISA, RWTH Aachen	Adsorptionsanalytik
	Dr. rer. nat. Andrea Poppe	StEB Köln	Standardanalytik
	Dipl.-Ing. Chemie Anja Bomba	StEB Köln	Standardanalytik
	Mehrere studentische Mitarbeiter	ISA, RWTH Aachen	Probenahme und -transport
Betrieb	Jürgen Berg	StEB Köln	Betrieb der Filteranlage
	Hans-Josef Stabel	StEB Köln	Betrieb der Filteranlage
	Heinrich de Vries	StEB Köln	Betrieb der Filteranlage
	Dipl.-Ing. Thomas Kurtz	StEB Köln	Benchmarking
	Dipl.-Ing. Andrea Thiel	StEB Köln	Benchmarking

Das Team wurde unterstützt durch Beraterverträge mit:

Dr.-Ing. Andreas Nahrstedt, IWW Mülheim, für die Optimierung der Filtration

Dr. rer.nat. Dipl.-Ing. Richard Ottermanns, Raeren (Belgien), für die statistische Auswertung GAK und Ozonung

1.4 Projektfortschritt

In **Bild 2** wird der zeitliche Projektverlauf in den wesentlichen Stationen dargestellt.

Bild 2: Darstellung des zeitlichen Projektverlaufs

2 KURZBESCHREIBUNG DER BETRACHTETEN KLÄRANLAGEN

2.1 Großklärwerk Köln-Stammheim

Das im rechtsrheinischen Kölner Norden gelegene Großklärwerk Köln-Stammheim ist mit einer Ausbaugröße von rund von 1.570.000 $EW_{BSB5,60}$ das Größte der fünf Kölner Klärwerke und reinigt knapp 80 % des gesamten Abwassers. Das Einzugsgebiet umfasst das Kerngebiet der Stadt Köln. **Bild 3** liefert einen Überblick über die Lage und die Ausmaße des Großklärwerks Köln-Stammheim.

Bild 3: Luftbildaufnahme des Großklärwerks Köln-Stammheim (Foto von Herrn Hubert Harst)

Die Anlage ist auf einen maximalen Mischwasserzufluss in Höhe von 9,2 m³/s sowie einen Trockenwetterzufluss (Stand 80er Jahre) von 4,7 m³/s bemessen. Die 4-straßige mechanische Abwasserreinigung besteht aus einem Rechen und einem belüfteten Sand- und Fettfang. Die biologische Abwasserreinigung erfolgt zweistufig. Die erste biologische Reinigungsstufe (Hochlastbelebung zur C-Elimination) hat ein Gesamtbeckenvolumen von 11.800 m³. Die sich anschließende Zwischenklärung besteht aus 12 Längsbecken. Das Bemessungsschlammalter der ersten Stufe beträgt 1 Tag. Die zweite biologische Reinigungsstufe (Schwachlastbelebung) weist ein Gesamtbeckenvolumen von 124.000 m³ auf. Die Nachklärung besteht aus zwei Nachklärbeckengruppen mit insgesamt acht Rundbecken. Im Rahmen der weitergehenden Abwasserreinigung verfügt GKW Köln-Stammheim über eine Filteranlage nach dem BIOFOR®-Verfahren mit einer Gesamtfilterfläche von 3.500 m³, welche zurzeit jedoch nicht betrieben wird. Das gereinigte Abwasser wird in den Rhein geleitet.

2.2 Außenklärwerk Köln-Rodenkirchen

Das im linksrheinischen Kölner Süden gelegene Außenklärwerk Köln-Rodenkirchen ist mit einer Ausbaugröße von 88.000 EW (momentane Auslastung: 55.000 E und 20.000 EGW) die zweitkleinste der fünf Kölner Klärwerke. Das Einzugsgebiet umfasst die Stadtteile Rodenkirchen, Godorf, Meschenich, Konraderhöhe, Hahnwald, Sürth und Weiß. **Bild 4** stellt eine Luftbildaufnahme der Anlage dar.

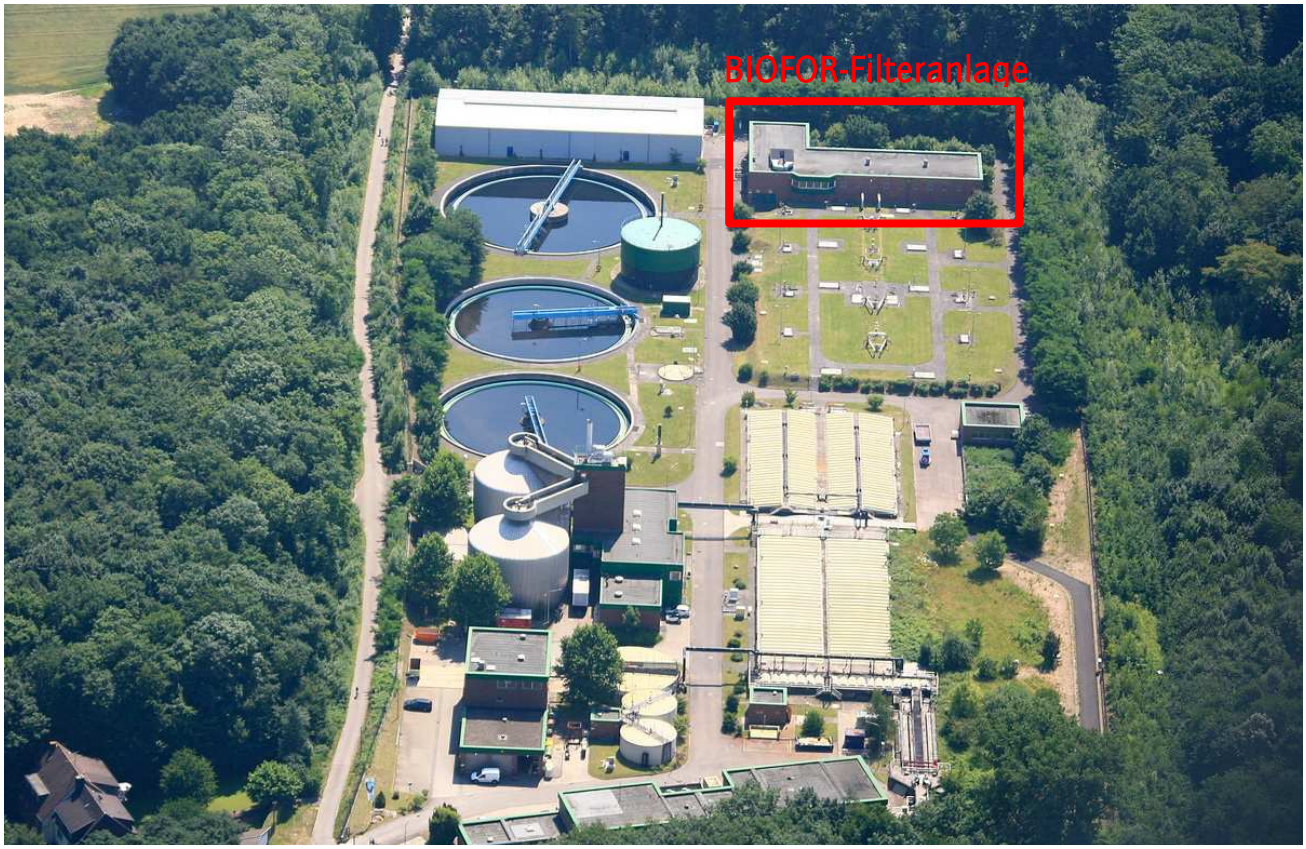


Bild 4: Luftbildaufnahme des Klärwerks Köln-Rodenkirchen (Foto von Herrn Hubert Harst)

Die Abwasserreinigung ist auf einen maximalen Mischwasserzufluss in Höhe von 587 l/s sowie einen Trockenwetterzufluss (Stand 80er Jahre) von 395 l/s bemessen und erfolgt durch zwei baugleiche Straßen. Die mechanische Reinigungsstufe umfasst einen Filterstufenrechen (Stababstand 3 mm) sowie einen belüfteten Sand-/Fettfang und eine Vorklärung. Die Vorklärung weist ein Gesamtbeckenvolumen von 2.284 m³ auf. In der 2-straßigen biologischen Reinigungsstufe, ausgeführt als vorgeschaltete Denitrifikation, kann ggf. auch eine vermehrte biologische P-Elimination erfolgen. Das Gesamtvolumen der Belebungsbecken beträgt 14.850 m³ und das Bemessungsschlammalter liegt bei 11 Tagen. Die Nachklärung erfolgt in drei horizontal durchströmten Rundbecken: Zwei Nachklärbecken mit einem Durchmesser von je 34,7 m und einem dritten Nachklärbecken mit einem Durchmesser von 40,0 m. Die Abwasserfiltration erfolgt, wie in Stammheim, ebenfalls in einem BIOFOR®-Filter, allerdings nur mit sechs Filterzellen und einer Gesamtfilterfläche von 240 m². Das gereinigte Abwasser wird in den Rhein geleitet.

Um eine genauere Vorstellung zur räumlichen Abgrenzung des Projekts AdOx Köln zu vermitteln, wird in **Bild 5** der betroffene Anlagenbereich (BIOFOR-Flockungsfilteranlage) farblich herausgestellt.

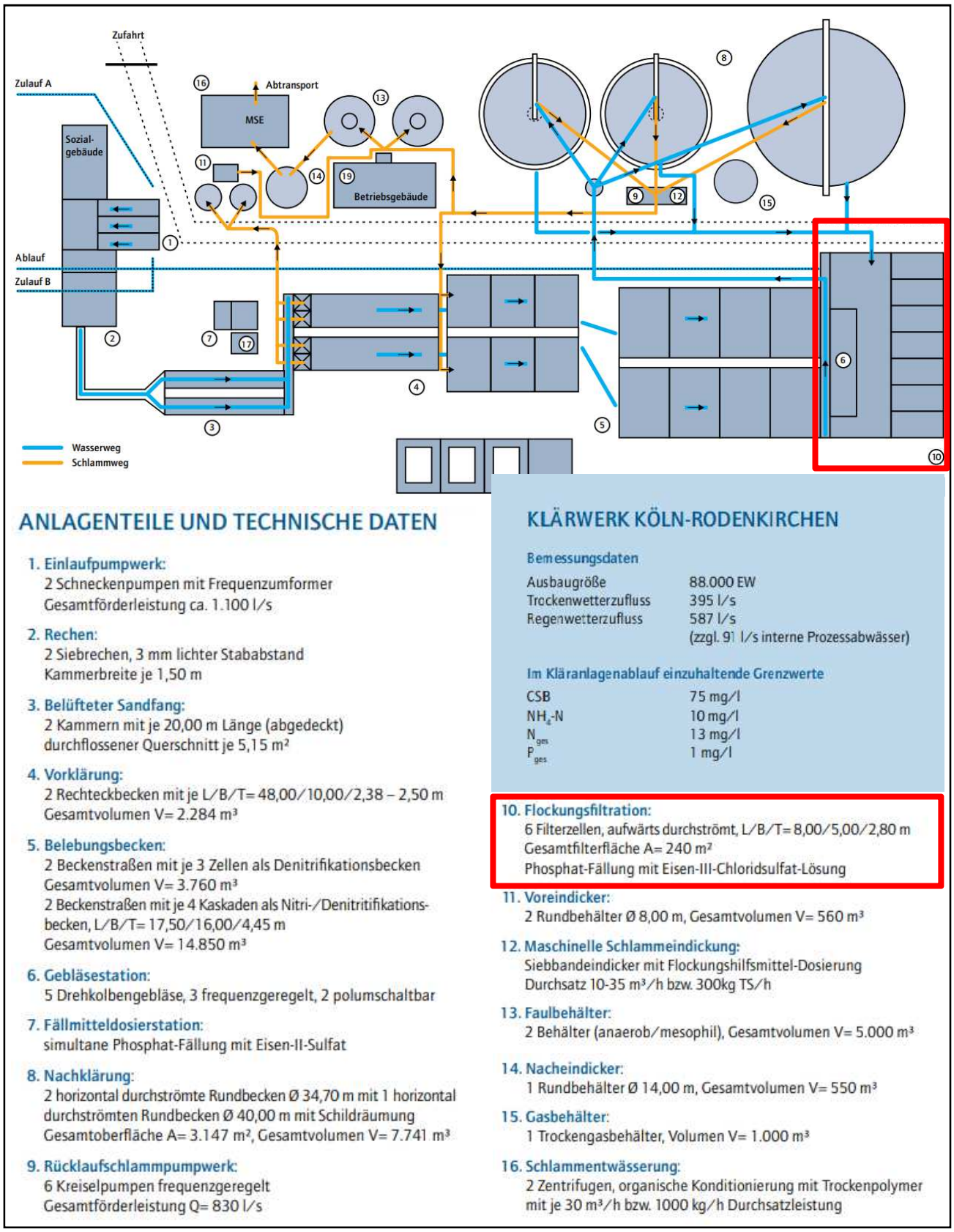


Bild 5: Räumliche Abgrenzung des Projekts AdOx Köln im Klärwerk Köln-Rodenkirchen

3 FILTERUMBAU UND BETRIEB DER GROSSTECHNISCHEN PILOTANLAGE

Bild 6: Umgebaute Filteranlage im Klärwerk Köln-Rodenkirchen (links: Seitenansicht, rechts: schräge Draufsicht)

3.1 Planungskonzept der Pilotanlage

3.1.1 Allgemeines

Für die großtechnische Umsetzung der in diesem Forschungsvorhaben untersuchten Verfahren zur Spurenstoffelimination wurden drei der sechs Zellen der BIOFOR-Filterstufe des Klärwerks Rodenkirchen genutzt (**Bild 7**):

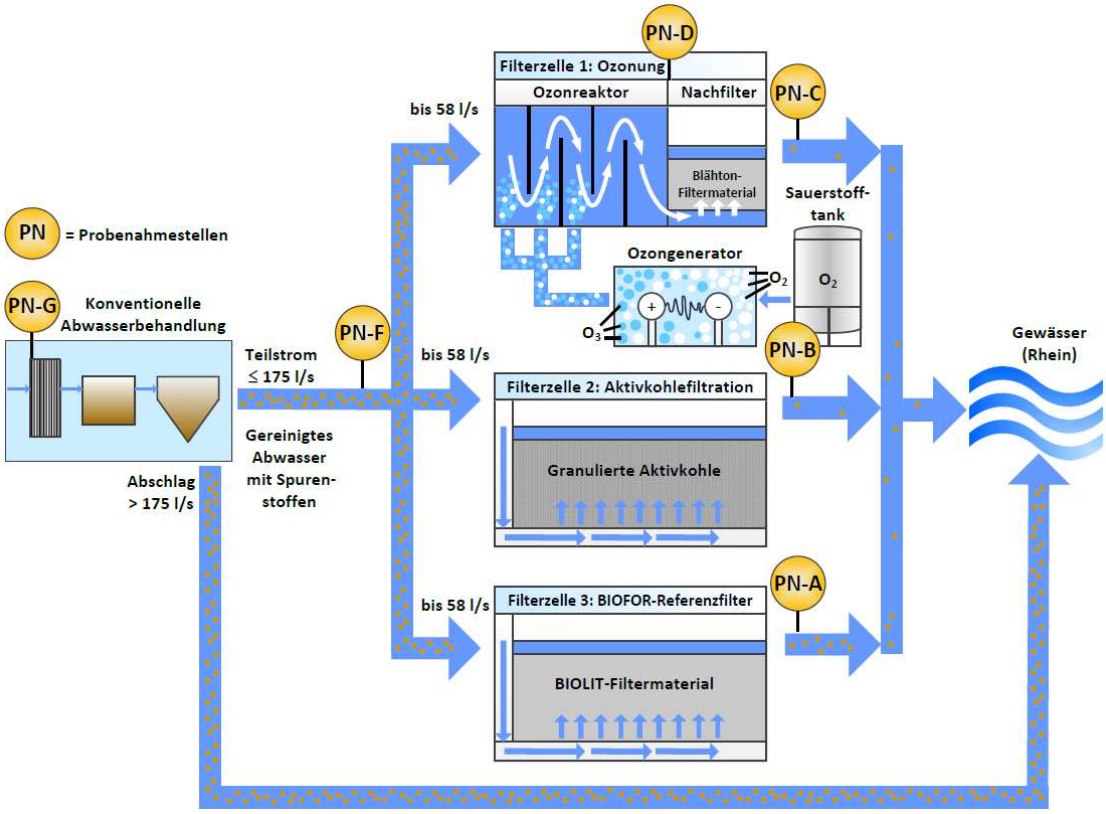


Bild 7: Verfahrensschema der Pilotanlage im Klärwerk Köln-Rodenkrichen

- **Filterzelle 1:** Umrüstung zum Ozonreaktor mit anschließendem Filter zur biologischen Nachbehandlung
- **Filterzelle 2:** Umrüstung zur Aktivkohlefiltration
- **Filterzelle 3:** Betrieb als BIOFOR-Referenzfilter

Des Weiteren wurde im Rahmen dieses Projekts die Rechenanlage vor der Filterstufe erneuert. Die Maßnahmen und Gestaltung der großtechnischen Versuchsanlagen werden in den nachfolgenden Kapiteln erläutert.

3.1.2 Zu behandelnder Teilstrom

In der Spurenstoffeliminationsstufe wird vom Ablauf der Nachklärbecken nur ein Teilstrom der gesamten Abwassermenge behandelt. Da das bei Mischwasserzulauf anfallende Regenwasser nicht bzw. nur geringfügig mit Spurenstoffen belastet ist, soll der Anteil des behandelten Regenwassers gering gehalten werden. Der Schmutzwasserzufluss hingegen soll möglichst vollständig erfasst und behandelt werden. Deshalb wird der maximale stündliche Trockenwetterzufluss von 175 l/s zur Spurenstoffelimination weitergeleitet. Die heutigen Trockenwettermengen von Rodenkirchen und Stammheim liegen deutlich niedriger als die im **Kapitel 2** genannte Bemessung der 80er Jahre. Die maßgebenden Wassermengen sind in **Tabelle 2** zusammengefasst.

Tabelle 2: Auswertung der Wassermengen für das Klärwerk Rodenkirchen (2008 – 2010)

Mischwasserabfluss	Q_M	579	l/s
Max. stündlicher Trockenwetterabfluss	$Q_{T,h,max}$	175	l/s
Täglicher Trockenwetterabfluss (im Jahresmittel)	$Q_{T,d,aM}$	107	l/s
Min. stündlicher Nachtzufluss	$Q_{T,h,min}$	42	l/s
Teilstrom zur Spurenstoffelimination (entspricht $Q_{T,h,max}$)		**175**	**l/s**

Mit dem gewählten Ansatz wird sichergestellt, dass bei Trockenwetter der gesamte Abfluss in der Spurenstoffelimination behandelt wird. Bei Mischwasserzufluss wird der Anteil des Abflusses > $Q_{T,h,max}$ nicht zur Spurenstoffelimination weitergeleitet. Auf diese Weise soll in Rodenkirchen 80 % der Jahresabwassermenge erfasst und in der Spurenstoffelimination behandelt werden (**Bild 8**).

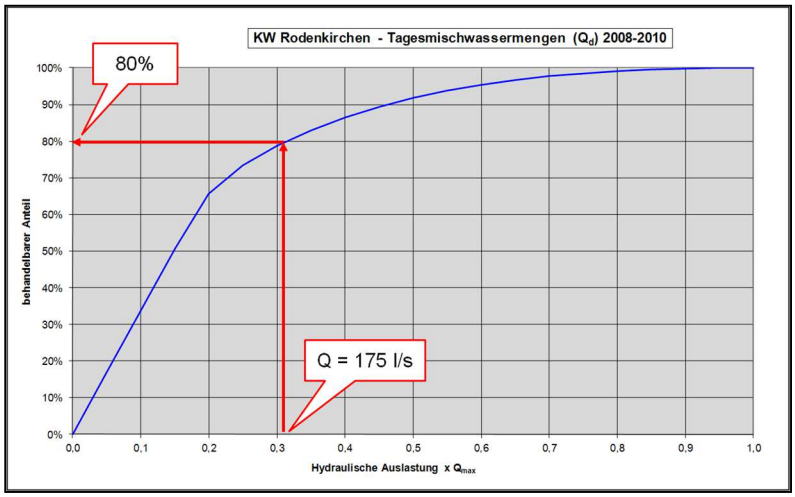


Bild 8: Anteil des behandelten Teilstroms an der Jahresabwassermenge

Eine genaue Aussage über den Prozentsatz der erfassten Jahresschmutzwassermenge ist nicht möglich, da bei Regenwetter eine Vermischung des Schmutzwassers mit dem Regenwasser stattfindet und der Anteil des Schmutzwassers in dem behandelten Teilstrom nicht beziffert werden kann (Da der Fremdwasseranteil in Rodenkirchen durchschnittlich unter 5 % liegt, wird das Fremdwasser in diesen Betrachtungen vernachlässigt). Der Anteil der behandelten Jahresschmutzwassermenge liegt jedoch in jedem Fall höher als der Anteil der behandelten Jahresabwassermenge, da an Trockenwettertagen das gesamte Schmutzwasser erfasst wird. Beim Start des Projektes wurde der mit dem Teilstrom erfaßte Anteil der Zulauffracht mit 90% abgeschätzt.

In der großtechnischen Umsetzung der Pilotanlagen auf dem Klärwerk Rodenkirchen wird die zu behandelnde Teilstrommenge von maximal 175 l/s gleichmäßig auf die drei Versuchszellen verteilt. Der maximale Zufluss pro Zelle beträgt damit ca. 58 l/s. Die Zulaufleitungen der einzelnen Zellen sind mit jeweils einer Durchflussmengenmessung ausgestattet, so dass zum einen gleichmäßige Beschickung der drei Zellen gewährleistet werden kann und des Weiteren eine möglichst genaue Bilanzierung der behandelten Wassermengen möglich ist.

3.1.3 Rechenanlage

Im Zulauf zur Filterstufe des Klärwerks Rodenkirchen wurde eine Siebtrommel zum Stör- und Feststoffrückhalt installiert (**Bild 9**). Insbesondere in der Herbstzeit kommt es des Öfteren dazu, dass sich im Ablauf der Nachklärung noch Laub aus den angrenzenden Waldgebieten befindet, das zu einem häufigen Zusetzen der Filter bzw. Filterdüsen führen würde. Mit dem Betrieb der Versuchsreaktoren ist eine erhöhte Anforderung an den Anlagenschutz gegeben, weshalb eine automatisierte Reinigung in Form der Siebtrommel hergestellt wurde. Bei dem Aggregat handelt es sich um eine Siebtrommel mit einer Maschenweite von 1 mm und einem Trommeldurchmesser von 1,4 m, die im Zulaufgerinne der Filterstufe eingebaut wurde. Zur Förderung des Siebguts ist eine Exzenterschneckenpumpe installiert. Das Rechengut wird in den Kanal der Straßenentwässerung geleitet. Die Maschenweite wurde mit 1mm feiner als die Spaltweite der Filterdüsen von 2,5 mm gewählt, damit im Abwasserverteilsytem vor dem Filterbett die Siebtrommel das Nadelöhr für Feststoffe darstellt, und nicht etwa die unzügänglichen Filterdüsen.

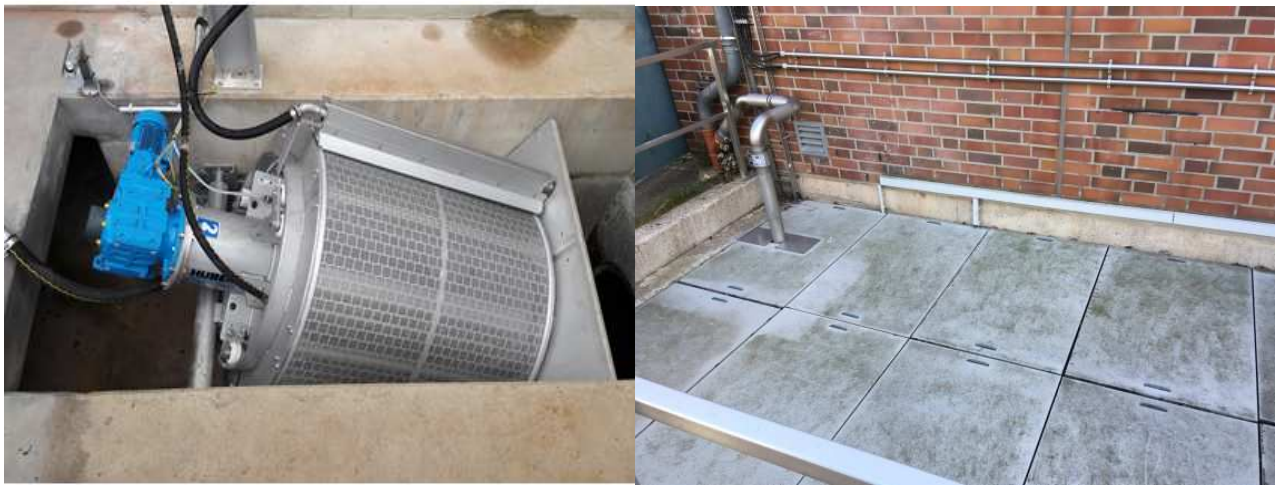


Bild 9: Rechenanlage im Zulaufgerinne der Filteranlage (links: Siebtrommel, rechts: Abdeckung)

3.1.3.1 Verfahrens- und Funktionsbeschreibung

Die Siebtrommel ist für den maximalen hydraulischen Durchsatz von 175 l/s ausgelegt. Das Wasser fließt durch die offene Stirnseite in den Siebkorb und durchströmt dann das Maschengewebe. Dabei werden Feststoffe, Haare und andere partikuläre Stoffe zurückgehalten.

Der Wasserspiegel vor der Siebtrommel wird mittels einer Ultraschallmessung erfasst. Wenn infolge der Belebung der Siebtrommel der Wasserstand vor dem Aggregat einen eingestellten Wert erreicht, beginnt die Reinigung des Siebkorbs. Dazu dreht sich der Siebkorb langsam um die eigene geneigte Achse. Am Scheitel des Siebkorbs ist eine ist eine Düsenleiste angeordnet, mit der Wasser von außen auf das Maschengewebe gespritzt wird. Dabei werden die Feststoffe vom Gewebe gelöst und in einen Trichter in der Mitte des Siebkorbs geschwemmt. Das Siebgut setzt sich hauptsächlich aus Laub und Algen zusammen. Es wird mittels einer Pumpe abgesaugt und wird in die Straßenentwässerung gefördert. Von dort aus fließt es im Freigefälle dem Zulaufpumpwerk zu und wird in den nachfolgenden Anlagenteilen aus dem Abwasser entnommen bzw. abgebaut.

3.1.4 Filterzelle 1: Ozonung

Die Filterzelle 1 wurde in zwei Bereiche aufgeteilt. Im vorderen Bereich befindet sich der Ozonreaktor (**Bild 10**), welcher mittels Strömungsleitwänden und Ablauftulpe als Schlaufenreaktor in Form eines vertikalen Labyrinthes realisiert wurde. Im hinteren Bereich der Filterzelle 1 wurde die biologische Nachbehandlung (s. **Kapitel 3.1.5**) angeordnet.

Bild 10: Blick in abwassergefüllten Ozonreaktor (bei abgenommenen Deckel und ohne Begasung)

3.1.4.1 Klärtechnische Bemessung

Die Auslegung des Ozonreaktors erfolgte auf Grundlage vorgehender Ozonzehrungsversuche sowie CFD-Simulationen. Die gewählten Abmessungen des Ozonreaktors sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 3: Abmessungen des Ozonreaktors (ohne Ablaufkammer)

Länge	3,40	m
Breite	2,40	m
Verhältnis Länge/Breite	1,4	
Wassertiefe	7,40	m
Volumen	60,4	m³

Der Reaktor ist der Länge nach gleichmäßig in vier Kompartimente aufgeteilt, drei zur Begasung und eines zur Entgasung, sowie der Ablaufkammer.

Mit den oben gewählten Reaktordimensionen ergeben sich die folgenden Prozessparameter:

Tabelle 4: Prozessparameter des Ozonreaktors (ohne Ablaufkammer)

Hydraulische Aufenthaltszeit		
bei Q_{max}	17,3	min
bei Q_{mittel}	28,2	min
bei Q_{min}	71,9	min

Die mittlere DOC-Konzentration im Ablauf der Nachklärung beträgt ca. 10 mg/l. Der spezifische Ozoneintrag wird mit z = 0,7 mg O3/mg DOC angesetzt. Als minimale Ozondosis wurden daher 1,5 mg O_3/l angesetzt. Es erfolgt keine Kompensation für die Ozonzehrung durch Nitrit. Während des Versuchsbetriebes der Ozonung liegen die 24h-Mischproben bei 0,05 mgNO2_N/l. Im Winter werden Peaks von 0,5 mgNO2_N/l erreicht. Dies ist durch die Kapaziät der Ozonprokduktion abzudecken und bei den Betriebskosten zu berücksichtigen. Im April 2019, nach dem Versuchsbetrieb AdOx, wurde die Belüftungsregelung durch variable Sauerstoff-konzentrationen in der Belebung energetisch optimiert. Bei weiteren Versuchen zur Ozonung ist der Nitritgehalt neu aufzunehmen.

Tabelle 5: Gewählte Ozondosen

Ozondosis		
Maximum	7,0	mg O_3/l
Mittel	4,0	mg O_3/l
Minimum	1,5	mg O_3/l
Ozonproduktion		
Maximum	1.470	g O_3/h
Mittel	514	g O_3/h
Minimum	76	g O_3/h

3.1.4.2 Reaktordesign

Reaktordesign - Kinetik

Für die Planung der Pilotanlage zur Ozonung wurden in Phase-1 des Projektes AdOx Köln Untersuchungen zum Ozon-Zehrungsverhalten des Kölner Abwassers durchgeführt. Die Durchführung der Ozon-Zehrungsversuche orientierte sich an der Arbeit von (Nöthe, 2009).

In der CFD (Benstöm, et al., 2013), Anhang 10.9 und 10.10) zur Geometrie des geplanten Ozonreaktors wurde neben der Durchströmung im begasten Reaktor auch das Abbauverhalten für die Spurenstoffe Diclofenac und Metropolol durch Ozon simuliert. Dabei gingen die Ergebnisse der Zehrungsversuche ein, also auch die Arbeit von (Nöthe, 2009).

Reaktordesign – Strömungsprofile für Wasser und Gas

In dieser grundlegenden Arbeit durch (Nöthe, 2009) wurden die Ergebnisse zur Kinetik durch Versuchen mit Begasungssäulen mit einem Durchmesser von 12 und 20 cm erzielt. Dabei lagen ausgeprägte Randeffekte vor, die zu einer deutlichen Überlagerung der axialen Zirkulation durch radialen Queraustausch führte.

Aus (Nöthe, 2009) mit freundlicher Genehmigung des Shaker Verlages vom 23. November 2018:

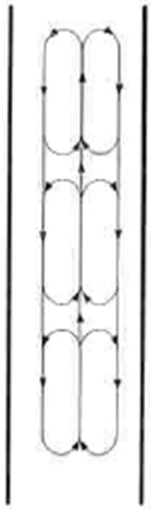


Bild 2-7: Zirkulationsströmung (schematisch)

Bild 11: Zirkulationsströmung und radialer Queraustausch in der Blasensäule

Die Verteilung des Gases über den Querschnitt wurde näherungsweise als konstant angenommen, die Gasphase wurde als Propfenströmung modelliert.

In der klassischen Belüftung der kommunalen Abwassertechnik kommt es hingegen durch einen „Airlift" zur Ausprägung einer Walzenströmung über die gesamte Wassersäule. Dies erhöht die Steiggeschwindigkeit über den Belüftern. Für den Stoffübergang des Gases aus den Gasblasen in die wäßrige Phase steht dann nur noch eine verminderte Verweilzeit zur Verfügung. Die Walzenbildung führt beim Ozoneintrag über bodennahe Diffusoren zu einem Kurzschluß vom Ozoneintrag in das Kopfgas des Reaktors und vermindert die Ausnutzung des produzierten Ozons.

Bei Ausführung des Ozonreaktors als vertikales Labyrinth und Ozoneintrag über Diffusoren wird erwartet, dass sich dieser Effekt in einem Gegenstrom-Kompartiment (Wasser im Abstrom) abschwächt und in einem Gleichstrom-Kompartiment (Wasser und Gas im Aufstrom) verstärkt. Daher wird bei vertikalen Labyrinthen die Begasung im Aufstrom-Kompartiment in der Regel vermieden, obwohl eine Verteilung des Ozoneintrages auf mehrere Kompartimente als förderlich für den Ozoneintrag sowie für die Verminderung der Bromatbildung angesehen wird.

Zur Optimierung von Betriebskosten und zur Minmierung der Bromatbildung ist eine bauliche Ausführung des Ozonreaktors anzustreben, welche die Vorteile einer Gaverteilung analog **Bild 11** für die Pilotanlage Rodenkirchen und im Weiteren in der Skalierung für das GKW Stammheim aufrechterhält.

Reaktordesign – Strömungssimulation CFD

Daher wurde ein Reaktor als vertikales Labyrinth mit einer hohen Belegungsdichte für die Diffusoren gewählt. In der Strömungssimulation (Benstöm, et al., 2013) Anhang 10.10) wurde der Betrieb bei niedriger und hoher Last mit den Kesselzahlen von 3,5 und 5,4 als „gute Propfenströmung" für die Wasserphase belegt. Die Ozonkonzentration im Wasser sowie die Restkonzentration von Diclofenac und Metropolol weisen einen Gradienten über die Reaktorhöhe auf.

Reaktordesign – Tracer-Versuch

Vor Inbetriebnahme wurde die bauliche Ausführung für die in der CFD getroffenen Annahmen durch einen Tracer-Versuch am realisierten Objekt überprüft.

Reaktordesign –Überwachung im Betrieb

Für das kritischere, im Gleichstrom begaste Kompartiment 2 wurde das Ansprechverhalten von Ozon im Kopfgas überpüft. Außerdem wurde der Verlust von Ozon ins Abgas für die Fahrweisen Gegenstrom- und Gleichstrom-Begasung abgeschätzt.Mit dieser Kette von Maßnahmen sollte festgestellt werden, wieweit es die Annahme zur Gasverteilung (**Bild 11**) aus der grundlegenden Arbeit zur Kinetik bis in die betriebliche Praxis der großtechnischen Pilotanlage in Rodenkirchen geschafft hat.

Reaktordesign – Sauerstoffeintragsversuch

Inwieweit sich die Qualität der Diffusoren für den Gaseintrag über die Dauer der Versuche stabil aufrechterhalten hat, das sollte über zwei Sauerstoffeintragsversuche ermittelt werden - vorher und nachher. Aufgrund von Einschränkungen des technischen Equipments konnte der Nachher-Versuch leider nicht mehr durchgeführt werden. Daher wird in diesem Bericht auf den Sauerstoffeintragsversuch nicht näher eingegangen.

3.1.4.3 Bauliche Ausrüstung

Zur Umsetzung von Ozonung und dem nachgeschalteten biologischen Filter für die großtechnische Versuchsanlage wurde die Filterzelle 1 des ursrprünglichen BIOFOR-Filters ausgewählt. Die erforderlichen Flächen und Volumina wurden durch die klärtechnische Bemessung bedingt. Da die vorgegebenen Volumina kleiner als das Gesamtvolumen einer vorhandenen Filterzelle sind, wurde es möglich, den Ozonreaktor und den Filter für die biologische Nachbehandlung innerhalb einer ursprünglichen Filterzelle zu errichten. Dazu wird die Filterzelle mittels Trennwänden unterteilt.

Der Filter für die biologische Nachbehandlung wird vor Kopf über die gesamte Breite der Filterzelle errichtet. Auf diese Weise können die vorhandenen Spülwasserleitungen sowie die Spülwasser- und Klarwasserrinne für den Filter weiter genutzt werden. Der Filter wird über eine Trennwand vom Rest der Zelle abgetrennt. Eine detailliertere Beschreibung des Filters zur biologischen Nachbehandlung kann **Kapitel 3.1.5** entnommen werden.

Um den Wasserspiegel von ca. 7,40 m im Ozonreaktor realisieren zu können, werden die umschließenden Wände des Reaktors in einer Höhe von 8,0 m errichtet. Die vorhandene Außenwand der Filterzelle muss dazu aufgestockt werden.

Der Wasserspiegel im Reaktor wird durch eine Ablaufschwelle auf einer Höhe von 7,40 m sichergestellt. Um Kurzschlussströmungen in dem Reaktor zu verhindern, werden Leitwände aus Edelstahl eingebaut. Dadurch wird der Reaktor in insgesamt vier gleich große Kompartimente unterteilt. Aufgrund der beengten Platzverhältnisse in dem Ozonreaktor wurden die Leitwände als ziehbare Edelstahltafeln ausgeführt.

Die Decke des Ozonreaktors besteht aus einer Betonfertigteilplatte, die mittels eines Autokrans abgenommen werden kann, um die Leitwände auszubauen. Der Betondeckel liegt umliegend auf einer ozonbeständigen Dichtung auf.

3.1.4.4 Technische Ausrüstung

Die technische Ausrüstung der Ozonung umfasst die folgenden Komponenten, die nachstehend erläutert werden:

- Sauerstofftank
- Ozonerzeuger
- Kühler
- Ozonreaktor mit Ozoneintragssystem (Diffusoren)
- Restozonvernichter
- Messtechnik

Sauerstofftank

Der für die Ozonerzeugung erforderliche Flüssigsauerstoff wird in einem Tank (**Bild 12**) vorgehalten. Die Bereitstellung des Tanks und die Lieferung des Flüssigsauerstoffs erfolgt durch eine Gasfirma. Der flüssige Sauerstoff aus dem Sauerstofftank wird über zwei Verdampfer in den gasförmigen Zustand überführt und über eine Rohrleitung zum Ozonerzeuger geleitet.

Bild 12: Sauerstofftank (links: während Befüllung, rechts: Nahansicht)

Ozonerzeuger

Der Ozonerzeuger (**Bild 13**) ist in dem Raum zwischen dem Chemikalienraum und der Eingangshalle des Filtergebäudes aufgestellt. Die Sauerstoffversorgung für die Ozonerzeugung erfolgt über eine Edelstahl-Verbindungsleitung mit dem Sauerstofftank. Das erzeugte Ozonproduktgas wird über eine Edelstahlrohrleitung durch den Chemikalienraum zu dem Ozonreaktor (Filterzelle 1) geführt.

Bild 13: Ozonerzeuger (links) und Kühler (rechts)

Der Ozonerzeuger vom Typ SMOevo 410 der Firma Xylem/Wedeco ist ein wassergekühlter Röhrenozonerzeuger in senkrechter Bauform, der mit dem „Wedeco Effizon Evo 2G Elektrodensystem" bestückt ist. Der innere Aufbau des Ozonerzeugers realisiert die Herstellung von Ozon aus sauerstoffhaltigen Gasen gemäß dem Prinzip der „Stillen elektrischen Entladung" oder dem „nicht thermischen Plasma".

Der Aufstellraum des Ozonerzeugers ist mit einem Gaswarngerät ausgestattet. Ab einer Ozonkonzentration von 0,1 ppm in der Raumluft werden die Blitzleuchten aktiviert. Ab 0,2 ppm ertönt zusätzlich das akustische Warnsignal und der Ozonerzeuger wird heruntergefahren. Darüber hinaus ist eine technische Entlüftung installiert, die bei Bedarf einen Luftwechsel in dem Raum sicherstellt.

Zur Abführung der bei der Ozonerzeugung entstehenden Wärme wird der Ozonerzeuger gekühlt. Hierbei wird das Kühlwasser (Kältemittelgemisch aus 1/3 Antifrogen und 2/3 Trinkwasser) über ein luftgekühltes außen aufgestelltes Kühlaggregat im Kreis gefahren. Die Vorlauftemperatur der Kühlung wurde zunächst auf 11 °C eingestellt, seit dem 9. Februar 2019 auf 17 °C.

Ozonreaktor mit Ozoneintragssystem (Diffusoren)

Bild 14: Diffusorengitter am Boden des Ozonreaktors (links: Nahansicht, rechts: Draufsicht bei Sauerstoffeintragsversuch)

Die Beschickung des Ozonreaktors erfolgt über eine Edelstahlleitung vom Rohwasserfallschacht aus, die im Kopfbereich des Ozonreaktors endet. In der Zulaufleitung ist eine Mengenmessung sowie ein Schieber zur Regelung des Durchflusses installiert. Durch die Leitwände (Edelstahltafeln) wird der Ozonreaktor in vier Kompartimente und eine Ablaufkammer unterteilt. Die Kompartimente werden dabei wechselweise abwärts bzw. aufwärts durchströmt, so dass sich eine vertikale, schlaufenförmige Durchströmung des Reaktors einstellt. In der Ablaufkammer wird das Wasser über eine „Tulpe" in Form einer senkrechten Fallleitung abgezogen. Der Ablauf des Ozonreaktors wird über einen Schieber unter den Düsenboden des Filters für die biologische Nachbehandlung geleitet. Da sich bei der Ablauftulpe zeigte, dass bei der Überströmung der Schwelle Gas aus dem Ozonreaktor mitgerissen wird und im nachfolgenden Filter zur biologischen Nachbehandlung ausgast, wurde nachträglich über der Tulpe noch eine getauchte Haube installiert. Auf diese Weise erfolgt eine Abtrennung zum Gasbereich des Reaktors und somit wird sichergestellt, dass nur Umgebungsluft, jedoch kein ozonhaltiges Gas mitgerissen wird und unkontrolliert ausgasen kann.

Das vom Ozonerzeuger produzierte Ozongas wird über eine Edelstahlrohrleitung in den Ozonreaktor geführt. Der feinblasige Eintrag des Ozongases in das Abwasser erfolgt über keramische Diffusoren. Die ersten drei Kompartimente des Ozonreaktors werden mit Diffusoren ausgestattet. Je Diffusorstrang geht eine Fallleitung mit Absperrarmatur und Durchflussmessung von der Hauptozongasleitung ab. Auf diese Weise kann das Ozongas in mehrere Kompartimente gleichzeitig oder bei Bedarf nur in einzelne Kompartimente eingetragen werden.

Die Diffusorengitter sind höhenverstellbar aufgeständert, um ggf. eine Anpassung für den Gasüberriß in das nachfolgende Kompartiment sowie für den Totraum unterhalb der Diffusoren vorzunehmen. Bei Inbetriebnahme wurde die Einstellung durch Abgleich der Strömungssimulation mit einem Tracer-Versuch überprüft. Mit dem positiven Ergebnis der Überprüfung wurde die ursprüngliche, tiefe Einstellung für die Diffusorengitter unverändert beibehalten.

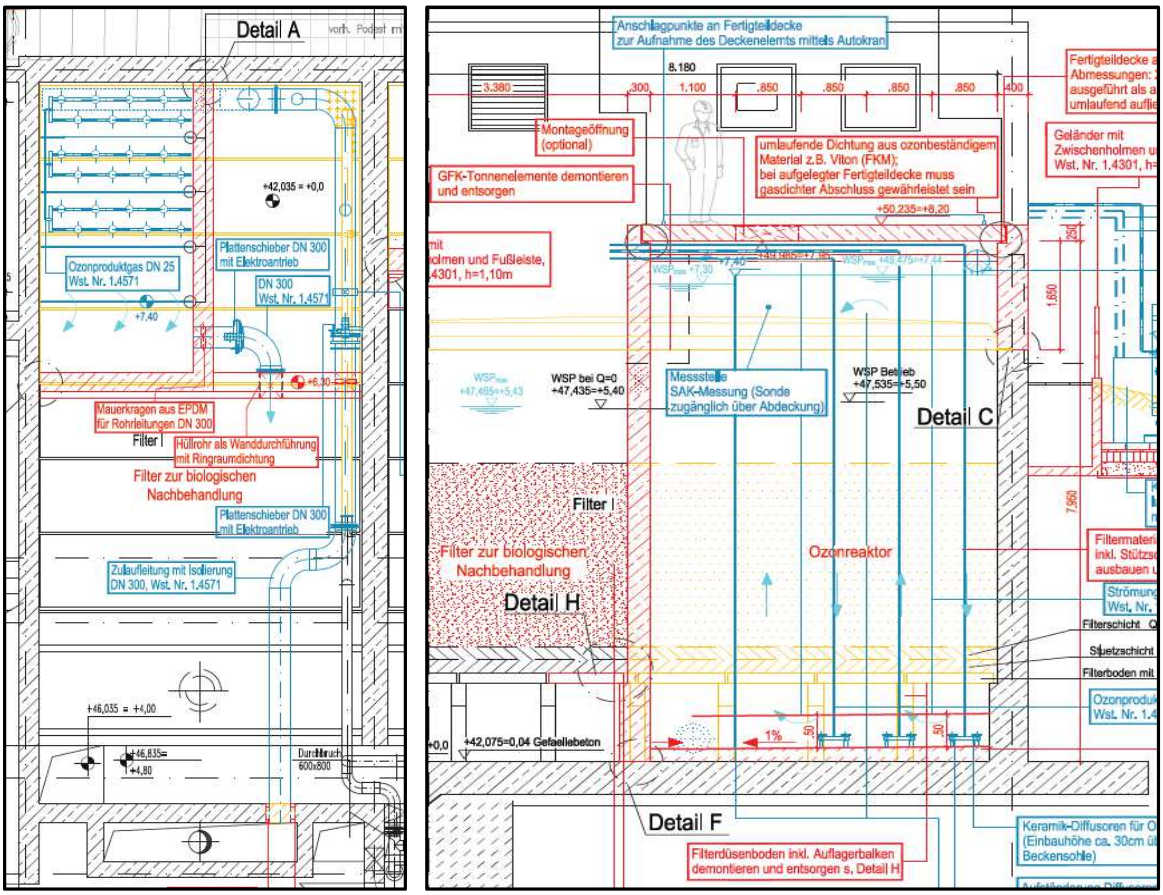


Bild 15: Grundriss (links) und Längsschnitt (rechts) des Ozonreaktors

Restozonvernichter

Bild 16: Restozonvernichter (links) und oberseitiges Auslassrohr (rechts)

Die Luft oberhalb des Wasserspiegels in dem Ozonreaktor wird über einen Seitenkanalverdichter (Gebläse) abgesaugt und dem Restozonvernichter zugeführt. Hier wird nach dem Prinzip der katalytischen Restozonvernichtung das Restozon in dem Abgas in molekularen Sauerstoff umgewandelt. Die Ozonkonzentration der Abluft, die in die Atmosphäre entlassen wird, darf 0,02 mg/m³ nicht überschreiten (gemäß ZH 1/474).

Um eine sichere Funktion des Katalysators zu gewährleisten, wird die Temperatur des wasserdampfgesättigten Abgases mittels einer elektrischen Heizung so erhöht, dass eine Kondensation von Wasser in den Katalysatorporen verhindert wird. Zusätzlich wird ein Demister installiert, um den Restozonvernichter vor Wassereinläufen zu schützen.

Bei Ausfall des Restozonvernichters (Störung Abluftgebläse) wird eine Störmeldung ausgegeben und der Ozonerzeuger heruntergefahren.

Durch den Eintrag des Ozongases auf der einen Seite und die Absaugung über das Restozonvernichter-Gebläse auf der anderen Seite stellen sich in dem Ozonreaktor unterschiedliche Druckverhältnisse ein. Um eine Beeinflussung der Funktionalität und Beschädigung des Bauwerks durch zu großen Über- oder Unterdruck zu verhindern, ist ein Über- und Unterdruckventil installiert. Im Betrieb zeigte sich jedoch, dass zusätzlich hierzu noch eine kontrollierte Nachströmung von Umgebungsluft sinnvoll ist, da mit dem Gebläse gerade bei geringen eingetragenen Ozongasmengen ansonsten ein zu großer Unterdruck erzeugt wird.
Die Fördermenge des Seitenkanalverdichters wird durch den gasseitigen Unterdruck direkt am Abzug hinter dem Ozonreaktor geregelt. Die Nachströmung von Fremdluft wird durch einen definiert eingestellten Spalt kontrolliert.

Messtechnik
Die folgenden verfahrenstechnischen Messungen sind für die technische Ausrüstung der Ozonung installiert:

- Ozonkonzentration im Produktgas
- Ozonkonzentration in der Flüssigphase (Ablauf Ozonreaktor) (**Bild 17**)
- Ozonkonzentration im Abas
- Durchflussmengenmessung in der Zulaufleitung zum Ozonreaktor und Füllstandsmessung im Reaktor
- SAK-Messung im Zu- und Ablauf des Ozonreaktors (**Bild 17**)
- Durchflussmengenmessung Ozonproduktgas
- Automatischer Probenehmer im Ablauf Ozonreaktor

Für die Abgasmenge liegt keine Online-Messung vor. Sie wurde punktuell über die Kennlinie und die Drehzahl des Seitenkanalverdichters ermittelt.

Bild 17: SWAN-Messung für Ozonkonzentration im Ablauf (links) und SAK-Sonde von Hach Lange (rechts)

3.1.4.5 Verfahrens- und Funktionsbeschreibung

Das Wasser fließt dem Ozonreaktor über die Zulaufleitung zu und tritt durch das gelochte Ende des Rohres in den Ozonreaktor ein. Es durchströmt dann abwärts zunächst das erste Kompartiment des Reaktors. Anschließend werden die nachfolgenden Kompartimente abwechselnd aufwärts und abwärts durchströmt.

Der Eintrag des Ozongases kann variabel gestaltet werden. In der Grundeinstellung wird das Ozongas im Gegenstrom zum abwärts fließenden Wasser, eingetragen, d.h. im ersten und/oder dritten Kompartiment. Wenn nur das dritte Kompartiment begast wird, reduziert sich die Kontaktzeit in dem Reaktor auf ca. die Hälfte. Eine weitere Alternative besteht darin, nur das zweite Kompartiment zu begasen. Auch hier reduziert sich die Kontaktzeit auf ca. ¾ der gesamten hydraulischen Aufenthaltszeit. Des Weiteren erfolgt hier die Begasung im Gleichstrom (gleiche Strömungsrichtung des Ozongases und des Wassers).

Die Regelung der Ozonerzeugung bzw. der Ozondosis kann proportional zum Zufluss oder über die Ozonkonzentration im Ablauf des Reaktors oder optional über die SAK-Messungen erfolgen. Die Regelung des Ozoneintrags kann prinzipiell über eine Veränderung des Gasvolumenstroms oder eine Veränderung der Ozonkonzentration im Produktgas bewerkstelligt werden, wobei die Regelung über den Gasvolumenstrom hinsichtlich der Betriebskosten zu bevorzugen ist. Dabei ist jedoch zu beachten, dass für die Diffusoren eine gewisse Mindestbeaufschlagung mit Gas sichergestellt werden muss, um das gewünschte Blasenbild zu erzielen.

Der Wasserspiegel wird durch eine Übefallkante in der Ablaufkammer eingestellt. In begasten Kompartimenten stellt sich durch den Volumenanteil des Gases eine geringere Dichte ein. Der Spiegel einer Wasser-Gas-Säule fällt dadurch etwas höher, als für die reine Wassersäule. Die Trennwände sind höher gezogen als die Überfallkanten, um ungezielte Strömungsanteile zu minimieren. Im **Kapitel 4.2.5.1** zum Tracerversuch wird dargestellt, inwieweit die Annahmen der Strömungssimulation durch die Bauausführung abgedeckt werden.

Der Ablauf wird aus der Ablaufkammer über die Tulpe abgezogen und von dort aus wird das mit Ozon behandelte Abwasser über einen Schieber unter den Düsenboden des Filters für die biologische Nachbehandlung geleitet.

3.1.5 Filterzelle 1: Biologische Nachbehandlung

Dem Ozonreaktor nachgeschaltet befindet sich im hinteren Bereich der Filterzelle 1 die Filtereinheit für die biologische Nachbehandlung (**Bild 18**).

Bild 18: Filter der biologischen Nachbehandlung bei Spülung (links) und mit abgesenktem Wasserspiegel (rechts)

3.1.5.1 Allgemeines

Bei der Ozonung von Abwasser können Transformationsprodukte entstehen, die eine biologische Nachbehandlung des mit Ozon behandelten Abwassers erforderlich machen können. Auf dem Klärwerk Köln-Rodenkirchen wurde als Nachbehandlungsstufe ein biologischer Filter genutzt, da die entsprechende Infrastruktur bereits vorhanden ist und ohne wesentliche Modifikationen genutzt werden kann.

3.1.5.2 Klärtechnische Bemessung

Die Abmessungen des Filters zur biologischen Nachbehandlung ergeben sich über den Bereich der Filterzelle 1, welcher durch die Trennwand abgetrennt wird.

Tabelle 6: Abmessungen des Filters zur biologischen Nachbehandlung

Länge	3,38	m
Breite	5,00	m
Filterbetthöhe (inkl. Stützschicht)	3,20	m
Filterfläche	16,9	m²
Filterbettvolumen	54,1	m³

Mit diesen Abmessungen werden die nachfolgend zusammengefassten Prozessparameter erzielt:

Tabelle 7: Prozessparameter des Filters zur biologischen Nachbehandlung

Filterbetthöhe (inkl. Stützschicht)	3,20	m
Kontaktzeit		
bei Q_{max}	16	min
bei Q_{mittel}	25	min
bei Q_{min}	64	min
Filtergeschwindigkeit		
bei Q_{max}	12,4	m/h
bei Q_{mittel}	7,6	m/h
bei Q_{min}	3,0	m/h

3.1.5.3 Bauliche Ausrüstung

Der Filter für die biologische Nachbehandlung des Ablaufs des Ozonreaktors wurde zusammen mit dem Ozonreaktor in der Filterzelle 1 integriert. Durch eine Trennwand wurde der vordere Bereich der Zelle abgetrennt und für die Filtration genutzt. Die vorhandene Abzugsmimik sowie die Spülleitungen der Filteranlage konnten auf diese Weise weiter genutzt werden.

Als Filtermaterial für den Filter der biologischen Nachbehandlung wurde folgendes Material eingesetzt:

- Stützschicht: Basalt (Fabrikat Everzit, Schicht 1: 7,1-12,5 mm, Schicht 2: 4,5-8,0 mm)
- Filterbett: Blähton (Fabrikat FILTRALITE® NC), Körnung 1,5-2,5 mm

Bild 19: Stützschicht 1 (links), Stützschicht 2 (Mitte), Blähton (rechts)

Der Düsenboden der Filterzelle wurde auf die neuen Abmessungen der Zelle angepaßt. Dazu wurde die Düsenbodenplatte im Bereich der Trennwand ausgebaut und eine neue Bodenplatte mit den angepassten Maßen hergestellt.

3.1.5.4 Technische Ausrüstung

Die Filterdüsen im Filterboden wurden erneuert. Dabei wurden neue Düsen analoger Bauart zu den Düsen im vorherigen BIOFOR-Filter mit einer Schlitzweite von 2,5 mm eingesetzt (s. auch **Bild 23** im **Kapitel 3.1.6.3**).

Zur Spülung des Filters werden die vorhandenen Spülwasserpumpen sowie Spülluftgebläse genutzt.

Im Ablauf des Filters wird mittels eines automatischen Probenehmers eine 24-h-Mischprobe aus der Spülabwasserkammer genommen.

3.1.5.5 Verfahrens- und Funktionsbeschreibung

Der Ablauf des Ozonreaktors wird über einen Schieber in der Ablaufkammer unter den Düsenboden des Filters zur biologischen Nachbehandlung geleitet. Von dort fließt das Wasser durch die Filterdüsen, durchströmt aufwärts das Filterbett, wird über die Ablaufschwelle abgezogen und fließt in der Klarwasserrinne ab.

Eine Spülung des Filters erfolgt, sobald ein definierter Druckwiderstand erreicht wird oder nach einem vorgegebenen Zeitintervall. Zur Spülung wird die Beschickung des Filters gestoppt, dazu wird der Schieber in der Ablaufkammer des Ozonreaktors geschlossen. Während der Spülung des Filters muss zudem der Zulaufschieber zum Ozonreaktor geschlossen werden, da das zufließende Wasser in diesem Zeitraum nicht zum nachgeschalteten Filter abgeführt werden kann.

Zu Beginn des Spülvorgangs wird der Wasserspiegel bis knapp über das Filterbett abgesenkt. Dazu wird über Öffnen der entsprechenden Klappen Wasser im freien Gefälle aus dem Filter in das Spülabwasserbecken geleitet. Gleichzeitig wird der Spülwasserablauf in der Spülwasserrinne geöffnet. Bei Erreichen des minimalen Füllstandes im Filter werden die Entleerungsklappen geschlossen, die Spülluftklappe geöffnet und ein Spülluftgebläse gestartet. Es wird ein Luftpolster im Düsenbodenraum erzeugt und eine Luftspülung durchgeführt. Nach einer vorgegebenen Taktzeit wird eine Spülwasserpumpe zugeschaltet, die Spülwasserklappe geöffnet und die kombinierte Luft-Wasser-Spülung gestartet. Am Ende der Luft-Wasser-Spülung wird das Spülluftgebläse gestoppt und das Spülluftventil geschlossen und der Düsenbodenraum entlüftet. Es folgt eine Wasserspülung. Das während der (Luft-)Wasser-Spülung anfallende Spülabwasser wird über den Spülabwasserablauf in der Spülabwasserrinne aus dem Filter abgeführt und in das Spülabwasserbecken geleitet. Zur Beendigung der Wasserspülung werden die Spülwasserpumpen gestoppt und die Spülwasserklappe geschlossen. Der Spülvorgang ist damit abgeschlossen und der Filter (sowie der Ozonreaktor) kann durch Öffnen des Zulaufschiebers wieder in Betrieb genommen werden.

3.1.6 Filterzelle 2: GAK-Filter

Die Filterzelle 2 beinhaltet den granulierten Aktivkohlefilter (**Bild 20**).

Bild 20: Filter mit granulierter Aktivkohle bei Spülung (links) und bei Filterbetrieb (rechts)

3.1.6.1 Klärtechnische Bemessung

Die angesetzten Bemessungsparameter für die Versuchsanlage des GAK-Filters auf dem Klärwerk Rodenkirchen sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 8: Bemessungsparameter des GAK-Filters

Filterbetthöhe (inkl. Stützschicht)	2,50	m
Kontaktzeit (empty bed contact time)		
bei Q_{max}	19	min
bei Q_{mittel}	31	min
bei Q_{min}	78	min
Filtergeschwindigkeit		
bei Q_{max}	8,0	m/h
bei Q_{mittel}	4,9	m/h
bei Q_{min}	1,9	m/h

Die Abmessungen der umgerüsteten Filterzelle 2 sind in **Tabelle 9** aufgelistet.

Tabelle 9: Abmessungen des GAK-Filters

Länge	5,25	m
Breite	5,00	m
Filterbetthöhe (inkl. Stützschicht)	2,50	m
Filterfläche	26,3	m²
Filterbettvolumen	65,6	m³

Für die Spülung des Filters gelten die nachfolgenden Bereiche als Richtwerte:

Tabelle 10: Spülgeschwindigkeiten des GAK-Filters

Spülgeschwindigkeit Wasser	10 - 30 m/h
Spülgeschwindigkeit Luft	50 - 60 m/h

Die tatsächlichen Spülgeschwindigkeiten werden in Abhängigkeit von den durchgesetzten Bettvolumina und der Wassertemperatur anhand einer Matrix ausgewählt. Einzelheiten zum Spülprogramm und zur Spültaktung werden im **Kapitel 4.1.4.3** „Betrieb und Versuchsdurchführung: Aktivkohlefiltration" dargestellt.

3.1.6.2 Bauliche Ausrüstung

Für die Umsetzung der GAK-Filtrationsversuchsanlage wurde die Filterzelle 2 umgerüstet. Dabei wurde die Filterfläche der Zelle von den vorhandenen 41 m² auf ca. 26 m² zu reduzieren, um die in **Tabelle 8** aufgeführten Prozessparameter umzusetzen. Zu diesem Zweck wurde in der Filterzelle eine Trennwand errichtet und der Filterdüsenboden entsprechend angepasst (**Bild 21**). Die Befüllung mit gewässerter Aktivkohle erfolgt über einen Befüllstutzen (**Bild 22**).

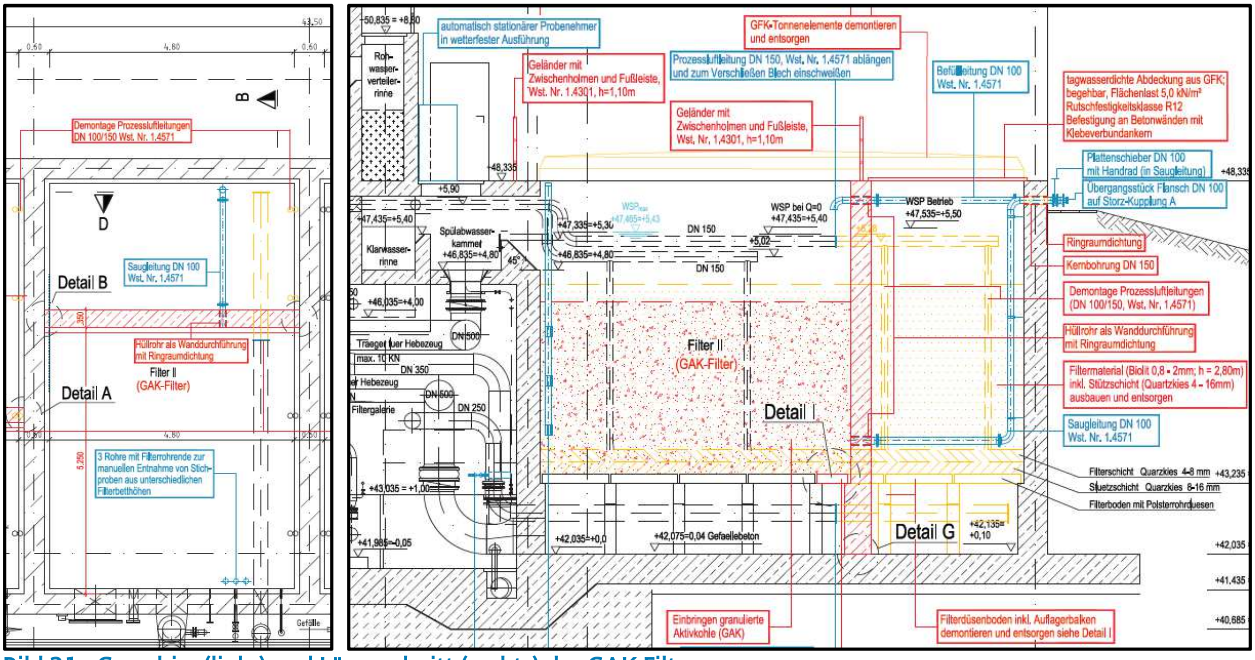


Bild 21: Grundriss (links) und Längsschnitt (rechts) des GAK-Filters

Bild 22: GAK-Filter bei Nasseinspülung der Aktivkohle mittels Silowagen

Der GAK-Filter wird offen, d.h. ohne Abdeckung, betrieben, um eine optische Kontrolle, insbesondere der Spülvorgänge zu ermöglichen. Des Weiteren wird der Ein- und Ausbau der granulierten Kohle erleichtert. Als Absturzsicherung werden an den beiden Kopfseiten des Filters Geländer vorgesehen.

Zur Befüllung der Filterzelle mit granulierter Aktivkohle wurden eine Rohrleitung mit Handschieber und Schlauchkupplung vorgesehen, über die von der Straße hinter dem Filtergebäude die Befüllung über ein Silofahrzeug erfolgen kann.

Als Aktivkohle wurde folgendes Material eingesetzt:

- Stützschicht: Jacobi Carbons GmbH, AquaSorb CS, 4x8 mesh (ca. 2,36 – 4,7 mm)
- Filterbett: Jacobi Carbons GmbH, AquaSorb 5000, 8x30 mesh (0,6 – 2,36 mm)

3.1.6.3 Technische Ausrüstung

Die Filterdüsen in dem GAK-Filter wurden erneuert. Dabei wurden Düsen analoger Bauart zu den Düsen im vorherigen BIOFOR-Filter mit einer Schlitzweite von 2,5 mm eingesetzt.

Bild 23: Filterdüsenkopf (links) und Einbau der Filterdüsen (rechts)

In der Zulaufleitung des Filters wird eine Durchflussmengenmessung installiert, um eine gleichmäßige Beschickung der drei Versuchszellen sicherzustellen und eine Bilanzierung zu ermöglichen.

Im Ablauf des GAK-Filters wird mittels eines automatischen Probenehmers eine 24-h-Mischprobe aus der Spülabwasserkammer genommen.

Um die in
Tabelle 10 aufgeführten Richtwerte für die Filterspülung sicherzustellen, wurde eine der vorhandenen Filterspülpumpen mit einem FU nachgerüstet. Des Weiteren wurde ein neues FU-geregeltes Spülluftgebläse installiert.

3.1.6.4 Verfahrens- und Funktionsbeschreibung

Zum Betrieb des GAK-Filters wird die vorhandene Beschickungsmimik der BIOFOR-Filter weiterhin genutzt. Die Beschickung des Filters mit Rohwasser erfolgt über den Rohwasserzulaufschacht und die anschließende Rohrleitung, durch die das Wasser unter den Düsenboden geleitet wird. Das Wasser durchströmt dann aufwärts das Filterbett und wird über die Ablaufschwelle abgezogen und fließt in der Klarwasserrinne ab.

Eine Filterspülung wird nach Ablauf eines vorgegebenen Zeitintervalls oder nach Überschreiten eines definierten Druckwiderstands initiiert. Zur Spülung wird die Beschickung des Filters gestoppt und der Wasserspiegel bis knapp über das Filterbett abgesenkt. Dazu wird über Öffnen der entsprechenden Klappen Wasser im freien Gefälle aus dem Filter in das Spülabwasserbecken geleitet. Anschließend erfolgt zunächst eine Luftspülung. Dazu wird zunächst ein Luftpolster unter dem Düsenboden erzeugt, bevor die Luft durch die Filterdüsen in das Filterbett eintritt und somit die Luftspülung beginnt. Nach Ende der Luftspülung und Düsenbodenentlüftung beginnt die Wasserspülung. Dabei wird die Spülwasserpumpe in einer sogannten „Rampe" hochgefahren. Die „Rampe" besteht aus 4 Stufen, in denen die Spülgeschwindigkeit zunächst erhöht wird und dann schrittweise wieder reduziert wird. Auf diese Weise können sich Klassierungseffekte auf das Kohlebett auswirken. Die Auswahl der jeweiligen Spülgeschwindigkeiten kann in der Leittechnik über eine Sollwert-Matrix in Abhängigkeit von der Wassertemperatur und dem durchgesetzten Bettvolumen gewählt werden, um die veränderliche Viskosität des Wassers und die mit der Standzeit zunehmende Dichte der Kohle zu berücksichtigen. Das während der Wasserspülung anfallende Spülabwasser wird über den Spülabwasserablauf aus dem Filter abgeführt und in das Spülabwasserbecken geleitet.

3.1.7 Filterzelle 3: Referenzfilter

Die Filterzelle 3 stellt den Referenzfilter (**Bild 24**) dar, welche für die Untersuchungen baulich nicht verändert wurde.

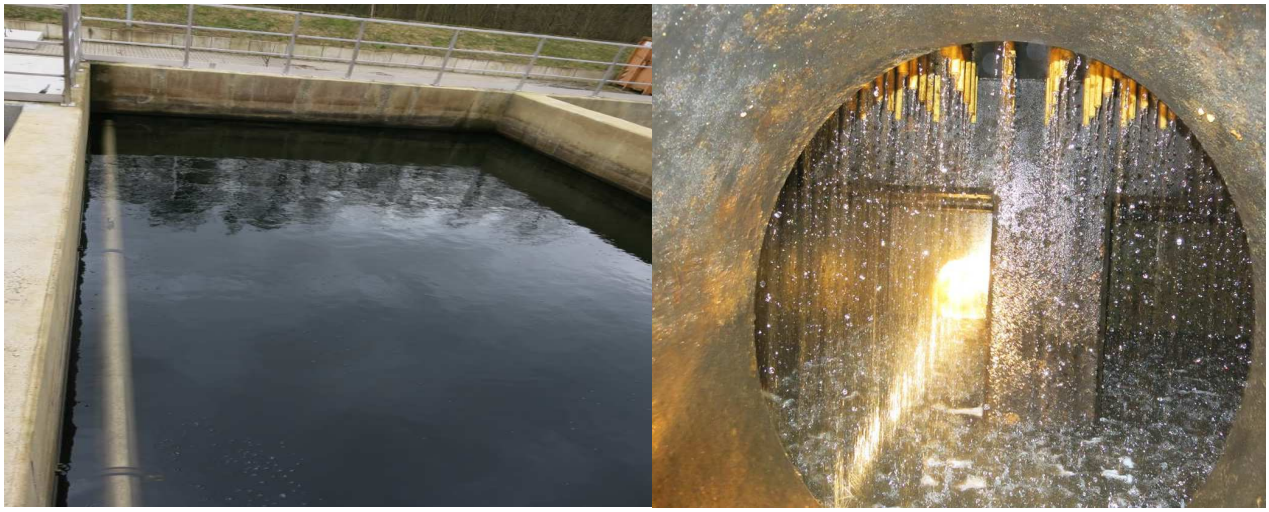


Bild 24: Referenzfilter im Filterbetrieb (links) und Blick durch Mannloch unterhalb des Filterbodens (rechts)

3.1.7.1 Allgemeines

Neben den zuvor beschriebenen Versuchsreaktoren zur GAK-Filtration und Ozonung wurde eine weitere Filterzelle wie bisher als BIOFOR-Filter betrieben. Diese Zelle diente als Referenzfilter, mit dem eine Aussage darüber getroffen werden kann, was für eine Eliminationsleistung mit dem vorhandenen BIOFOR-Verfahren im Vergleich mit der Aktivkohlefiltration und Ozonung erreicht werden kann.

3.1.7.2 Klärtechnische Bemessung

An der BIOFOR-Referenzzelle werden keine baulichen Modifikationen durchgeführt. Die Abmessungen der Filterzelle 3 sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt.

Tabelle 11: Abmessungen des BIOFOR-Referenzfilters

Länge	8,18	m
Breite	5,00	m
Filterbetthöhe (inkl. Stützschicht)	3,20	m
Filterfläche	40,9	m²
Filterbettvolumen	130,9	m³

Der Referenzfilter wird analog zu den beiden Versuchsreaktoren mit maximal 58 l/s beaufschlagt. Damit ergeben sich die folgenden Prozessparameter:

Tabelle 12: Prozessparameter des BIOFOR-Referenzfilters

Kontaktzeit (empty bed contact time)		
bei Q_{max}	37	min
bei Q_{mittel}	61	min
bei Q_{min}	156	min
Filtergeschwindigkeit		
bei Q_{max}	5,1	m/h
bei Q_{mittel}	3,1	m/h
bei Q_{min}	1,2	m/h

Für die Spülung des Filters gelten die nachfolgenden Bereiche als Richtwerte:

Die Filterspülung erfolgt im Automatikbetrieb durch eine bzw. zwei Spülwasserpumpen mit einem Durchsatz von je 500 m3/h. Als Sonderspülung kann eine dritte Spülpumpen manuell, zugeschaltet werden.

Tabelle 13: Spülgeschwindigkeiten des Referenzfilters

Spülgeschwindigkeit Wasser, 1-2(3) Pp	12 -25 (37)	m/h
Spülgeschwindigkeit Luft	50 - 60	m/h

3.1.7.3 Bauliche Ausrüstung

Als Referenzfilter wird die Filterzelle 3 betrieben. Um eine Möglichkeit zur optischen Kontrolle des Betriebs zu schaffen, wurden die alten GFK-Abdeckungen der Zelle demontiert. Zur Sicherung gegen Abstürze wurden an den beiden Kopfseiten der Zelle Geländer vorgesehen. Des Weiteren werden keine baulichen Maßnahmen an der Filterzelle durchgeführt. Das vorhandene Filtermaterial „Biolit" - laut Bedienungsanleitung der Herstellers Philipp Müller aus 1996 auch „Biolite" und „Biolith" - wird weiterverwendet.

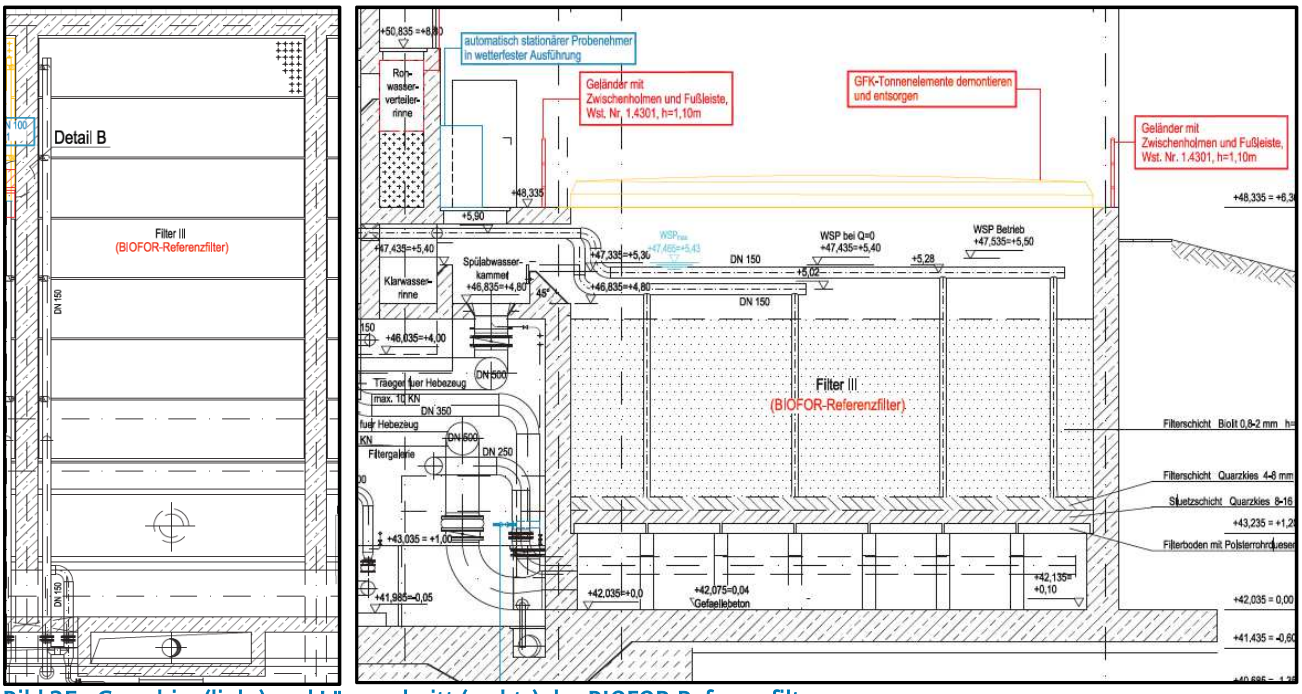


Bild 25: Grundriss (links) und Längsschnitt (rechts) des BIOFOR-Referenzfilters

3.1.7.4 Technische Ausrüstung

Die vorhandene technische Ausrüstung des Referenzfilters, wie der Düsenboden inkl. der Filterdüsen, wurde wie im Ist-Zustand beibehalten. Ergänzend wurde eine Mengenmessung in der Zulaufleitung des Filters installiert, um die Zulaufmenge analog zu dem Filter zu erfassen und eine Bilanzierung zu ermöglichen.

Im Ablauf des Filters wird mittels eines automatischen Probenehmers eine 24-h-Mischprobe aus der Spülabwasserkammer genommen.

Zur Spülung des Filters wird die vorhandene Maschinentechnik, bestehend aus Filterspülpumpen und Spülluftgebläsen genutzt.

3.1.7.5 Verfahrens- und Funktionsbeschreibung

Der Referenzfilter wird aus dem Rohwasserschacht der Filterzelle 3 mit Rohwasser beschickt. Das Wasser wird unter den Düsenboden in die Filterzelle geleitet. Von dort fließt das Wasser durch die Filterdüsen, durchströmt aufwärts das Filterbett, wird über die Ablaufschwelle abgezogen und fließt in der Klarwasserrinne ab.

Eine Spülung des Filters erfolgt, sobald ein definierter Druckwiderstand erreicht wird oder nach einem vorgegebenen Zeitintervall. Zur Spülung wird die Beschickung des Filters gestoppt, dazu wird die Klappe in der Zulaufleitung geschlossen. Zu Beginn des Spülvorgangs wird der Wasserspiegel bis knapp über das Filterbett abgesenkt. Dazu wird über Öffnen der entsprechenden Klappen Wasser im freien Gefälle aus dem Filter in das Spülabwasserbecken geleitet. Gleichzeitig wird der Spülwasserablauf in der Spülwasserrinne geöffnet. Bei Erreichen des minimalen Füllstandes im Filter werden die Entleerungsklappen geschlossen, die Spülluftklappe geöffnet und ein Spülluftgebläse gestartet. Es wird ein Luftpolster im Düsenboden erzeugt und eine Luftspülung durchgeführt. Nach einer vorgegebenen Taktzeit wird eine Spülwasserpumpe zugeschaltet, die Spülwasserklappe geöffnet und die kombinierte Luft-Wasser-Spülung gestartet. Nach einer vorgegebenen Taktzeit wird eine zweite Spülwasserpumpe zugeschaltet. Am Ende der Luft-Wasser-Spülung wird das Spülluftgebläse gestoppt und das Spülluftventil geschlossen und der Düsenboden entlüftet. Es folgt eine Wasserspülung. Das während der (Luft-)Wasser-Spülung anfallende Spülabwasser wird über den Spülabwasserablauf in der Spülabwasserrinne aus dem Filter abgeführt und in das Spülabwasserbecken geleitet. Zur Beendigung der Wasserspülung werden die Spülwasserpumpen gestoppt und die Spülwasserklappe geschlossen. Der Spülvorgang ist damit abgeschlossen und der Filter kann durch Öffnen der Zulaufklappe wieder in Betrieb genommen werden.

3.2 Problemstellungen beim Filterumbau

Tabelle 14: Problemstellung beim Filterumbau

	Problemstellung		Lösungsfindung
1		Zu hoher Filterdruck-aufbau in Filterzelle 1 (biologische Nach-behandlung der Ozonung).	• Ausbau von BIOLIT-Filtermaterial aus der biol. Nachbehandlung der Ozonung und Einbau von Blähton als leichteres Filtermaterial, welches bei Spülung eine größere Bettausdehnung gewährleistet. • Austausch der Filterdüsen im Düsenboden von einer Schlitzweite von 0,4 auf 2,5 mm.
2		Zu hoher Filterdruck-aufbau in Filterzelle 2 (GAK-Filter).	• Ausbau von Aktivkohle und Zwischenlagerung in Silofahrzeugen bis zum Wiedereinbau / Einspülung in die Filterzelle. • Austausch der Filterdüsen im Düsenboden von einer Schlitzweite von 0,4 auf 2,5 mm.
3		Undichte Überfallwand und erhöhte Leckraten im Ozonreaktor sorgten für undefinierte Wasser-stände und das Trocken-fallen der Sonden.	• Nachrüstung eines zusätzlichen Ablaufrohrsystems („Ablauftulpe“) in der Ablaufkammer des Ozonreaktors, um eine definierte Ablaufkantenhöhe herzustellen. • Zusätzliche Abdichtung der Strömungs-leitwände, um Kurzschlussströmungen im Schlaufenreaktor zu vermeiden.
4		Erhöhte Ausgasung in biol. Nachbehandlung der Ozonung als Folge der nachgerüsteten Ablauftulpe.	• Nachrüstung der Ablauftulpe mit Haubenkonstruktion, um Gaszonentrennung im Ozonreaktor zu gewährleisten. • Kernbohrung in Außenwand des Ozonreaktors und Herstellung einer Rohrverbindung zur Haubenkonstruktion für Druckausgleich.
5		Unplausible SAK-Online-Messungen beeinträchtigten die Ozongasregelung bzw. Ozongaseinspeisung.	• Austausch der vorhandenen SAK-Online-Sonden mit einem Messspalt von 1 mm durch solche mit einem Messspalt von 5 mm. Dadurch wird höhere Genauigkeit erzielt. • Nachrüstung einer Druckluftreinigung für SAK-Online-Sonden, um den Reinigungs-intervall zu strecken (Reinigung 1x pro Wo.). • Optimierung der Gasregelstrecke mit nachgerüsteter Messung und Regelventil. • Feinjustierung der Steuer-/Regelparameter.
6		Häufige Ausfälle des Restozonvernichters erzwangen mehrfach die Abschaltung der Ozonanlage.	• Feinjustierung des Verdichters für konstanten Unterdruck. • Herstellung einer definierten Fremdluftansaugung. • Herstellung eines höheren Ansaug-Gasvolumenstroms.
7		Spanne der Gasregelstrecke geringer als die Spanne der Wassermenge. Hoher Sauerstoffverbrauch.	• Umbau der Spanne für die Produktgasmenge in der Regelstrecke von 3:1 auf 8:1. Kennfeld des Diffusors 15:1 ausgewiesen. Ozondosis kann nun über Gasmenge nachgefahren werden, Absenkung Ozon-Konzentration nur noch selten erforderlich.

3.3 Betriebsrelevante Aspekte und Erfahrungen

3.3.1 Regelung und Steuerung

Die Ozonproduktionsleistung des Ozonerzeugers kann durch Veränderung der Gasdurchflussmenge oder durch Änderung der Umrichterleistung eingestellt werden. Durch Umschalten an der integrierten SPS können demnach zwei unterschiedliche Regelungskonzepte eingestellt werden:

- **Regelung der Ozonkonzentration im Produktgas bei konstantem Gasfluss**
- **Regelung der Gasmenge bei konstanter Ozonkonzentration im Produktgas**

Die Ozonproduktionsleistung des Generators wird über den Regelparameter „eta-SAk_{254}" (Wirkungsgrad der Absorbanzabnahme zwischen Zulauf und Ablauf der Ozonung) gesteuert. Es erfolgen trübungskorrigierte Online-Messungen des SAK_{254}, deren Signale in der PLT verarbeitet werden und kontinuierlich mit der voreingestellten Sollwertvorgabe für den eta-SAK_{254} verglichen werden. Bei Abweichungen wird mit einem entsprechenden zeitlichen Versatz (aufgrund der hydraulichen Aufenthaltszeit des Abwassers im Ozonreaktor) die Ozondosierung nachgeregelt.

3.3.2 Wartung und Inspektion

Wartungsvertrag:
Für die Wartung der Anlagenteile der Ozonanlage (Ozonerzeuger, Kühlsystem, Restozonvernichter, Gaseintragssystem, Messgeräte, Schaltschränke) wurde ein Wartungsvertrag mit dem Hersteller geschlossen. Bestandteil des Wartungsvertrags ist eine sogenannte „Arbeitskarte", die die erforderlichen Inspektions- und Wartungsarbeiten an den verschiedenen Baugruppen auflistet in Abgrenzung zu den Tätigkeiten des Klärwerksbetriebs, sowie mit Darstellung des erforderlichen Inspektionsintervalls. Dabei werden dem Klärwerksbetrieb teilweise tägliche bis wöchentliche Sichtkontrollen bezüglich diverser Ventile, Verrohrungen und Messeinrichtungen zugewiesen, während die Wartungsfirma eine jährliche Generalinspektion mit Reinigung bzw. Austausch von beispielsweise Dichtungen, Filtermaterialien, Sensoren und UV-Lampen der Messgeräte durchführt und dabei die Funktionen der Ozonerzeugung und Messwertüberwachung überprüft und ggf. neu kalibriert.

Chemikalienwechsel für SWAN-Messung:
Zur Überwachung des Ozongehalts im Wasser des Ozonreaktors wird eine SWAN-Messung eingesetzt, die einen Reagenziensatz (Chemikalien) zur Bestimmung verwendet. Dieser Reagenziensatz verbraucht sich im Laufe der Zeit. Der Inhalt eines 2-Liter-Reagenzbehälters reicht für 15 Betriebstage bei einem Messintervall von 2 Minuten (bzw. 33 Betriebstage bei einem Messintervall von 6 Minuten). Der gesamte Reagenziensatz bietet eine Betriebszeit von 4 Monaten (bzw. bei dem längeren Messintervall reicht der Reagenziensatz für 8 Monate), bevor ein Austausch erforderlich wird. Der Chemikalienwechsel erfolgt durch das Betriebspersonal des Klärwerks. Vor jedem Chemikalienwechsel werden die Reagenzbehälter mit entmineralisiertem Wasser gespült.

Handgerät für Ozonmessungen:
Für Wartungen oder Wiederinbetriebnahmen im Zusammenhang mit der Ozonanlage wurde hinsichtlich des Arbeitsschutzes ein tragbares Gaswarngerät für Ozon für den Klärwerksbetrieb beschafft. Das Gaswarngerät von Typ „Dräger X-am® 5600" ist mit einem „DrägerSensor XXS Ozon" ausgestattet und kann zum Freimessen von Bereichen und Räumen genutzt werden bevor ein Wartungseinsatz erfolgt. Der Messbereich liegt bei 0 – 10 ppm Ozon mit einer Auflösung von 0,01 ppm Ozon in der Luft. Die Alarmschwellen liegen bei 0,1 ppm (Alarm 1) und 0,2 ppm (Alarm 2). Das mobile Gaswarngerät muss einsatztäglich vor Gebrauch mit Ozon-Prüfgas an einer Prüfstation beaufschlagt und entsprechend kalibriert werden.

Eta SAK_{254}-Sonden

Damit eine Regelung nach dem Wirkungsgrad eta SAK_{254} durchgeführt werden kann, muss gewährleistet sein, dass die SAK-Sonden ein Signal von guter Qualität liefern. Die während des Untersuchungszeitraums zur Regelung der Ozonanlage im Klärwerk Köln-Rodenkirchen in 2018 verwendeten SAK-Onlinesonden sind vom Typ „UV 705 IQ SAC" (5 mm Messpalt) von der Marke „WTW" der Firma Xylem Water Solutions Deutschland GmbH.

Um die Übereinstimmung zwischen dem Online-Messwert und der Labormessung zu untersuchen wurden im Zeitraum vom 14.05.2018 bis zum 23.10. 2018 Vergleichsmessungen anhand von Stichproben durchgeführt (n=81 (Gesamt), n=78 (gelöst)). **Bild 26** zeigt die Ergebnisse für die SAK_{254}-Messung im Zulauf der Ozonanlage einmal für den Gesamt SAK_{254} und einmal für den gelösten SAK_{254}. Für die Bestimmung des gelösten SAK_{254} wurde die gewonnene Stichprobe durch einen 0,45 µm Membranfilter filtriert. Der gelöst-Wert der Online-Messung wird automatisch von der Sonde ausgegeben und beinhaltet analog DIN 38404-3:2005-07 (DEV C3) eine Trübungskorrektur durch Abzug der spektralen Schwächung bei einer Wellenlänge von 550 nm. Zu sehen ist, dass die Online- und Labor-Messung gut korrelieren, wobei die Korrelation für die Gelöst-Messungen besser ausfällt.

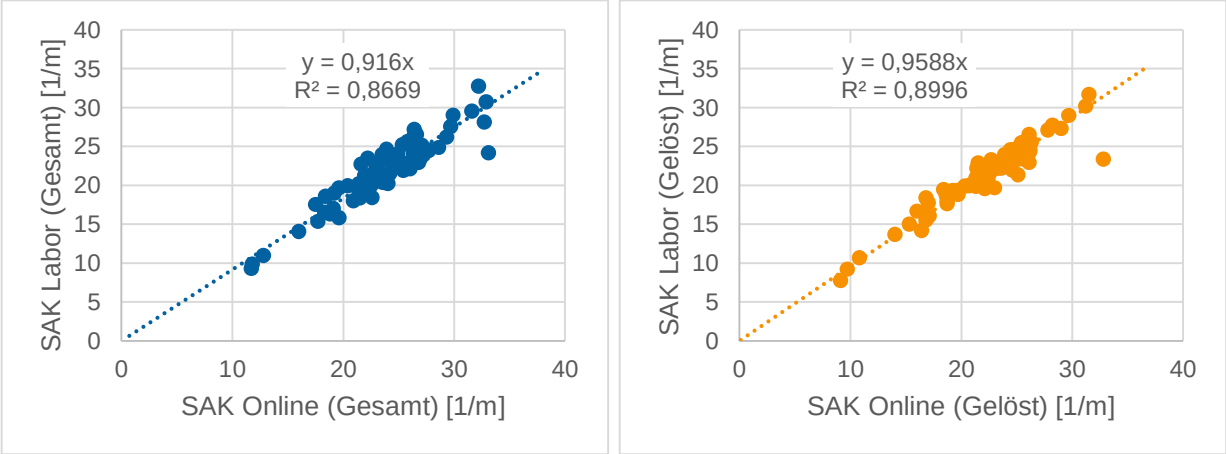


Bild 26: Korrelation zwischen Online und Labormessung (Stichproben) im Zulauf der Ozonanlage

Bild 27 zeigt die Korrelation zwischen der Online- und der Labor-SAK_{254}-Messung im Ablauf der Ozonanlage. Auch hier zeigt sich eine gute Korrelation, wobei sich kaum ein Unterschied zwischen der Gelöst und der Gesamt-SAK_{254}-Messung feststellen lässt.

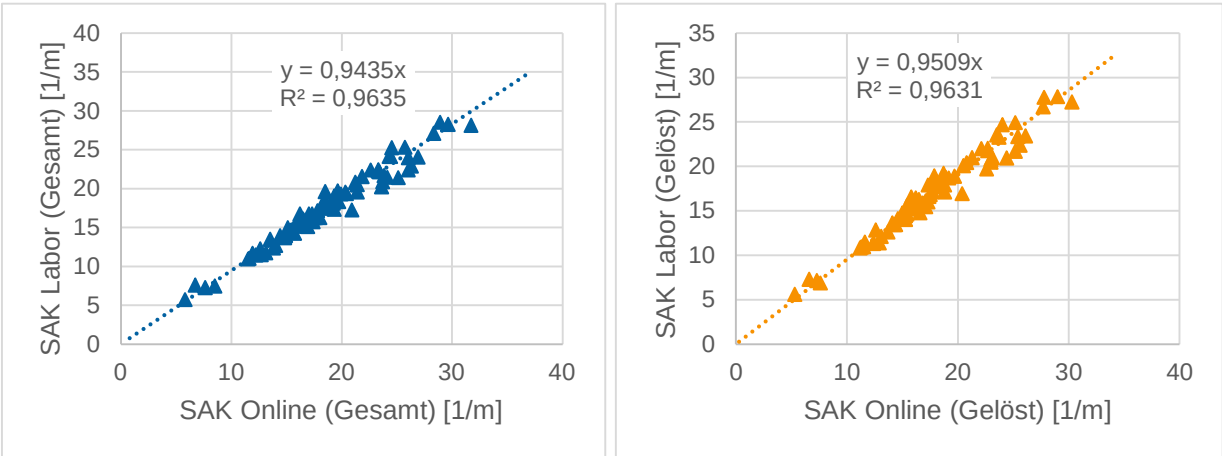


Bild 27: Korrelation zwischen Online und Labormessung (Stichproben) im Ablauf der Ozonanlage

Die Regelung erfolgt nach dem eta SAK_{254} und da eine leichte gegenläufige Abweichung der Zu- und Ablaufmessung starke Auswirkungen auf den eta SAK_{254} haben können, ist insbesondere ein Abgleich des aus den Online bzw. Laborwerten ermittelten eta SAK_{254} wichtig. **Bild 28** zeigt daher die Korrelation zwischen dem eta SAK_{254} berechnet aus den Labor- und Online-Messwerten. Eta SAK_{254} Werte um 0 % stellen dabei Versuchstage ohne Betrieb der Ozonanlage dar, bei denen der Zu-und Ablauf-SAK_{254}-Wert fast identisch ist. Hohe eta SAK_{254}-Werte ergeben sich an Tagen mit hoher Ozondosierung und somit starker Reduktion des SAK_{254} im Ablauf der Ozonanlage.
Sowohl für den eta SAK_{254} berechnet aus den gelösten, als auch für den eta SAK_{254} berechnet aus den gesamten Werten, zeigt sich eine gute Korrelation zwischen Labor und Online Werten. Dargestellt ist die Gerade mit Steigung 1 (schwarze Linie) und eine Abweichung um 10 % davon orangene Linie. Allgemein scheint eine Verwendung des eta SAK_{254} zur Regelung der Ozonanlage möglich zu sein.

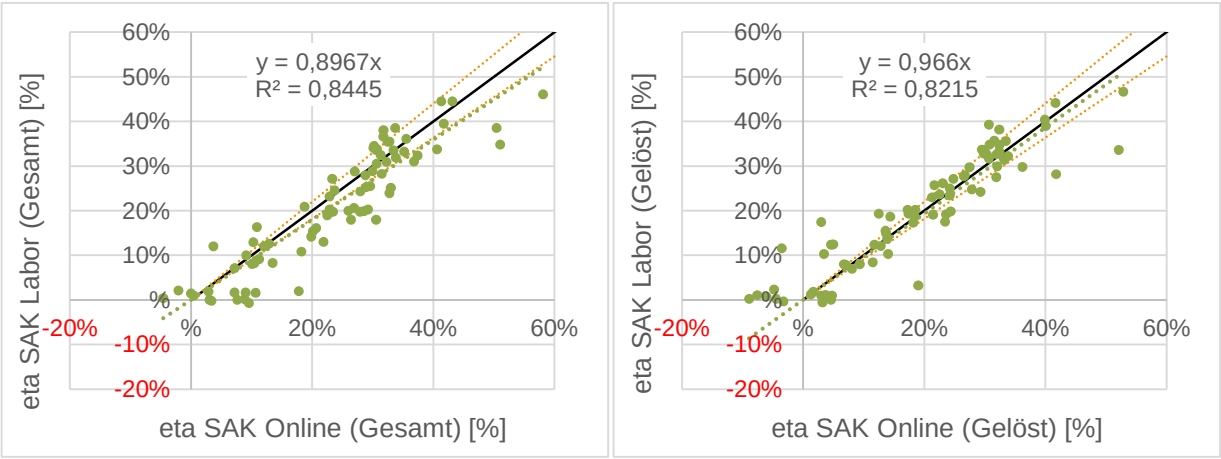


Bild 28: Korrelation zwischen dem eta SAK_{254} berechnet aus Online und Labormessungen (Stichproben)

Um eine bestmögliche Messung des SAK_{254} für die Regelung der Ozondosierung zu erhalten wurde im Zeitraum 25.07.2018 bis 26.09.2018 neben der WTW Sonde noch eine Vergleichssonde der Firma Endress+Hauser (E+H) vom Typ „Viomax CAS51D" (Messspalt: 40 mm; Messbereich: 0,1 – 50 m^{-1} SAK) mit Druckluftreinigung zusammen mit einem Messumformer „Liquiline CM444" und einer Eintaucharmatur im Zulauf der Ozon-anlage getestet und die Ergebnisse mit Laborwerten verglichen (n=32). Die Ergebnisse dieser Vergleichsmessung sind in **Bild 29** dargestellt. Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Online- und Labormessung sowohl für den SAK_{254} im Zulauf (links) als auch für den berechneten eta SAK_{254} (rechts).

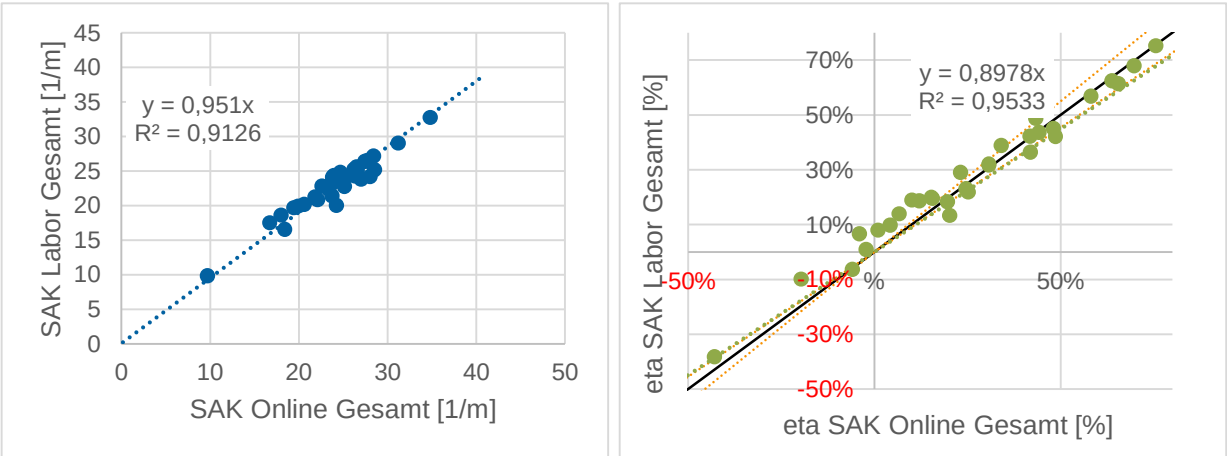


Bild 29: links: Korrelation zwischen Online und Labormessung (Stichproben) im Zulauf der Ozonanlage; rechts: Korrelation zwischen dem eta SAK_{254} berechnet aus Online- und Labormessungen (Stichproben)

Die Sonden von WTW sowie E+H wurden regelmäßig mit Druckluft gereinigt. Dennoch driftete das jeweilige Signal zu höheren Werten. Zur Rücksetzung des Signales war eine manuelle Reinigung mit verdünnter Salzsäure erforderlich. Diese Konfigurationen von Sonde und Reinigung wird zum Einsatz für eine eta-SAK_{254}-Regelung nicht als betriebstauglich angesehen.

Nach Abschluss der Untersuchungen im Projekt „AdOx Köln" wurde in 2019 noch ein weiterer Sondentyp zur eta-SAK_{254}-Regelung im Klärwerk Köln-Rodenkirchen getestet, der durch einen geringeren Signaldrift eine höhere Messgenauigkeit und Messstabilität erzielt. Die Online-Sonden vom Typ „UVAS plus sc Prozess-Sonden" (50 mm Messspalt, Reinigung durch integierten Wischer) der Firma Hach Lange GmbH werden derzeit (2020) zur Regelung des Ozonerzeugers betriebsseitig herangezogen.

Bei der Messung der SAK-Werte im Labor wurde zur Überprüfung des Nullpunktes Deionat vom Abwasserinstitut Stammheim zu Verfügung gestellt, das Deionat aus dem Betriebslabor Rodenkirchen konnte nicht verwendet werden.

3.3.3 Arbeitsschutz

Der Aufstellraum des Ozonerzeugers wurde mit einem stationären Gaswarngerät im Wandbereich ausgestattet. Da die ozonführenden Rohrleitungen ohne lösbare Verbindungen (Flansche) ausgeführt wurden, war ein Gaswarngerät in den anderen Räumen, durch die die Rohrleitungen verlaufen, nicht erforderlich (gemäß ZH 1/474). Der Messgeber des Gaswarngeräts wurde direkt in der Nähe des Ozonerzeugers angebracht. Bei dieser Messgeberanordnung darf gemäß ZH 1/474 die Alarmschwelle des Gaswarngerätes auf eine Ozonkonzentration von 1,0 mg/m³ eingestellt sein. Bei einer Dichte des Ozongases von 2,14 kg/m³ (bei 0°C) entspricht dies: 1,0 mg/m³ = 0,47 ml/m³ = 0,47 ppm). An den Eingängen des Aufstellraums sind jeweils eine Blitzleuchte und ein Horn angebracht. Ab einer Ozonkonzentration von 0,1 ppm in der Raumluft werden die Blitzleuchten aktiviert. Ab 0,2 ppm ertönt zusätzlich das akustische Warnsignal und der Ozonerzeuger wird heruntergefahren. Der Ozonerzeuger kann des Weiteren über einen Not-Aus-Schalter manuell abgeschaltet werden. Der Not-Aus-Schalter wurde in der Eingangshalle neben der Zugangstür zum Aufstellraum des Ozonerzeugers angeordnet.

In dem Aufstellraum des Ozonerzeugers wurde eine technische Entlüftung installiert. Die Lüftung wurde saugend ausgeführt, die Ansaugöffnung wurde unmittelbar über dem Boden ins Freie angeordnet. Bei Ozonkonzentrationen > 1,0 mg/m³ schaltet die Lüftung selbsttätig ein und stellt einen mindestens dreifachen Luftwechsel pro Stunde in dem Raum sicher (gemäß ZH 1/474).

Für jede an der Ozonanlage beschäftigte Person wurde ein namentlich gekennzeichnetes ozonbeständiges Atemschutzgerät als Vollmaske zur Verfügung gestellt. Die Atemschutzgeräte werden in einem Spind in der Eingangshalle des Filtergebäudes aufbewahrt.

3.3.4 Akzeptanz des Betriebspersonals

Die Akzeptanz des Betriebspersonals gegenüber neuen Reinigungsstufen bzw. neuen Verfahrenstechniken hängt maßgeblich mit einer Reihe an Kriterien zusammen, die in **Tabelle 15** aufgeführt werden:

Tabelle 15: Einschätzung seitens des Betriebspersonals

	Kriterium	Aktivkohlefiltration	Ozonung
1	Betrieblicher Inspektionsaufwand	Gering / Wenig zu inspizieren	Hoch / Viel zu inspizieren
2	Betrieblicher Reinigungsaufwand	Gering / Wenig zu reinigen	Sehr hoch / Sondenreinigung
3	Störanfälligkeit des Prozesses	Gering bei vorgeschalteter Siebanlage und geeigneten Spülintervall des GAK-Filters	Mittel bei gut eingestellter Regelung der Ozonbegasung
4	Überwachungsaufwand	Sehr gering / Wenig Prozessparameter	Hoch / Viele Prozessparameter
5	(Wieder-)Inbetriebnahmeaufwand	Hoch beim Einbau /Austausch der Aktivkohle, Inbetriebnahe-spülungen, Austrag Floaters	Sehr hoch / Einstellung der Regelung zur Ozonbegasung besonders langwierig
6	Betriebsmittel- /Chemikalieneinsatz	Kein Chemikalieneinsatz, einzig relevantes Betriebsmittel ist die granulierte Aktivkohle	Chemikalieneinsatz für SWAN-Messung und Reinigung der Sonden, Sauerstoffbevorratung
7	Arbeitsschutz	Wenige Punkte zu beachten	Viele Punkte zu beachten
8	Wartungsfreundlichkeit	Wartungsfreundliche Ausführung	Wenig wartungsfreundliche Ausführung
9	Prozesskomplexität	Mittlere Komplexität	Sehr hohe Komplexität
	Gesamteindruck des Betriebspersonals	*„Unkomplizierte und prozessstabile Filtertechnik, deren Handhabung bereits mit dem BIOFOR-Filter bekannt war. Einziger Anspruch liegt im Spülprogramm und Filtermaterialwechsel."*	*„Komplexe und aufwändige Steuer- und Regelungs-technik, die viel Einarbeitung erfordert. Hoher Reinigungs- und Wartungsaufwand. Viele Überwachungsparameter."*
	Fazit:	**Hohe Akzeptanz**	**Erschwerte Akzeptanz**

Aufgrund der Tatsache, dass das Betriebspersonal bereits über langjährige Erfahrungen mit einer BIOFOR-Filteranlage verfügt, waren mit dem Wechsel zu einem anderen Filtermaterial (hier: granulierte Aktivkohle) die grundlegenden Funktionalitäten und neuralgischen Anlagenpunkte bereits bekannt. Charakteristische Betriebspunkte der Aktivkohlefiltration, wie Inbetriebnahmespülungen, Spülprogramm und Aktivkohlewechsel stellen einen überschaubaren Aufwand dar. Bei der Ozonung verhält es sich hingegen anders. Es handelte sich für den Klärwerksbetrieb um eine relativ „neue" Verfahrenstechnik. Der Einarbeitungsaufwand in die Steuerung und Regelung der verschiedenen Anlagenteile bedarf hohem Engagement und ist gleichzeitig sehr zeitintensiv. Während die Aktivkohlefiltration quasi im Automatikbetrieb ohne besonderen Überwachungsbedarf läuft, muss bei der Ozonung eine Vielzahl an Überwachungsparamtern ständig im Blick behalten werden. Hinzu kommt ein hoher Reinigungsaufwand (wöchentlich) für die Sonden und ein Handling von diversen Chemikalien, die seitens des Arbeitsschutzes auch erhöhter Aufmerksamkeit bedürfen. **Insgesamt genießt damit die Aktivkohlefiltration derzeit eine höhere Akzeptanz beim Betriebspersonal als die Ozonung.**

4 WISSENSCHAFTLICHE UNTERSUCHUNGEN

4.1 Material und Methoden

4.1.1 Analytik

4.1.1.1 Bestimmung von Standardparametern

Homogenisierung und Probenteilung:
Vor jeder Teilung der heterogenen Mischprobe wird eine Homogenisierung mit dem Ziel durchgeführt, gelöste und ungelöste Bestandteile gleichmäßig unter Anwendung eines definierten Verfahrens zu verteilen, um einheitliche Teilproben zu erhalten. Die Vorgehensweise erfolgt nach DIN 38402-30 vom Juli 1998. Probenvolumina ≤ 2L werden per Hand durch Schütteln, größere Probenvolumina mittels eines Homogenisiergeräts homogenisiert. Das Homogenisiergerät besteht aus zwei Einheiten, dem Mischgefäß (in der Regel 10 L- Abklärflasche, mit Ablaufhahn) und dem Magnetrührer. Die Probe wird bis zur sichtbaren Durchmischung, mindestens jedoch zwei Minuten, gerührt. Dabei wird die Rührfrequenz so eingestellt, dass sich ein Trichter bildet, dessen Höhe etwa 10 % der Flüssigkeitshöhe beträgt. Das Abfüllen erfolgt bei laufendem Rührer, wobei ein Vorlauf von mindestens 50 ml verworfen wird, um den Ablaufhahn zu spülen.

Bestimmung TOC, DOC, TN_b:
Die Analyse von TOC, DOC und TN_b erfolgte nach DIN EN 1484 mit dem Gerät „TOC-Vcph" der Firma Shimadzu. Die Filtration zur DOC-Bestimmung erfolgte mittels 0,45 µm Glasfaserfilter.

Bestimmung CSB_{gesamt}, $CSB_{filtriert}$, CSB_{sed}:
Der chemische Sauerstoffbedarf CSB wurde gemäß DIN 38409 – Teil 41 analysiert. Der CSB_{sed} wurde aus dem Überstand der Probe nach 2 Stunden Absetzzeit und der $CSB_{filtriert}$ nach Probenfiltration über einen 0,45 µm Glasfaserfilter analysiert. Die Bestimmung erfolgte mittels des Geräts „Metrohm Basic Titrino 794" mit Dosimat.

Bestimmung pH-Wert, Leitfähigkeit, Trübung:
Der pH-Wert wurde gemäß DIN EN ISO 10523 mittels pH-Messgerät „WTW pmx 2000" ermittelt. Die Leitfähigkeit wurde gemäß DIN EN 27888 bestimmt, wobei das Leitfähigkeitsmessgerät „WTW LF 530" zum Einsatz kam. Die Trübung wurde nach DIN EN ISO 7027-1: 2016 über ein tragbares Trübungsmessgerät „Turb 355 IR/T" (Streulichtmessung) der Firma WTW bestimmt.

Bestimmung der Absetzbaren Stoffe (ABS), Abfiltrierbaren Stoffe (AFS):
Die Absetzbaren Stoffe (ABS) wurden nach DIN 38409 – Teil 9 mit einem Imhofftrichter bestimmt. Die Abfiltrierbaren Stoffe (AFS) wurden nach DIN 38402 –Teil 2 analysiert.

Bestimmung von SAK_{254ges} und SAK_{366ges}:
Der Spektrale Adsorptionskoeefizient (SAK) wurde mit einem Photometer „UV 1800" der Firma Shimadzu aus der unfiltrierten Probe analysiert. Eine Trübungskorrektur wurde nicht vorgenommen.
Nach DIN 38404-Teil 3 stellt dies einen „Schwächungskoeffizienten" dar.
Im Projekt AdOx Köln wurder dieser analog zum CSB als „gesamter SAK" bezeichnet.

Einen Gesamtüberblick zu den angewandten Methoden der Standardanalytik liefert **Tabelle 16**:

Tabelle 16: Analytische Methoden zur Bestimmung von Standardparametern

Nr.	Prüfparameter	Einheit	Prüfverfahren	Geräte, Hersteller
1	pH-Wert	-	DIN EN ISO 10523	pH-Messgerät WTW pmX 2000
2	Absetzbare Stoffe (ABS)	ml/l	DIN 38409 – Teil 9	Imhofftrichter, Trichtergestell
3	Leitfähigkeit (Lf)	mS/cm	DIN EN 27888	Leitfähigkeitsmessgerät WTW LF 530
4	Trübung	FAU	DIN EN ISO 7027-1	Turb 355 IR/T WTW (Streulichtmessung)
5	Nitrat-Stickstoff	mg/l	DIN EN ISO 10304-2	Ionenchromatograph 761 Compact Metrohm
6	Ammonium-Stickstoff	mg/l	DIN 38406 – Teil 5-1	Photometer Lambda 2 Perkin Elmer
7	Nitrit-Stickstoff	mg/l	DIN EN ISO 10304-2	Ionenchromatograph 761 Compact Metrohm
8	Anorganischer Stickstoff	mg/l	DEV H12	Berechnung des Gesamtstickstoffs
9	Stickstoff $_{gesamt}$ (TN_b)	mg/l	DIN EN 12260	TOC-Vcph mit TMM-1 Shimadzu
10	Orthophosphat-Phosphor	mg/l	DIN EN ISO 10304-2	Ionenchromatograph 761 Compact Metrohm
11	Phosphor$_{gesamt}$	mg/l	analog DIN EN 1189	Ganimede Hach-Lange
12	Abfiltrierbare Stoffe (AFS)	mg/l	DIN 38409 – Teil 2	Nutsche, Saugflasche, Wasserstrahlpumpe, Trockenschrank, Exsikkator, Analysenwaage
13	DOC	mg/l	DIN EN 1484	TOC-Vcph Shimadzu
14	TOC	mg/l	DIN EN 1484	TOC-Vcph Shimadzu
15	CSB $_{gesamt}$	mg/l	DIN38409 – Teil 41	Basic Titrino 794, CSB-Probenwechsler 814, Metrohm
16	CSB $_{sedimentiert}$	mg/l	DIN38409 – Teil 41	Basic Titrino 794, CSB-Probenwechsler 814, Metrohm
17	CSB $_{filtriert}$	mg/l	DIN38409 – Teil 41	Basic Titrino 794, CSB-Probenwechsler 814, Metrohm
18	SAK_{254}	mg/l	DIN 38404-Teil 3	Photometer UV-1800 Shimadzu
19	SAK_{366}	mg/l	DIN 38404-Teil 3	Photometer UV-1800 Shimadzu

4.1.1.2 Bestimmung von Spurenstoffen

Die Auswahl der zu bestimmenden Spurenstoffe erfolgte auf Grundlage eines umfassenden Screenings in der Projektphase 1. Insgesamt wurden 20 Substanzen im Zeitraum vom 14.08.2017 bis 05.11.2018 gemessen, wobei die endokrin wirksamen Stoffe (s. **Tabelle 20**) unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen und die Messung daraufhin ab dem 11.07.2018 eingestellt wurde. Alle analytischen Messungen wurden mit einem HPLC-MS-System bestehend aus einem PAL Autosampler (CTC Analytics), einer Surveyor MS HPLC Pumpe (Thermo Fisher Scientific), einem Säulenthermostat (Ercatech) und einem LTQ Orbitrap Massenspektrometer (Thermo Fisher Scientific) durchgeführt. Alle Proben wurden über einen Membranfilter (0,45 µm) filtriert.

Pharmaka und Benzotriazole

100 ml der Proben wurden mit 10 µl internem Standard (je 5 µg/ml je Substanz) versetzt und mittels eines Autotracesystems (Thermo Fisher Scientific) über eine HLB Kartusche (Chromabond, 3 ml/60 mg) gegeben, die zuvor mit Methanol und Wasser konditioniert wurde. Die Kartusche wurde im Anschluss im Stickstoffstrom getrocknet. Die Elution erfolgte mit 6 ml Methanol und das Extrakt wurde bei 60°C im Stickstoffstrom bis zur Trocknung eingeengt. Der Rückstand wurde in 1 ml Methanol/Wasser (1:1) aufgenommen.

Für die analytische Bestimmung wurde eine RP18-Säule mit polarem Endcapping verwendet (Hypersil GOLD aQ, 150 x 2,1 mm, 3 µm bzw. Accucore aQ, 100 x 2,1 mm, 2,6 µm). Als Eluenten wurden Methanol (A) und Wasser (B) versetzt mit jeweils 2 mM Ammoniumacetat und 0,1 % Essigsäure (für Messungen im ESI+ Modus) bzw. Methanol (C) und Wasser (D) (für Messungen im ESI- Modus) verwendet. Der verwendete Gradient wird in der **Tabelle 17** aufgeführt. Die Flussrate betrug 0,2 ml/min und das Injektionsvolumen 10 µl. Die Ionisierung erfolgte in einer Heated ESI Ionenquelle (Thermo Fisher Scientific). Alle analysierten Substanzen sind mit ihren zugehörigen Quantifizierungsmassen und internen Standards in **Tabelle 18** zusammengefasst.

Tabelle 17: HPLC Gradient für die Analytik der Pharmaka und Benzotriazole

Zeit [min]	Anteil Eluent A bzw. C [%]	Anteil Eluent B bzw. D [%]
0	20	80
8	90	10
13	90	10
14	20	80
22	20	80

Tabelle 18: Analysierte Pharmaka und Benzotriazole mit ihren Quantifizierungsmassen und internen Standards

Substanz	Quantifizierungs-masse $[M+H]^+$	Quantifizierungs-masse $[M-H]^-$	Verwendeter interner Standard	Stoffnummer nach LANUV
1-H-Benzotriazol (Benzotriazol)	120,0556		1-H-Benzotriazol-d4	4097
Atenolol	267,1703		Atenolol-d7	2946
Carbamazepin	237,1022		Carbamazepin-d10	266
Clarithromycin	784,4842		Clarithromycin-d3	2918
Diclofenac	296,0231		Diclofenac-d4	2639
Ibuprofen		205,1234	Ibuprofen-d3	2637
Methylbenzo-triazol	134,0713		1-H-Benzotriazol-d4	4098 4099
Metoprolol	268,1907		Metoprolol-d7	2656
Naproxen		229,0870	Naproxen-d3	2641
N-Acetyl-Sulfamethoxazol	296,0700		N-Acetyl-Sulfamethoxazol-d4	4138
Sulfamethoxazol	254,0594		Sulfamethoxazol-d4	2691
Sotalol	273,1267		Atenolol-d7	2947

Endokrin wirksame Substanzen

500 ml der Proben wurden mit 10 µl internem Standard (je 5 µg/ml je Substanz) versetzt und mittels eines Autotracesystems (Thermo Fisher Scientific) über eine C18-Kartusche (Chromabond, 3 ml/500 mg) gegeben, die zuvor mit Methanol und Wasser konditioniert wurde. Die Kartusche wurde im Anschluss im Stickstoffstrom getrocknet. Die Elution erfolgte mit 6 ml Methanol und das Extrakt wurde bei 60°C im Stickstoffstrom bis zur Trocknung eingeengt. Der Rückstand wurde in 1 ml Methanol/Wasser (1:1) aufgenommen.

Für die analytische Bestimmung wurde eine RP18-Säule verwendet (Accucore RP-MS, 150 x 2,1 mm, 2,6 µm). Als Eluenten wurden Methanol (A) und Wasser (B) verwendet. Der verwendete Gradient ist in **Tabelle 19** aufgeführt. Die Flussrate betrug 0,2 ml/min und das Injektionsvolumen 10 µl. Die Ionisierung erfolgte mittels APCI. Dazu wurde der Eluentenstrom nach der Säule zusätzlich mit 0,3 ml/min Methanol versetzt. Alle analysierten Substanzen sind mit ihren zugehörigen Quantifizierungsmassen und internen Standards in **Tabelle 20** zusammengefasst.

Tabelle 19: HPLC Gradienten für die Analytik der endokrin wirksamen Substanzen

Zeit [min]	Anteil Eluent A [%]	Anteil Eluent B [%]
0	20	80
8	100	0
15	100	0
16	20	80
24	20	80

Tabelle 20: Analysierte endokrin wirksame Substanzen mit ihren Quantifizierungsmassen und internen Standards

Substanz	Quantifizierungsmasse $[M-H]^-$	Verwendeter interner Standard
17α-Ethinylestradiol	295,1703	17α-Ethinylestradiol-d4
17β-Estradiol	271,1703	17α-Ethinylestradiol-d4
4-Nonylphenol	219,1754	4-Nonylphenol-d4
Bisphenol A	227,1078	Bisphenol A-d14
Estradiol-Acetat	313,1809	17α-Ethinylestradiol-d4
Estriol	287,1653	17α-Ethinylestradiol-d4
Estron	269,1547	17α-Ethinylestradiol-d4
Octylphenol	205,1587	4-Nonylphenol-d4

4.1.1.3 Adsorptionsanalyse nach SONTHEIMER

Für einen Einzelstoff in Lösung kann die Abhängigkeit der Beladung eines Adsorbens q zur Konzentration in der Flüssigphase c als Isotherme dargestellt werden. Bei Kläranlagenabläufen handelt es sich hingegen um Stoffgemische in Lösung, die in Ermangelung der Kenntnis ihrer Zusammensetzung üblicherweise mit einem Summenparameter wie dem DOC beschrieben werden. Ein solches Vielstoffgemisch kann nicht hinreichend mit einer üblichen Isotherme (z. B. die empirische Isotherme nach (Freundlich, 1906)) beschrieben werden, wie **Bild 30** zu entnehmen ist.

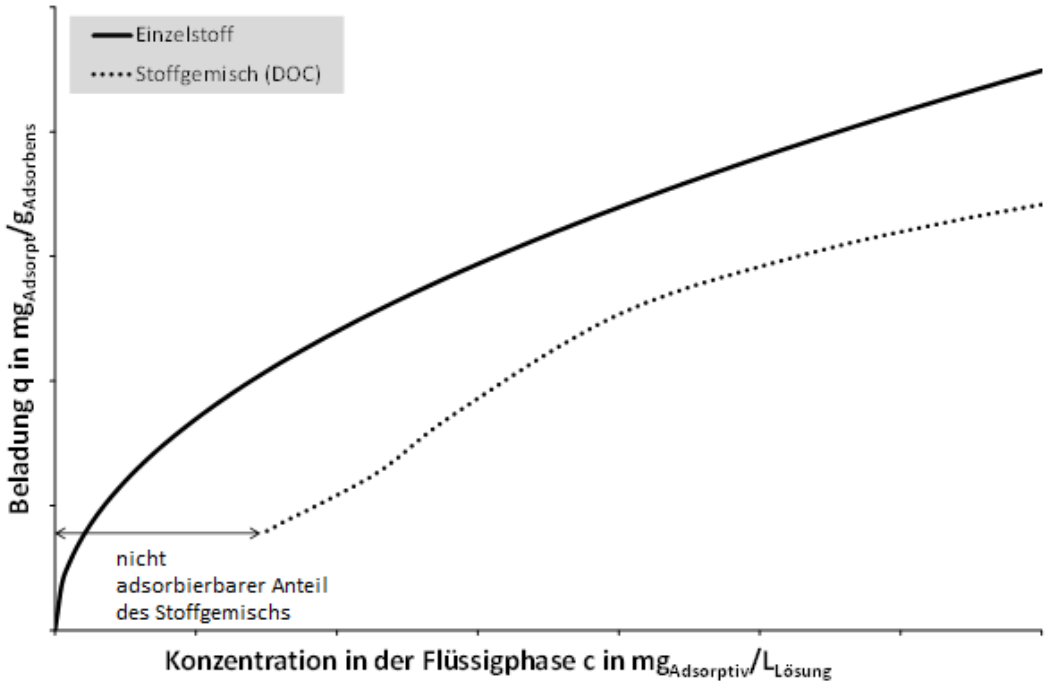


Bild 30: Typischer Zusammenhang zwischen Beladung der Festphase q und Konzentration c in der Flüssigphase eines Einzelstoffs und eines Stoffgemischs (Konzentration in der Flüssigphase gemessen als DOC) im Gleichgewichtszustand (Benstöm, 2017)

Im Gegensatz zum Einzelstoff weist der DOC als Vielstoffgemisch einen nicht adsorbierbaren Anteil auf. Damit schneidet die Isotherme des DOC die vertikale Achse nicht. Zudem ist die Steigung der Isotherme – anders als bei Einzelstoffen – nicht konstant. Dieser Effekt wird durch die Fraktionen unterschiedlicher Adsorbierbarkeiten des DOC ausgelöst, die abhängig von deren jeweiliger Konzentration um freie Adsorptionsplätze am Adsorbens konkurrieren (Worch, 2012).

Durch die Anwendung eines Modells, das der konkurrierenden Adsorption innerhalb des Stoffgemischs Rechnung trägt, ist eine mathematische Beschreibung jedoch prinzipiell möglich. Für die mathematische Beschreibung von Stoffgemischen in wässrigen Lösungen hat sich hier die IAST (ideal adsorbed solution theory) etabliert. Der IAST liegen folgende Annahmen zugrunde (Worch, 2012; Hobby, 1995):

Das Adsorbens verhält sich thermodynamisch inert, d. h. die Adsorption ist reversibel.

- Alle Adsorptionsplätze des Adsorbens stehen dem Adsorptiv im gleichen Maße zur Verfügung.
- Flüssig- und Festphase werden idealisiert angenommen (z. B. keine Interaktion zwischen den Adsorptiven).
- Die zweidimensionale adsorbierte Phase steht im Gleichgewicht zur Lösung.

Für die IAST in ihrer ursprünglichen Form nach (Radke, et al., 1972) werden die Eingangskonzentrationen und Isothermen-Parameter der Einzelstoffe benötigt (Worch, 2012) , die jedoch im Falle des DOC unbekannt sind.

(Frick, 1980) entwickelte mit der Adsorptionsanalyse eine auf den DOC angepasste, praktikable Umsetzung der IAST. Bei der Adsorptionsanalyse wird in einem ersten Schritt der DOC in eine Anzahl fiktiver Komponenten mit gleichen Adsorptionseigenschaften in Bezug auf das verwendete Adsorbens eingeteilt. Die Adsorptions-eigenschaften der Fraktionen werden durch Wahl der FREUNDLICH Koeffizienten K_F und Exponenten n_F

beschrieben. Mit Hilfe der IAST werden nun durch ein rechnergestütztes Suchverfahren den gewählten Fraktionen gleicher Adsorbierbarkeit Konzentrationen zugeordnet, die die Gesamtisotherme des DOC bestmöglich darstellen (**Bild 31**).

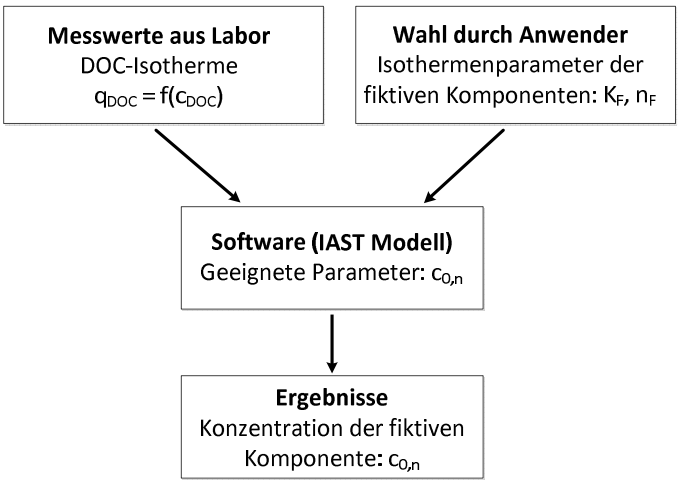


Bild 31: Ablauf einer Adsorptionsanalyse (Worch 2012, verändert)

In weiteren Schritten können die FREUNDLICH-Parameter schrittweise durch den Anwender variiert werden und erneute Berechnungsgänge durchgeführt werden, um ggf. die Anpassungsgüte zu erhöhen. Das Ergebnis der Adsorptionsanalyse ist die Beschreibung des DOC als Gemisch einer beschränkten Anzahl von Fraktionen unterschiedlicher Adsorbierbarkeit (ausgedrückt durch deren unterschiedliche k-Werte) mit den Fraktionen zugeordneten Anteilen am Gesamt-DOC (Konzentrationsverteilung).

Bei der Adsorptionsanalyse handelt es sich um eine sehr rechenintensive Anpassungsrechnung, die erstmals (Schilling, et al., 1989) in Form einer Software (MAVIAS 10) umsetzten. (Johannsen, et al., 1994) stellten einen verbesserten Berechnungsalgorithmus vor, der in der Software ADSA dem Anwender verfügbar gemacht wurde. Aktuell wird die Software *AdsAna* in der Version 1.5 zur Durchführung der Anpassungsrechnungen vertrieben.

4.1.1.4 Suspected Target Screening (STS)

4.1.1.4.1 Hintergrund

Grundsätzlich kann bei der Analytik organischer Verbindungen zwischen drei Screeningverfahren unterschieden werden. Dabei handelt es sich um das Target Screening, das Suspected Target Screening (STS, auch als Suspect Screening oder Post Target Screening bezeichnet) und das Non Target Screening. Während das Target Screening die Quantifizierung einzelner Substanzen zum Ziel hat, werden STS und Non-Target Screening zur qualitativen Identifizierung vermuteter oder unbekannter Substanzen genutzt (Krauss, et al., 2010). **Bild 32** zeigt schematisch den Ablauf eines STSs in Abgrenzung zu Target- und Non-Target Screening.

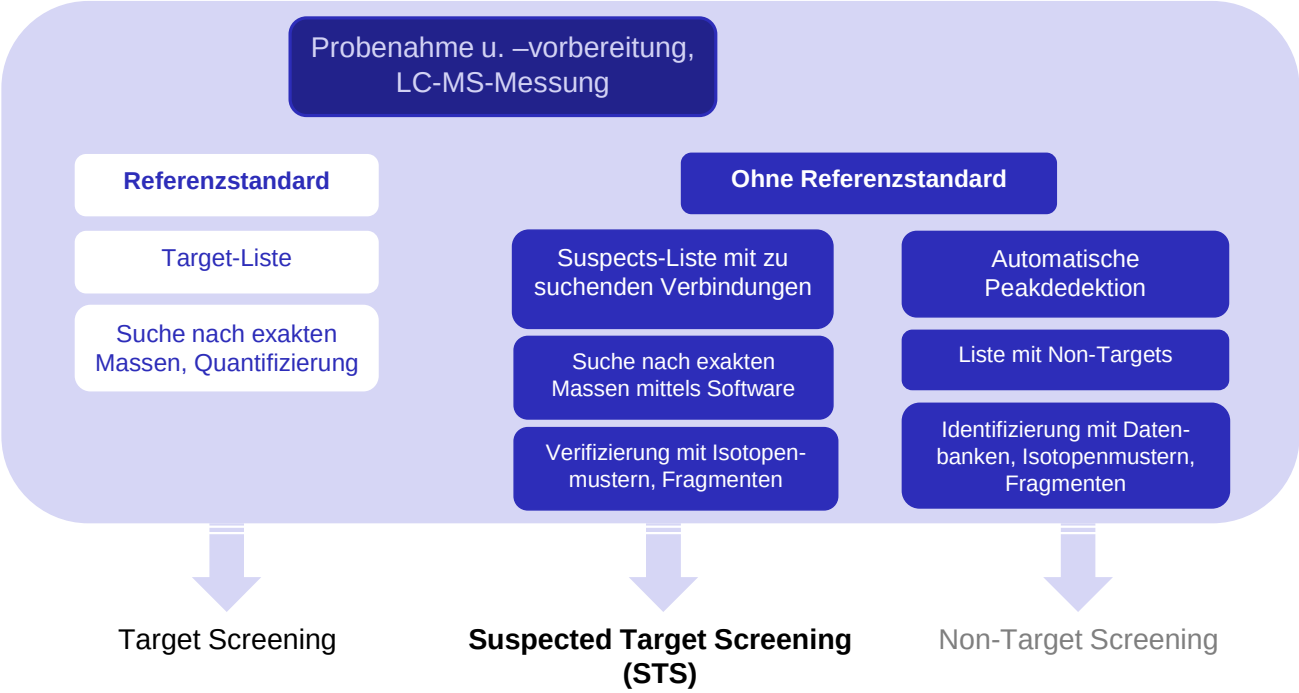


Bild 32: Ablauf eines STS im Vergleich zu Target und Non-Target Screening nach (Krauss, et al., 2010)

Allen Verfahren liegt eine Probenahme und -vorbereitung sowie eine analytische Messung der zu untersuchenden Proben zugrunde, wobei für das STS sowie für das Non-Target Screening eine Detektion mit hochauflösender Massenspektrometrie (HRMS) erfolgen muss. Ein wesentlicher Unterschied der beiden letztgenannten Verfahren zum Target Screening besteht in der Verwendung von Referenzstandards. Diese sind für die Quantifizierung obligatorisch, während sie im Rahmen von STSs und Non-Target Screenings nicht verwendet werden, da die Analyten erst nach der Messung der Probe ermittelt werden. Nach der Analytik wird beim STS in den entstandenen Daten mithilfe von Listen nach vermutlich enthaltenen Verbindungen, sogenannten Suspects, gesucht. Damit grenzt es sich vom Non-Target Screening ab, bei dem ohne Vorinformation der gesamte Dateninhalt nach detektierten Substanzen durchsucht wird. Substanzlisten, die im Zuge des STSs zur gezielten Suche nach einzelnen Substanzen genutzt werden, enthalten die exakten Massen der gesuchten Verbindungen. Diese dienen als Ausgangspunkt für eine softwaregestützte, automatisierte Suche nach den passenden extrahierten Ionenchromatogrammen einer Verbindung innerhalb der HPLC-HRMS Datensätze. Die allgemein tolerierte Massenabweichung liegt dabei bei ± 5 ppm (Krauss, et al., 2010).

Die reine Extraktion von Peaks mit der korrekten Masse reicht allerdings nicht aus, um eine Aussage darüber treffen zu können, ob es sich dabei um die gesuchte Verbindung handelt, sodass weitere Identifikationskriterien angewendet werden müssen. Eine Möglichkeit zur weitergehenden Bestätigung eines gefundenen Suspects ist beispielsweise der Isotopenmusterabgleich. Hierbei wird das theoretische Isotopenmuster einer Verbindung mit dem gemessenen Isotopenmuster abgeglichen. Überdies hinaus können Fragmentierungsexperimente (MS/MS) durchgeführt werden. Die enthaltenen Fragmentspektren können dann mit literaturbekannten Spektren, Spektren aus Datenbanken oder simulierten Spektren des Suspects abgeglichen werden (Díaz, et al., 2012; Krauss, et al., 2010). Weitere, jedoch seltener eingesetzte Möglichkeiten zur weiteren Absicherung einer detektierten Verbindung sind Retentionszeitvorhersagen (Hug, et al., 2014; Bade, et al., 2015), H/D-Austauschexperimente (Hug, et al., 2014) oder die Verwendung komplementärer analytischer Methoden wie die Gaschromatographie (Hernández, et al., 2015; Moschet, et al., 2017) oder die Kernspinresonanzspektroskopie (Godejohann, et al., 2011) . Um eine Substanz eindeutig identifizieren zu können, ist immer der Vergleich mit der

Retentionszeit und der Fragmentinformation eines Referenzstandards notwendig, der allerdings in vielen Fällen nicht vorhanden ist.

Ein großer Vorteil des STS liegt in der Möglichkeit, simultan nach einer großen Anzahl an Verbindungen suchen zu können. Somit können beispielsweise neue Verbindungen im Abwasser identifiziert, priorisiert und ggf. in das Target Monitoring einbezogen werden (Schymanski, et al., 2014; Sjerps, et al., 2016). Ein Ringversuch für das Non-Target und STS in Oberflächenwasser zeigte, dass viele Verbindungen übereinstimmend von mehreren Teilnehmern identifiziert wurden und diese Verfahren daher erfolgreich für die Identifikation von organischen Verbindungen eingesetzt werden können. Allerdings sind Methoden für das Non-Target und STS bislang nicht standardisiert und Ergebnisse hängen stark von den im Einzelfall angewendeten Verfahren und dem Fokus der ausführenden Institution ab. Ebenso ist der hohe Zeitbedarf zur Datenauswertung als Nachteil für diese Screeningverfahren zu nennen (Schymanski, et al., 2015). Ein weiterer Schwachpunkt liegt häufig im Auftreten von vielen isobaren Komponenten innerhalb einer Probe, insbesondere in komplexen Matrices. Entsprechend ist eine manuelle, kritische Überprüfung aller dieser detektierten Peaks notwendig (Gómez-Ramos, et al., 2011). Überdies hinaus begrenzt das Auftreten von falsch positiv und falsch negativ identifizierten Substanzen das Leistungsvermögen von Non-Target und STS-Verfahren. Das Auftreten von falsch negativen Befunden kann dabei durch verschiedene Faktoren verursacht werden. So kann die angewendete analytische Methode nicht sensitiv genug oder ungeeignet sein, einen bestimmten Analyten zu erfassen. Geringe Sensitivität kann hierbei z. B. durch eine ungeeignete Probenvorbereitung oder durch Ionensupression während der Ionisierung im massenspektrometrischen Prozess verursacht werden (Wode, et al., 2015). Zudem kann eine ausgeprägte Hintergrundmatrix während der Messung das Isotopenmuster stören oder zu einer verschlechterten Massengenauigkeit führen, was wiederum zu falsch negativen Befunden führt (Gómez, et al., 2010; Croley, et al., 2012). Die Identifizierung einzelner Substanzen über den Vergleich von Fragmentspektren unterliegt ebenfalls Schwierigkeiten, da Massenspektren, die über HPLC-HRMS erzeugt werden, nicht standardisiert sind und häufig zwischen unterschiedlichen Massenspektrometertypen und Geräteeinstellungen nicht miteinander vergleichbar sind (González-Mariño, et al., 2016).

Insgesamt hat das STS sowie auch das Non-Target Screening aber großes Potential neue organische Spurenstoffe in wässrigen Matrizes zu identifizieren. Potentielle Anwendungsgebiete liegen dabei u.a. in der Identifizierung von Punktquellen oder illegalen Einleitungen beim Monitoring von Oberflächengewässern oder, wie im Falle des vorliegenden Projekts, in der Prozesskontrolle von weitergehenden Abwasserreinigungsverfahren wie der Ozonung (Müller, et al., 2012).

4.1.1.4.2 Analytik

Das STS wurde an insgesamt zehn Probenahmetagen, jeweils für die Probenahmestellen Zulauf Pilotanlage (PN-F), Ablauf Ozonung (PN-D) und Ablauf biologische Nachbehandlung (PN-C) durchgeführt. Dabei wurden feste Ozondosen von 1,5, 3,0, 5,0 und 7,0 mg/l jeweils an zwei Tagen beprobt sowie an zwei Tagen Proben bei einer Anlagensteuerung über eta-SAK_{254} (30 %) genommen. Bei allen Proben handelte es sich um 24h-Mischproben. Ziel des STS war es, die Entstehung von Transformationsprodukten organischer Spurenstoffe während der Ozonung zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde eine Datenbank mit literaturbekannten Transformationsprodukten erstellt. Die einzelnen Substanzen dieser Datenbank, nach denen im Rahmen des STS in den Proben gesucht wurde, sind im Anhang, sortiert nach ihren Ursprungssubstanzen, tabellarisch zusammengefasst.

Zur Probenvorbereitung wurden alle Proben über Membranfilter (0,45 µm) filtriert. Je 1.000 ml der Proben wurden mit verdünnter Schwefelsäure auf pH 7 eingestellt und im Anschluss auf HLB Kartuschen (Oasis, 6 cc/200 mg) angereichert, die zuvor mit Methanol und Wasser konditioniert wurden. Die Kartuschen wurden im Stickstoffstrom getrocknet. Die Elution erfolgte mit 6 ml Methanol und das Eluat wurde bei 60°C bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde in 1 ml Methanol/Wasser (1:9) aufgenommen. Für jede Probe wurden insgesamt drei separate Anreicherungen durchgeführt.

Alle analytischen Messungen wurden mit einem HPLC-MS-System bestehend aus einem PAL Autosampler (CTC Analytics), einer Surveyor MS HPLC Pumpe (Thermo Fisher Scientific), einem Säulenthermostat (Ercatech) und einem LTQ Orbitrap Massenspektrometer (Thermo Fisher Scientific), ausgestattet mit einer Heated ESI Ionenquelle (Thermo Fisher Scientific), durchgeführt. Dazu wurde eine RP18-Säule mit polarem Endcapping verwendet (Hypersil Gold aQ, 150 x 2,1 mm, 3 µm). Das Injektionsvolumen betrug 10 µl und der Fluss 0,2 ml/min. Als Eluenten wurden Methanol (A) und Wasser (B) versetzt mit jeweils 2 mM Ammoniumacetat und 0,1 % Essigsäure (für Messung mit ESI+) bzw. 0.5 mM Ammoniumacetat und 0,025 % Essigsäure (für Messung mit ESI-) verwendet. Der dazugehörige Gradient ist in **Tabelle 21** aufgeführt.

Tabelle 21: HPLC Gradient für das STS

Zeit [min]	Anteil Eluent A [%]	Anteil Eluent B [%]
0,0	10	90
0,5	10	90
18,0	90	10
20,0	90	10
21,0	10	90
29,0	10	90

Die Auswertung der Messdaten erfolgte mittels des Target Screening Moduls der Software TraceFinder 3.3 (Thermo Fisher Scientific). Dabei wurden die Datenbankeinträge der Transformationsprodukte anhand ihrer exakten Massen mit den automatisch generierten extrahierten Ionenchromatogrammen (extracted ion chromatograms, XICs) abgeglichen. Die zulässige Massendifferenz betrug hierbei 5 ppm. Zusätzlich wurde das detektierte Isotopenmuster mit dem aus der Summenformel dieser Substanz theoretisch berechneten Muster abgeglichen.

Für Verbindungen, die nicht im Zulauf der Versuchsanlage detektiert wurden, wurden anschließend weitere HPLC-MS/MS-Messungen durchgeführt, um ihre Identifikationssicherheit weiter zu erhöhen. Dabei wurden Experimente bei kollisionsinduzierten Dissoziationsenergien von 10 und 20 % durchgeführt. Die Auswertung der dabei erhaltenen Fragmentspektren erfolgte manuell mithilfe des Qual Browsers von Xcalibur 3.1 (Thermo Fisher Scientific).

4.1.1.5 Ökotoxikologische Wirktests

Eine verlässliche Abschätzung des ökotoxikologischen Potenzials von Umweltproben alleine aufgrund eines Toxizitätstest an nur einem einzelnen Organismus ist nicht möglich. Dafür ist eine Kombination mehrerer Biotests, eine sogenannte Biotestbatterie, notwendig. In einer Biotestbatterie ist es zudem sinnvoll, akute und chronische Testsysteme zu untersuchen. Chronische Testsysteme spiegeln die Realität besser wider, da sie nicht

nur den Organismus, sondern auch die Vermehrungsfähigkeit einer Population (mehrere Generationen) betrachten. Für das aquatische Kompartiment werden im Rahmen des Projekts neben den empfohlenen standardisierten Testverfahren für die Abwasserbewertung nach DIN und ISO (Bakterien-, Algen-, Daphnien- und Fischembryotoxizität) auch gentechnische Untersuchungen (umu-Tests) durchgeführt. Die untersuchten Testorganismen decken verschiedene trophische Ebenen ab (Destruenten - Primärproduzenten - Primärkonsumenten - Sekundärkonsumenten).

Akuter Leuchtbakterientest

Beim akuten Leuchtbakterientest wird die Hemmwirkung von Wasserproben auf die Lichtemission des lumineszierenden Bakteriums *Aliivibrio fischeri* (Destruent) nach bestimmt. Maßgebliches Testkriterium ist die Abnahme der Lumineszenz nach einer Expositionsdauer von 30 min. In diesem Zeitintervall können sich die Bakterien nicht vermehren, so dass dieser Test zu den akuten Testsystemen zählt. Es wurden für alle Ansätze und die mitgeführten Positiv- und Negativkontrollen eine Doppelbestimmung gemessen. Im Vergleich zu den Kontrollen wird die Hemmung oder Förderung berechnet. Von Toxizität oder Effekt wird erst ab einer Hemmung von 20 % gesprochen. Als Ergebnis wird die Verdünnungsstufe G (G-Wert G_L) angegeben, bei der die Hemmung das erste Mal unter 20 % liegt. In der Verdünnungsstufe G_L1 liegt der Probenvolumenanteil bei 80 %. Der Index L steht für den Leuchtbakterientest.

Algenwachstumshemmtest

Der Algenwachstumshemmtest mit einzelligen Grünalgen (Primärproduzenten), welche im Süßwasser leben (hier: *Desmodesmus subspicatus*), wurde als Teil der Biotestbatterie nach DIN EN ISO 8692 (2012) und DIN 38412-33 (1991) zur Untersuchung der Toxizität durchgeführt. Die Alge ist als Primärproduzent von großer Bedeutung im limnischen Nahrungsnetz und dient vielen Organsimen als Nahrung. Der Test dauert 72 h und betrachtet somit nicht nur den Organismus selbst, sondern auch die Vermehrungsfähigkeit, so dass dieser als chronischer Test einzustufen ist. Der Test wurde in 24-Well Mikrotiterplatten durchgeführt. Der Testorganismus wird in Form einer exponentiell wachsenden Kultur verschiedenen Abwasserkonzentrationen ausgesetzt. Für die Kontrollen werden 6 Replikate, für die jeweilige Verdünnungsstufe 3 Replikate getestet. Zusätzlich wird eine Hintergrundprobe mit inkubiert (nur Probe), um auszuschließen, dass in der Probe bereits vorhandene Algen das Ergebnis beeinflussen. Es wird die Wachstumshemmung anhand der in-vivo-Chlorophyll-Fluoreszenz über einen Zeitraum von 72 h in einem Messintervall von 24 h aufgezeichnet. Im Vergleich zur Kontrolle wird der Effekt der einzelnen Ansätze berechnet. Ab einer Hemmung von 5 % wird von einer Algentoxizität gesprochen. Als Ergebnis wird die niedrigste Verdünnungsstufe (also der kleinste G-Wert G_A) angegeben, bei der die Hemmung das erste Mal unter 5 % liegt. In der Verdünnungsstufe G_A1 liegt der Probenvolumenanteil bei 80 %. Der Index A steht für Algenwachstumshemmtest.

Daphnientest

Der akute Daphnientest wurde nach DIN EN ISO 6341 (2013) durchgeführt. Für diesen Test werden neonate Süßwasserkrebse der Art *Daphnia magna* Straus (Primärkonsument) eingesetzt, die aus einer drei bis vier Wochen alten Zucht stammen. Als Maß für die Toxizität von (Ab-) Wässern wird die Schwimmunfähigkeit des Wasserflohs nach 24-stündiger Exposition gegenüber der Probe unter definierten Bedingungen bestimmt. Pro Ansatz werden vier Replikate mit je fünf Tieren getestet. Als Ergebnis wird die Verdünnungsstufe G (G-Wert G_D) angegeben, bei der die Hemmung das erste Mal ≤ 10 % liegt. In der Verdünnungsstufe G_D1 liegt der Probenvolumenanteil bei 100 %. Der Index D steht für Daphnien Immobilisationstest.

Fischembryo Toxizitätstest (FET)

Im Fischembryo Toxizitätstest nach DIN EN ISO 15088 (2009) wird die embryotoxische Wirkung auf die Entwicklung des Zebrabärblings *Danio rerio* (Sekundärkonsument) ermittelt.

Es handelt sich bei diesem Testverfahren um eine Alternativmethode zu Tierversuchen, da er frühe Lebensstadien nutzt. Untersucht wurden Effekte (subletal und letal), die die zu untersuchende Probe nach einer Expositionszeit von 48 Stunden nach Befruchtung auslöst. Die hierbei untersuchten Endpunkte sind der LC50-Wert (letal) und der EC50-Wert (Effekt). Diese Werte geben jeweils die berechnete Konzentration an, bei der 50 % Letalität/Effekt gemessen werden konnten.

umu – Test

Der umu - Test wird mit dem gentechnisch veränderten Bakterium *Salmonella typhimurium* TA1535/pSK1002 nach DIN 38415-T3 (1996) durchgeführt. Gentoxine induzieren in Abhängigkeit von ihrer Konzentration das sogenannte umuC-Gen, welches einer Schädigung der bakteriellen Erbsubstanz entgegenwirkt. Das Produkt des umuC-Gens ist an der Mutagenese beteiligt, so dass die Induktion dieses Gens ein Maß für das mutagene Potenzial des untersuchten Abwassers darstellt. Durch die Kopplung des umuC-Gens mit dem lacZ-Gen für die β-Galaktosidase kann direkt die Aktivierung des umuC-Gens durch Farbstoffbildung mit o-Nitrophenyl-β-D-Galactopyranosid nachgewiesen werden. Die Induktionsrate entspricht der Zunahme der Extinktion gegenüber der Negativkontrolle. Eine Hemmung des Bakterienwachstums drückt sich in einem gegenüber der Kontrolle erniedrigten Wachstumsfaktor aus. Die Exposition erfolgte sowohl ohne als auch mit Rattenleber-Homogenisat (S9-Mix), zur Simulation der Leber und somit zur besseren Betrachtung eines menschlichen Stoffwechsels.

4.1.2 Modellierung der Spurenstoffelimination

Als Ausgleichsfunktion für die Ozonung wurde gemäß reaktionskinetischer Überlegungen - so in (Lee, et al., 2016) - eine Exponentialfunktion gewählt.

Mit „x" für die Ozondosis und „y" für die Elimination:

$$y = b + m * e^{(-k * (x - x0))}$$

Der Versatz „x0" stellt eine initiale Ozonzehrung durch organische oder mineralische Komponenten dar, welche die für Spurenstoffe bzw. Summenparameter verfügbare Ozondosis reduziert.

Die statistische Auswertung wurde mit dem Statistikprogramm „R" der Version 3.5.1 (2018-07-02) unter der grafischen Oberfläche „RStudio" durchgeführt.

Mit der Funktion „Nonlinear Least Squares NLS" wurden die Parameter für ein hohes Bestimmtheitsmaß (R^2) und für eine niedrige Summe der Fehlerquadrate optimiert. Zudem wurde eine Auswertung der statistischen Güte für die angesetzten Parameter sowie für das gewählte Modell vorgenommen.

4.1.3 Halbtechnische Untersuchungen

4.1.3.1 Funktion und Betriebsweise der halbtechnischen Filter

Zur Untersuchung der durch die RSSCT ausgewählten GAK (Benstöm, et al., 2013) wurden halbtechnische Filtersäulen im Maßstab 1:1 in Bezug auf die Filterbetthöhe des großtechnischen Maßstabs am ISA gefertigt. Die halbtechnischen Filter wurden von November 2014 bis September 2015 im Filtergebäude der Kläranlage Köln Rodenkirchen betrieben. Anschließend wurden die Filter entleert, abgebaut und auf der Kläranlage Köln Stammheim wiederaufgebaut, mit neuer GAK der gleichen Charge befüllt, in Betrieb genommen und schließlich von August 2016 bis November 2018 betrieben.

Den in **Bild 33** dargestellten halbtechnischen Filtersäulen (nur eine der beiden baugleichen parallelgeschalteten Säulen ist hier dargestellt) ist ein Bogensieb mit 1 mm Spaltweite (**Bild 35**) vorgeschaltet, um noch enthaltene Feststoffe aus dem Ablauf der Nachklärung zu entfernen, die die Filterdüsen verblocken könnten. Im großtechnischen Betrieb wird dieser – für aufwärtsdurchströmte Filter obligatorische – Verfahrensschritt über einen im Zulauf befindlichen Feinrechen oder ein vergleichbares Aggregat sichergestellt.

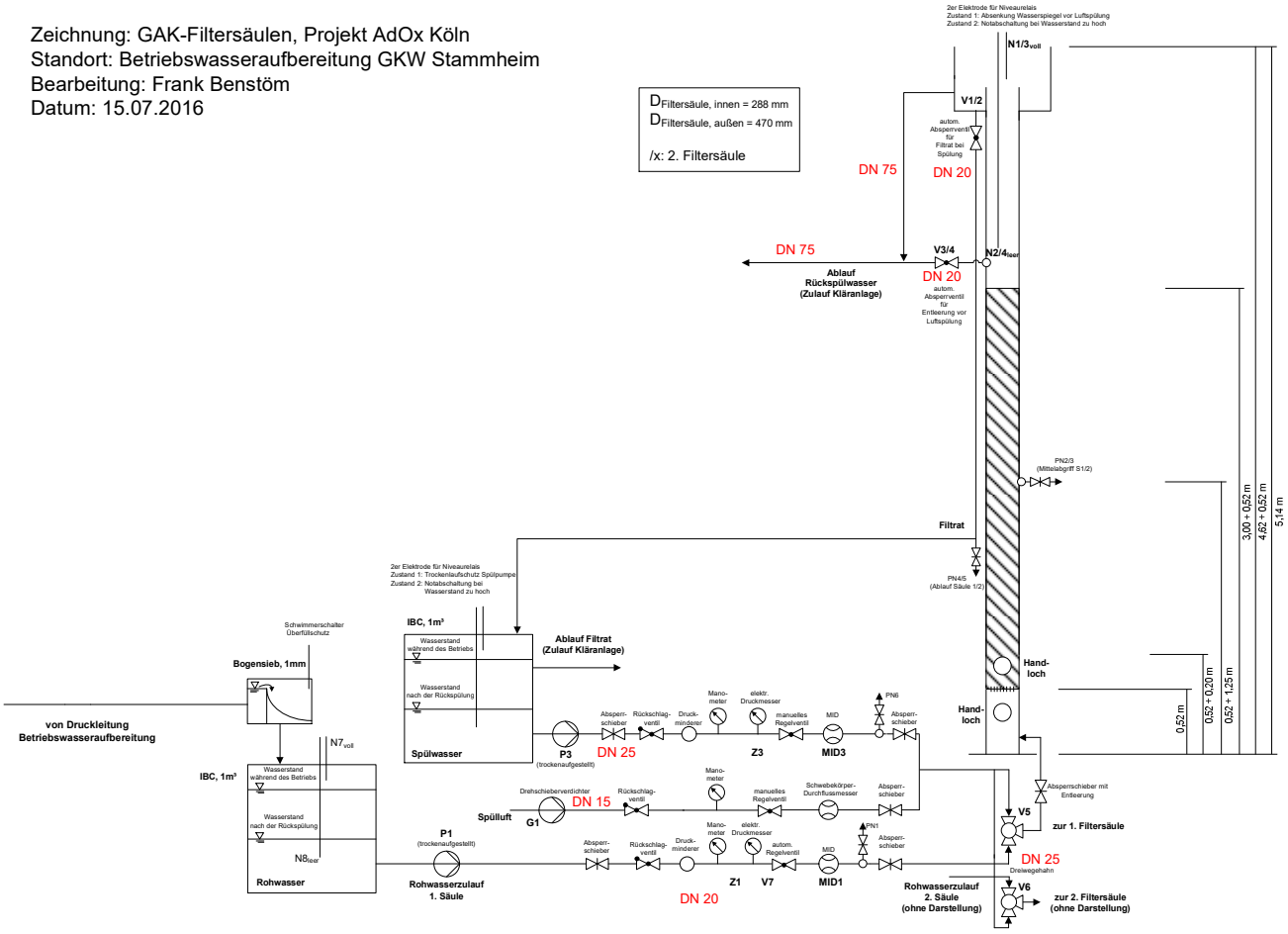


Bild 33: Verfahrensfließbild der in Rodenkirchen und Stammheim betriebenen halbtechnischen GAK-Filtration

Die Steuerung und Regelung der Anlage erfolgt über eine SPS. Weiterhin ist eine Verbindung zur SPS der Kläranlage als potentialfreier Kontakt vorgesehen, um eine Abschaltung der halbtechnischen Anlage bei Betriebsstörungen der Kläranlage zu ermöglichen. Damit es zu keiner Zeit zu undefinierten Betriebszuständen der Aggregate und Ventile kommt, wird die halbtechnische Anlage automatisch in 3 unterschiedlichen Betriebszuständen gefahren, die in die SPS seitens des ISA einprogrammiert wurden.

Hochfahren

Nach dem Einschalten oder nach dem Wiederanschalten der Anlage nach Quittierung eines Fehlers geht die Anlage in den Betriebszustand HOCHFAHREN. Dieser Zustand wird am Schaltschrank durch ein Blinken der entsprechenden Leuchte visualisiert. Zuerst füllt die Anlage die Rohwasservorlage mit Wasser. Anschließend werden die Beschickungspumpen P1 und P3 angefahren und die Filtrationsgeschwindigkeit auf 5 m/h (= 326 l/h) je Filtersäule mittels PID eingeregelt.

Filtrieren

Wenn die Filtrationsgeschwindigkeit beim HOCHFAHREN erreicht ist, schaltet die Anlage automatisch auf FILTRIEREN. Dabei wird die Filtrationsgeschwindigkeit in beiden Säulen konstant auf 5 m/h eingeregelt. Nach 1 h werden Ventile V1 und V2 geöffnet, um die Spülwasservorlage mit sauberem Filtrat zu füllen, das für die Wasserspülung benötigt wird.

Spülen

Die Filtersäulen müssen gespült werden, um die Feststoffe aus dem Filterbett auszutragen. Es werden immer beide Säulen nacheinander gespült. Die Spülung der Filtersäulen kann nur aus dem Betriebszustand FILTRIEREN heraus gestartet werden. Die einzelnen Schritte der Filterspülung laufen automatisch ab. Die Spülung wird generell 1 x pro Tag ausgeführt (Zeitkriterium), kann jedoch auch durch Betätigung des Schalters am Schaltschrank manuell angestoßen werden. Der Ablauf des automatischen Spülprogramms ist **Tabelle 22** zu entnehmen.

Tabelle 22: Ablauf der täglichen automatischen Spülung der halbtechnischen Filter

Automatischer Spülschritt	Dauer
1. Umschaltung des Kugelhahns auf Stellung „SPÜLEN“	-
2. Ablassen des Wasserspiegels	max. 5 Minuten sonst Sammelstörung
3. Betrieb des Spülgebläses G1 zur Luftspülung	2 Minuten
4. Entlüftung des Düsenbodens	5 Minuten
5. Betrieb der Wasserspülpumpe P3	5 Minuten
6. Umschaltung des Kugelhahns auf Stellung „FILTRIEREN“	-

Die Spülung wurde vollautomatisch täglich um 14.00 Uhr für beide Säulen beginnend mit Säule 1 durchgeführt. Die Probenahme (siehe nachfolgende Kapitel) wurde stets am Vormittag durchgeführt, so dass diese nie im Konflikt mit der Spülung der Filtersäulen stand. Die Luftspülung zum Aufbrechen des Filterbettes wurde 2 min lang mit einer Filtergeschwindigkeit von etwa 60 m/h durchgeführt. Die anschließende Wasserspülung wurde 5 min mit 20 m/h durchgeführt. Nach erfolgter Spülung wurde das Filtrat noch eine Stunde abgeschlagen. Anschließend wurde es durch Öffnung eines pneumatischen Ventils durch die SPS verwendet, um die Spülwasservorlage aufzufüllen.

Bild 34: Halbtechnische Filtersäulen auf der KA Rodenkirchen (oben l.) und auf dem GKW Stammheim (oben r.) sowie Beschickungsmimik (unten l.) und Schaltschrank mit SPS (unten r.)

Bild 35: Verwendetes Bogensieb (Spaltweite 1 mm) zur Entfernung von Festoffen im Zulauf der halbtechnischen Filter

4.1.3.2 Verwendete GAK

Im Folgenden sind die in den Versuchen verwendeten GAK dargestellt (**Tabelle 23**). In der 1. Projektphase wurden ursprünglich 5 GAK in einem labortechnischen Verfahren (RSSCT) untersucht. Bei den Aktivkohlen handelt es sich um Produkte, die zur Aufbereitung kommunaler Abwässer seitens der Lieferanten empfohlen wurden.

Tabelle 23: Spezifikation der verwendeten GAK im Projekt AdOx

Produkt	Herstellung	Rohstoff	□F [kg/m³]	Jodzahl [mg/g]	BET [m²/g]	Methylen-blautiter[mL]
Fa. Jacobi Carbons Aquasorb 5000	Frisch	Braun-kohle	3231	1.131	1.200	26,0
Fa. Donau Carbon Hydraffin AR	Frisch	Braun- / Steinkohle	4151	972	1.065	20,5
Fa. Cabot NRS GA	Reaktivat	Steinkohle	4165	850	975	10,0[1]
Fa. Donau Carbon Hydraffin 30N	Frisch	Steinkohle	4335	994	936	14,1
Fa. Jacobi Carbons Resorb HC	Reaktivat	Steinkohle	4595	925	9503	23,0

[1] Kennzahl wurde vom Lieferanten nach „Hausmethode" bestimmt und dann aufgrund einer bestehenden Korrelation auf die geforderte Methode umgerechnet

Alle GAK weisen eine vergleichbare Körnung von etwa 0,6 – 2,4 mm (entsprechend 8 x 30 ASTM-mesh) auf, unterscheiden sich jedoch in der Rohstoffbasis sowie dem Herstellungsprozess und als Folge dessen auch in den weiteren in **Tabelle 23** gegebenen Kennzahlen. Bei der Körnung von 8 x 30 ASTM-mesh handelt es sich um die handelsübliche Standardkörnung granulierter Aktivkohle, die für die Wasseraufbereitung Verwendung findet. Sofern die Kennzahlen für die gelieferte Charge seitens der Lieferanten nicht angegeben wurden, wurde die Angabe aus dem allgemeinen Produktdatenblatt der entsprechenden GAK entnommen oder, wenn möglich, im umweltanalytischen Labor des ISA bestimmt.

In **Tabelle 24** sind die bisherigen Erfahrungen aus anderen Forschungsprojekten mit den im Projekt AdOx untersuchten GAK zusammengestellt. Ebenso sind die Maßstäbe (LT, HT und GT), in den denen die GAK untersucht wurden, zusammengestellt. Die Ergebnisse der labortechnischen Versuche wurden bereits im Abschlussbericht AdOx der Phase 1 (Benstöm, et al., 2013) berichtet und diskutiert.

Tabelle 24: Übersicht der bestehenden Erfahrungen mit den verwendeten GAK und den Versuchsmaßstäben, (LT: Labortechnik/RSSCT, HT: Halbtechnik und GT: Großtechnik) in denen die GAK im Projekt AdOx untersucht wurden

		Untersuchungen im Projekt AdOx Köln		
Produkt	Bestehende Erfahrungen aus anderen Projekten	LT (KRO und GKW)	HT (KRO und GKW)	GT (GKW)
Fa. Jacobi Carbons Aquasorb 5000	Obere Lutter / Gütersloh Putzhagen, großtechnisch	JA	JA	JA
Fa. Donau Carbon Hydraffin AR	Gütersloh Putzhagen, großtechnisch	JA	JA	–
Fa. Cabot NRS GA	KA Düren, großtechnisch	JA	–	–
Fa. Donau Carbon Hydraffin 30N	Keine	JA	–	–
Fa. Jacobi Carbons Resorb HC	KA Düren, großtechnisch	JA	–	–

Vier Filterdüsen mit einer Schlitzweite von 2,5 mm – baugleich zu denen des großtechnischen BIOFOR-Filters – wurden je Filtersäule verbaut. Die halbtechnischen Filtersäulen wurden mit einer inerten Stützschicht aus Kies mit unterschiedlicher Körnung versehen (**Bild 36**). Damit konnte sichergestellt werden, dass die feinere GAK (0,6–2,4 mm) nicht durch die Schlitze der Filterdüsen aus dem Filter ausgetragen werden konnte.

Bild 36: Aufbau der Stütz- und Filterschichten mit 10 cm Grobkies und 10 cm Feinkies als Stützschicht sowie der darüber angeordneten GAK-Filterschicht

Auf diese Stützschicht wurde die jeweilige GAK aufgebracht, indem sie aus 25 kg Säcken von oben in die Filtersäulen geschüttet wurde. Die GAK wurde in den Säulen über 2 Tage im Überstand mit Betriebswasser benetzt. Anschließend erfolgte die Inbetriebnahmespülung zum Ausspülen der Floaters (nicht-benetzbare GAK-Fraktion), der Herstellung der Bettstratifikation und dem Ausspülen der GAK-Feinstfraktionen. Die Sollhöhe der GAK-Filtrationsschicht betrug 2,5 m, die der beiden Kies-Stützschichten je 0,1 m.

4.1.3.3 Probenahmestellen und Versuchsprogramm

Die Filtersäulen verfügen über insgesamt 5 Messstellen (PN1-PN5) zur Entnahme von Stichproben (**Bild 37**). Zur Sicherstellung, dass kein Erstfiltrat in die Proben gelangte, wurde die automatische tägliche Spülung stets mittags durchgeführt, die Probenahme hingegen vormittags. Bei der Probenahme wurden zuerst 5 Liter Wasser aus den Probenahmeventilen in ein Verwurfsgefäß verworfen.

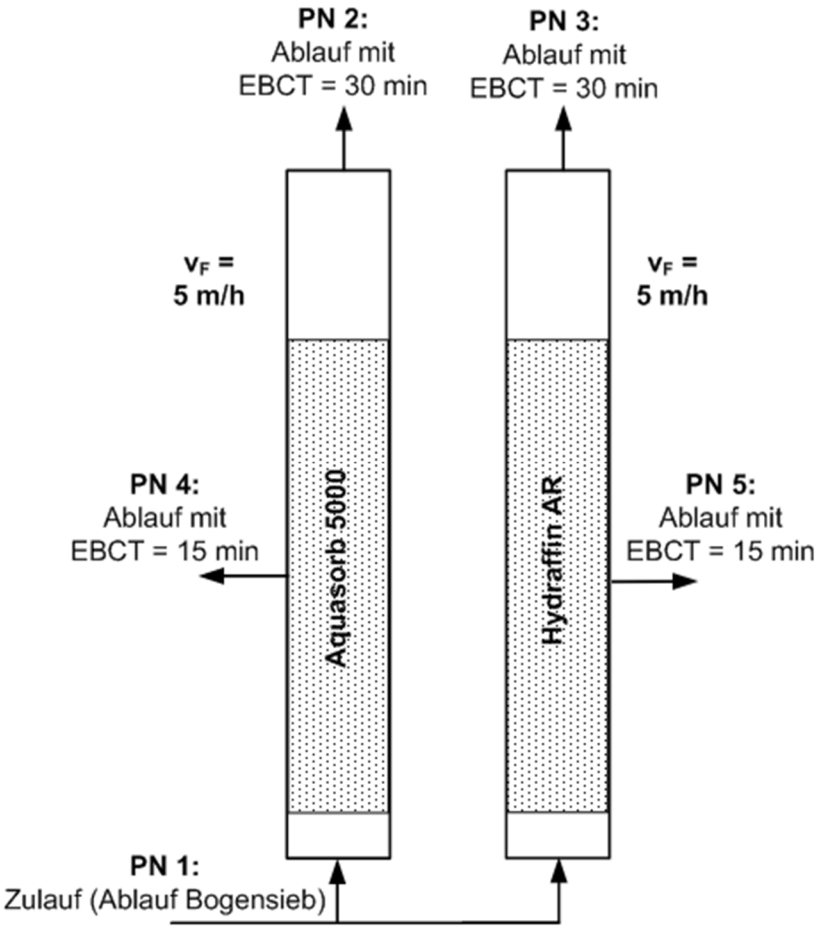


Bild 37: Probenahmestellen der halbtechnischen Filtersäulen

Anschließend erfolgte die Probenahme. Dabei wurden 2L Wasser in PE-Flaschen für die Analytik der konventionellen Abwasserparameter und 4L Wasser in Glasflaschen für die Analytik der Spurenstoffe entnommen. Die an der halbtechnischen Filteranalage vor Ort erfassten sowie die im Labor analysierten Parameter sind in **Tabelle 25** zusammengestellt.

Tabelle 25: Gemessene Parameter an der halbtechnischen GAK-Filtration in Köln-Rodenkirchen und Köln-Stammheim

Parameter	Einheit	Probenahmestellen	Messung
GAK-Betthöhe	m	an den Säulen	vor Ort
Filtriertes Wasservolumen	m^3	MID im Zulauf	vor Ort
Trübung	NTU	PN1-PN5	vor Ort
Wassertemperatur	°C	PN2 und PN3	vor Ort
konventionelle Abwasseranalytik		PN1-PN5 (nach Bedarf)	Labor StEB Köln
Spurenstoffanalytik		PN1-PN5 (nach Bedarf)	Labor ISA

4.1.4 Großtechnische Untersuchungen

Für die großtechnische Umsetzung der untersuchten Verfahren zur Spurenstoffelimination wurden drei der sechs Filterzellen der BIOFOR-Filterstufe der Kläranlage Rodenkirchen wie folgt betrieben:

- Filterzelle 1: Umbau zum Ozonreaktor mit anschließendem Filter zur biologischen Nachbehandlung
- Filterzelle 2: Umbau zur granulierte Aktivkohlefiltration
- Filterzelle 3: Betrieb als BIOFOR-Referenzfilter

Die anderen drei Filterzellen wurden während der Versuchsdurchführung nicht betrieben.

4.1.4.1 Versuchsprogramm und Probenahmestellen

Versuchsprogramm:

Bild 38 zeigt den gesamten Versuchszeitraum der großtechnischen Anlage auf der Kläranlage Köln Rodenkirchen. Im Falle der Ozonung ist auch die Steuer-/Regelstrategie, die jeweils angewandt wurde, farbig gekennzeichnet. Am 14.08.2017 wurden erstmals Proben am Zulauf der Versuchsanlage und am Ablauf des GAK-Filters genommen. Der Start der Probenahmen am Ablauf der Ozonanlage, am Ablauf der biologischen Nachbehandlung und am Ablauf des Referenzfilters begann am 04.06.2018. Die Probenahme endete an allen Probenahmestellen am 05.11.2018.

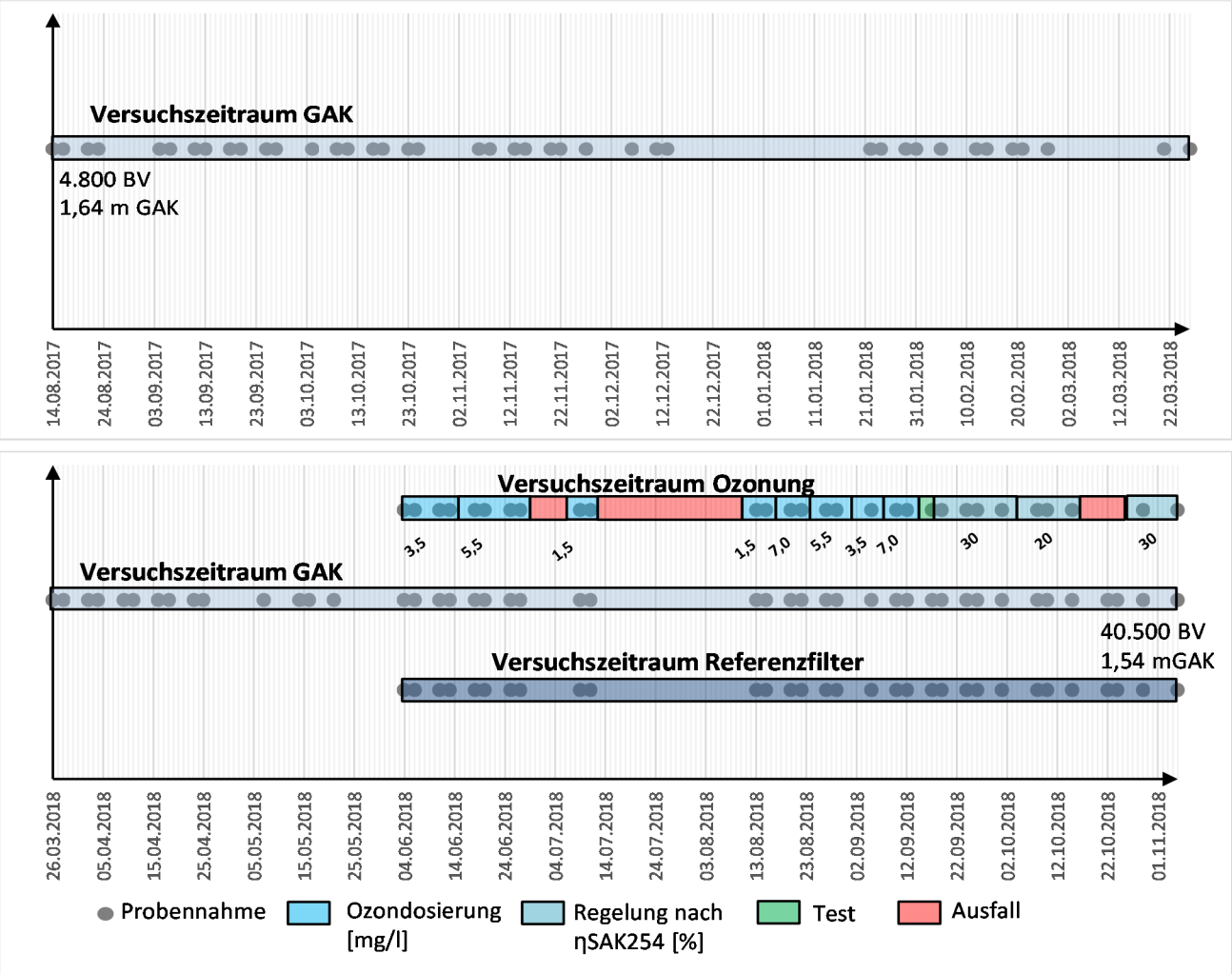


Bild 38: Versuchszeitraum der großtechnischen Anlage auf der KA Rodenkirchen

Probenahmestellen:
Zur Untersuchung der Leistung der großtechnischen Versuchsanlagen wurden insgesamt sechs Probenahmestellen eingerichtet (**Bild 39**). Die Benennung von PN-A bis PN-G erfolgte entgegen der Fließrichtung des Wassers, um die Gefahr einer Verunreinigung der sauberen Proben zu minimieren. Die Proben wurden in der Reihenfolge PN-A bis PN-G entnommen. Zur Ermittlung der Leistungsfähigkeit der konventionellen mechanisch-biologischen Stufen wurden Proben im Zulauf und im Ablauf der Nachklärung der Kläranlage Rodenkirchen, der gleichzeitig den Zulauf zur Pilotanlage darstellt (PN-F und PN-G), entnommen. Die Leistungsfähigkeit der Ozonung mit anschließender Nachbehandlung wird über die Probenahmestellen PN-D und PN-C, die des GAK-Filters über PN-B ermittelt. Um die Leistung des ursprünglichen BIOFOR-Filters als Referenz zu überwachen, wurde die Probenahmestelle PN-A eingerichtet.

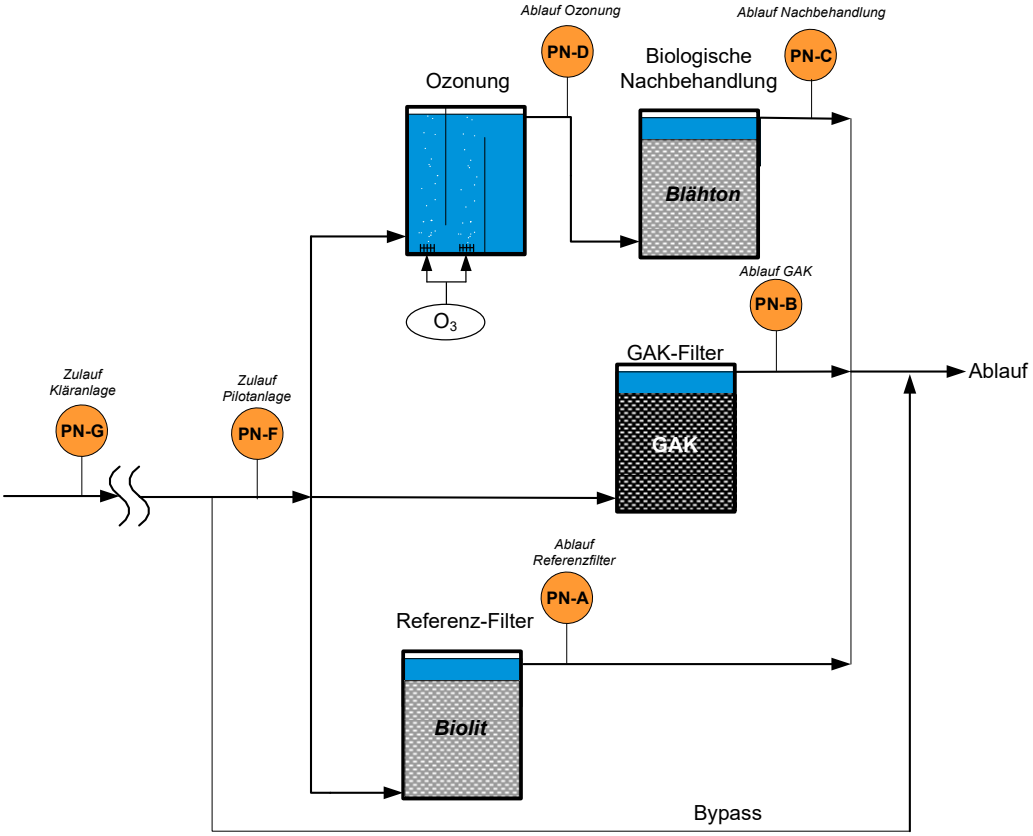


Bild 39: Verfahrensschema der großtechnischen Pilotanlage auf der Kläranlage Köln-Rodenkirchen

An jeder Probenahmestelle wurde ein vollautomatischer, Probenehmer betrieben und durchflussproportionale 24h-Mischproben gewonnen. Diese wurden mit 11 L Edelstahleimer mit Henkel, Ausgießschnaupe, wasserdichtem Deckel und Gravur mit der jeweiligen Probenahmestelle zur erleichterten Handhabung und zur Vermeidung der Probenverwechslung ausgerüstet. Die Probenahme erfolgte vollautomatisch - sofern die Anlage in Betrieb war - montags (0.00-24.00) sowie dienstags (0.00-24.00). Die Bergung der gekühlten Proben aus den Probenehmern erfolgte dann immer dienstags und donnerstags.

Nach der Bergung der Proben wurden diese unmittelbar in den verschlossenen Edelstahleimern zur Homogenisierung und Chargierung ins Labor der StEB Köln auf der Kläranlage Köln Stammheim gebracht. Nach der Chargierung der Proben verblieben die Chargen zur Bestimmung der konventionellen Abwasserparameter im Abwasserinstitut Köln-Stammheim der StEB Köln, die Chargen zur Bestimmung der Spurenstoffkonzentrationen, der Ozonbegleitparameter (Nitrit, Hydrogencarbonat, Bromid und Bromat), der Ökotoxizität und der Suspected Targets wurden unmittelbar ins umweltanalytische Labor des ISA nach Aachen gebracht.

4.1.4.2 Betrieb und Versuchsdurchführung: Ozonung

Betrieb:
Die Ozonanlage wurde in die ursprüngliche Filterzelle 1 der Kläranlage Köln Rodenkirchen eingebaut. Das Ozon wird aus Flüssigsauerstoff vor Ort erzeugt, eine erstmalige Beschickung der Anlage im Regelbetrieb fand am 01. Juni 2018 statt. Im Rahmen der Versuche wurden verschiedene Steuer- und Regelstrategien für die Dosierung des Ozons sowie innerhalb dieser Strategien verschiedene Einstellungen erprobt (siehe **Bild 38**).

Ziel der Untersuchungen war es,

1. den Ozonbedarf für die Elimination der Spurenstoffe zu ermitteln und
2. eine Betriebsweise zu finden, die eine bedarfsgerechte Ozondosierung bei möglichst geringem Ressourceneinsatz erfordert.

Neben den unterschiedlichen Steuer- und Regelstrategien sollte auch erprobt werden, wie sich die Ozondosierung an unterschiedlichen Stellen im Reaktor (Kammerbegasung) auf die Spurenstoffelimination bzw. die Bildung von Oxidationsnebenprodukten auswirkt. Ein Wechsel der Einstellungen fand grundsätzlich freitags statt, um die Probenahmen montags und mittwochs nicht zu beeinträchtigen. Die Probenahme fand dabei jeweils im Zulauf der Ozonanlage (Probenahmestelle F), im Ablauf der Ozonanlage (Probenahmestelle D) und im Ablauf der biologischen Nachbehandlung (Probenahmestelle C) statt. An insgesamt sieben Tagen wurde neben Spurenstoffen und Standardparametern auch das ökotoxikologische Potential bestimmt.

Einteilung in Betriebsphasen:
Zur Auswertung der Betriebsdaten ist es notwendig, Zeiträume mit konstanten Einstellungen zu identifizieren, da an der Ozonanalage verschiedene Versuchseinstellungen erprobt wurden.

Die Einteilung erfolgte:

1. Nach Art der Steuerung/Regelung
2. Nach Einstellung der Ozondosis/des eta SAK_{254} innerhalb der Versuchseinstellung
3. Nach der Kammerbegasung

Tage mit Betriebsstörungen und Ausfalltage wurden nicht berücksichtigt. **Tabelle 26** zeigt die identifizierten Betriebsphasen der großtechnischen Ozonanlage. Dargestellt ist neben dem Zeitraum auch der Sollwert, den die Steuerung/Regelung der Anlage halten soll, sowie die durchgesetzte Wassermenge und die Leitfähigkeit. Für die Auswertung wurde der Zeitrahmen betrachtet, in dem die Probenahmen (24-h-Mischproben) für die Spurenstoffanalytik durchgeführt wurden (01.06.2018 bis 09.11.2018). In den dargestellten Betriebsphasen 1 bis 7 wurde die Ozonanlage nach der volumenproportionalen Steuerung und in den Betriebsphasen 8 bis 12 mit der Regelung nach dem eta SAK_{254} betrieben

Tabelle 26: Identifizierte Betriebsphasen der großtechnischen Ozonanlage, Mittelwerte und Standardabweichungen berechnen sich aus den 15 min Onlinemesswerten

	Versuchs-phase [2018]	Sollwert, Besonder-heiten	Anzahl Versuchs-tage	Zufluss [m³/15min]		Leitfähigkeit [mS/m]			Anzahl RW Tage (LF < 100 mS/m)
				Mittel-wert	Standard-abwei-chung	Mittel-wert	Min	Standard-abwei-chung	
1	01.06. 13:30 15.06. 10:30	3 mgO3/l	14	42,58	10,39	83	20	31	ca. 8
2a	15.06. 11:30 20.06. 16:00	5,5 mgO3/l	5	37,78	11,96	106	64	24	ca. 2
2b	21.06. 13:45 27.06. 17:00	5,5 mgO3/l	6	32,5	11,84	144	115	12	nur TW
3a	05.07. 15:00 13.07. 17:00	1,5 mgO3/l	8	36,05	10,99	154	118	17	nur TW
3b	10.08. 12:15 17.08. 09:45	1,5 mgO3/l	7	29,24	13,57	143	120	31	nur TW
4	17.08. 18:45 24.08. 9:30	7 mgO3/l	7	30,85	11,52	154	132	14	nur TW
5	24.08. 11:00 30.08. 12:45	5,5 mgO3/l	6	37,62	12,05	127	69	28	nur TW
6	30.08. 15:15 07.09. 10:45	3 mgO3/l	8	35,71	13,07	112	61	33	ca. 1
7	07.09. 13:00 13.09. 07:00	7 mgO3/l	6	31,82	12,21	133	73	25	ca. 1
8	13.09. 13:30 05.10. 19:15	30 % eta SAK_{254}	23	30,95	9,89	130	27	36	ca. 6
9	06.10. 02:30 15.10. 00:30	20 % eta SAK_{254}	8	30,83	9,7	137	106	15	nur TW
10	15.10. 01:00 29.10. 15:00	40 %/30 % eta SAK_{254}, Schieber defekt	14	30,79	11,58	155	47	28	nur TW
11	29.10. 18:30 02.11. 00:15	30 % eta SAK_{254}	4	40,57	14,7	83	49	34	ca. 3
12	02.11. 10:00 09.11. 09:00	30 % eta SAK_{254}, 0-1-0	7	32,4	12,08	131	96	16	nur TW

Die Betriebsphasen haben unterschiedliche Längen von ca. vier Tagen (Betriebsphase 11) bis ca. 23 Tage (Betriebsphase 8). Von den insgesamt 14 identifizierten Betriebsphasen können acht als Trockenwetter beschrieben werden (Leitfähigkeit im Ablauf der Nachklärung durchgängig > 100 mS/m). In den anderen

Betriebsphasen ergaben sich jeweils ein oder mehrere Regenwettertage. Insgesamt war der Versuchszeitraum eher von Trockenwetter dominiert. Der Jahersverlauf der Leitfähigkeit ist in **Bild 194** im Anhang zu sehen.
Der Verlauf der Leitfähigkeit bei einem Regenereignis ist in **Bild 97** ausgewiesen.

In **Tabelle 26** ist weiterhin der Zufluss zur Ozonanlage dargestellt. Da die Ozonanlage auf eine Teilstrombehandlung ausgelegt ist, beträgt der maximale Durchfluss durch die Anlage 55 l/s bzw. 49,5 m³/15 min. Es ist erkennbar, dass in den durch Regenwetter dominierten Betriebsphasen 1, 2a und 11 der mittlere Durchfluss höher ist als in den Betriebsphasen mit nur wenigen Regenwetter- bzw. ausschließlich Trockenwettertagen.

Kenndaten für exemplarische Betriebsphasen der Ozonung stehen im Anhang, Phase in **Tabelle 79** und in **Tabelle 80**. Dafür wurden 15-minütig erhobene Betriebsdaten einer Betriebsphase zu kennzeichnenden Mittelwerten und Variationskoeffizenten aufbereitet. Für die Steuerung der Ozonung nach konstanter Ozondosis sind die Betriebsphasen 3a (1,5 mgO3/l), 1 (3 mgO3/l), 2a (5,5 mgO3/l) und 7 (7 mgO3/l) exemplarisch ausgewiesen.

Der Betrieb mit der geringen Ozondosis 1,5 mgO3/l verlief energetisch und im Sauerstoffverbrauch ungünstiger, da der Stellbereich für die Gasmenge die untere Grenze erreichte, und die Ozondosis für das Abwasser über eine Absenkung der Ozonkonzentration im Produktgas eingestellt wurde (orange hinterlegt). Außerdem sind zwei Betriebsphasen aus 2019 ergänzt, bei denen die Ozonung - mit abweichender Sonde zu 2018 - nach dem Wirkungsgrad für den trübungskorrigierten SAK_{254} geregelt wurde. Bei der einen Betriebsphase aus 2019 ist neben dem elektische Energiebedarf für die Kühlung auch die erzielte, thermische Kühllast gelistet. Bei der anderen Betriebsphase aus 2019 sind die Ozonverluste sowohl für den Ablauf wie für das Abgas ausgewiesen, aus 2018 liegen diese Daten nicht vor.

Versuchsdurchführung:

(1) Volumenproportionale Steuerung der Ozonanlage

Als erste Strategie wurde die volumenproportionale Steuerung erprobt. Im Rahmen der volumenproportionalen Steuerung wird die zudosierte Ozonfracht [kg_{O3}/d] entsprechend des Zulaufvolumenstroms automatisch so eingestellt, dass sowohl bei Trockenwetter als auch im Regenwetterfall immer die fest eingestellte Ozondosis (in mg_{O3}/l) dosiert wird. Insgesamt wurden vier verschiedene Dosierungen fest eingestellt und jeweils drei- bzw. viermal beprobt (siehe **Tabelle 27**). Die Variation der Ozondosierung von 1,5 bis 7 mg_{O3}/l mit einer gleichzeitigen Überwachung der Spurenstoffelimination führt zu einer Bewertung und Auswahl der optimierten Ozondosis. (Fleiner, et al., 2015) empfehlen diese Betriebsweise insbesondere für die Inbetriebnahme und für das Sammeln von Betriebserfahrungen. Bei Schwankungen der Abwasserzusammensetzung, insbesondere der Ozon zehrenden Stoffe Nitrit und der als DOC zusammengefassten Stoffe kann es bei der volumenproportionalen Dosierung zu über- bzw. unter Dosierungen kommen (Abegglen, et al., 2012). Das hat zur Folge, dass entweder keine ausreichende Spurenstoffelimination stattfindet oder übermäßig Ozon eingetragen und die Bildung von Oxidationsnebenprodukten wie beispielsweise Bromat begünstigt wird.

Während dieser Versuchseinstellung fand die Messung des SAK_{254} im Zu- und Ablauf der Ozonanlage statt, um Werte für die nachfolgende Kalibrierung der Regelung nach dem eta SAK_{254} zu erhalten.

Tabelle 27: Versuchseinstellungen (VE) der volumenproportionalen Steuerung der Ozonanlage

VE	Probenahme Datum	Ozondosis [mg/l]	eta SAK_{254} [%]	Kammer-begasung	Analysen-häufigkeit Standard-parameter	Analysen-häufigkeit Spurenstoffe
1a	04.06.2018; 06.06.2018; 13.06.2018; 11.06.2018; 05.09.2018	3,0	Messung/ Berechnung	1:0:0	5	3
2a	18.06.2018; 20.06.2018; 25.06.2018; 27.06.2019; 27.08.2018; 29.08.2018	5,5	Messung/ Berechnung	1:0:0	6	4
3a	20.08.2018; 22.08.2018; 10.09.2018; 12.09.2018	7,0	Messung/ Berechnung	1:0:0	4	4
4a	09.07.2018; 11.07.2018; 13.08.2018; 15.08.2018	1,5	Messung/ Berechnung	1:0:0	4	4
				Summe	19	15

(2) Regelung der Ozonanlage nach dem eta SAK_{254}

Die zweite Strategie, die an der Ozonanlage erprobt wurde, war die Regelung nach dem eta SAK_{254}. Der eta SAK_{254} beschreibt die (prozentuale) Abnahme der UV-Absorbanz bei einer Wellenlänge von 254 nm zwischen dem Zu- und dem Ablauf der Ozonanlage. Verschiedene Untersuchungen konnten in der Vergangenheit zeigen, dass ein direkter Zusammenhang zwischen dem eta SAK_{254} und der Ozondosis sowie der Elimination von Spurenstoffen besteht (Wittmer, et al., 2015). Die prozentuale UV-Absorbanzabnahme errechnet sich dabei wie folgt:

$$\text{eta } SAK_{254} = (1 - SAK_{254,\,Ablauf} / SAK_{254,\,Zulauf}) * 100\ [\%]$$

In dieser Versuchsreihe werden ausgewählte eta SAK_{254}-Werte eingestellt, und die Anlage produziert das benötigte Ozon zur Einhaltung des Regelwertes. Ziel dieser Untersuchungen ist die Ermittlung des geeigneten eta SAK_{254}-Wertes für die angestrebte Spurenstoffelimination. Zudem wird überprüft, ob diese bedarfsgerechte Dosierung mittels Regelung einen Vorteil gegenüber der volumenproportionalen Steuerung bietet. Das detaillierte Versuchsprogramm ist in **Tabelle 28** zu sehen.

Tabelle 28: Versuchseinstellungen (VE) der Regelung der Ozonanlage nach dem eta SAK_{254}

VE	Datum	Ozondosis [mg/l]	eta-SAK [%]	Kammer-begasung	Analyse Standard-parameter	Analyse Spuren-stoffe
1b	08.10.2018; 10.10.2018	Messung	20	1:0:0	3	3
2b	17.09.2018; 19.09.2018; 26.09.2018; 01.10.2018; 29.10.2018	Messung	30	1:0:0	5	4
3b	15.10.2018; 22.10.2018; 24.10.2018	Messung	40	1:0:0	3	3
				Summe	11	10

(3) Variation der Kammerbegasung mit optimaler Einstellung eta SAK_{opt}

Als dritte Versuchseinstellung sollte der Ort, an dem das Ozongas in den Reaktor eingebracht wird, variiert werden (Variation der Kammerbegasung). Im Fall des Ozonreaktors auf der Kläranlage Köln Rodenkirchen ist eine Begasung im Gegenstrom im ersten sowie im dritten Abschnitt des Reaktors möglich (vgl. **Kapitel 3.1.4.4**). Darüber hinaus besteht die Möglichkeit der Begasung im Gleichstrom im zweiten Abschnitt des Reaktors. Eine Kombination der genannten Begasungsmöglichkeiten ist möglich. Sowohl bei der Versuchsreihe zur volumen-proportionalen Ozondosierung als auch bei der Dosierung nach dem eta SAK_{254} fand die Begasung im Gegen-strom in der ersten Kammer statt (siehe **Tabelle 27** und **Tabelle 28**).

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde, wie in **Tabelle 29** zu sehen ist, auch eine Kammerbegasung von 0:1:0 erprobt. Mit dieser Einstellung sollte untersucht werden, ob und wenn ja, welchen Einfluss eine Begasung im Gleichstrom auf die Spurenstoffelimination und den Betriebsmittelbedarf hat. Außerdem sollte überprüft werden, ob eine geringere Aufenthaltszeit, also ein kleineres Reaktorvolumen für die Spurenstoffelimination ausreichend wäre. Für die Variation der Kammerbegasung wird der in Versuchsreihe 2 als optimal identifizierte eta SAK_{254} gewählt (hier 30 %).

Tabelle 29: Versuchseinstellungen (VE) der Regelung der Ozonanlage nach dem eta SAK_{254} mit Variation der Kammerbegasung

VE	Datum	Ozondosis	Eta SAK_{254} [%]	Kammer-begasung	Analyse Standard-parameter	Analyse Spuren-stoffe
2c	05.11.2018	Messung	30	0:1:0	1	1
				Summe	**1**	**1**

4.1.4.3 Betrieb und Versuchsdurchführung: Aktivkohlefiltration

Für die Umsetzung der GAK-Filtrationsanlage wurde die Filterzelle 2 umgerüstet. Hierfür wurde das alte Filtermaterial gegen die Vorzugsaktivkohle Aquasorb 5000 (s. auch **Kapitel 4.2.3.7**) ausgetauscht. Aufgrund der Tatsache, dass die Aktivkohlefiltration auf dem Klärwerk Rodenkirchen möglichst dieselben Rand- und Prozessbedingungen wie eine potentielle Aktivkohlefiltration auf dem GKW Köln-Stammheim aufweisen sollte, ergab sich die vorgegebene Kontaktzeit von 20 min. Der Filter wurde als aufwärts durchströmter Filter betrieben.

Die Filterspülung wurde 2 Mal pro Woche automatisch ausgelöst. Das Spülprogramm ist in nachstehender **Tabelle 30** zusammengefasst.

Tabelle 30: Ablauf der automatischen Spülung des GAK-Filters und Matrix der Wasserspülung

Automatischer Spülschritt	Dauer [sek]	Geschwindigkeit [m/s]
1. Rohwasserklappe schließen	-	
2. Ablassen des Wasserspiegels	180	46
3. Aufbau des Luftpolsters	180	
4. Luftspülung	180	
5.+ 6. Wasser-/Luftspülung	-	
7. Entlüftung des Düsenbodens	120	
8. Wasserspülung	630 (Matrix)	10/19/15/8
9. Spülung des Spülwasserkammer mit Rohwasser	1.800	8
10. Ende der Spülung / Start der Filtration	-	

In **Bild 40** wird der Verlauf der abgestuften Spülung (Durchfluss Filterspülwasser in Hellblau) des GAK-Filters dargestellt. Die Matrix für die Zeiten der An- und Abfahrrampen ist in der **Tabelle 31** gelistet.

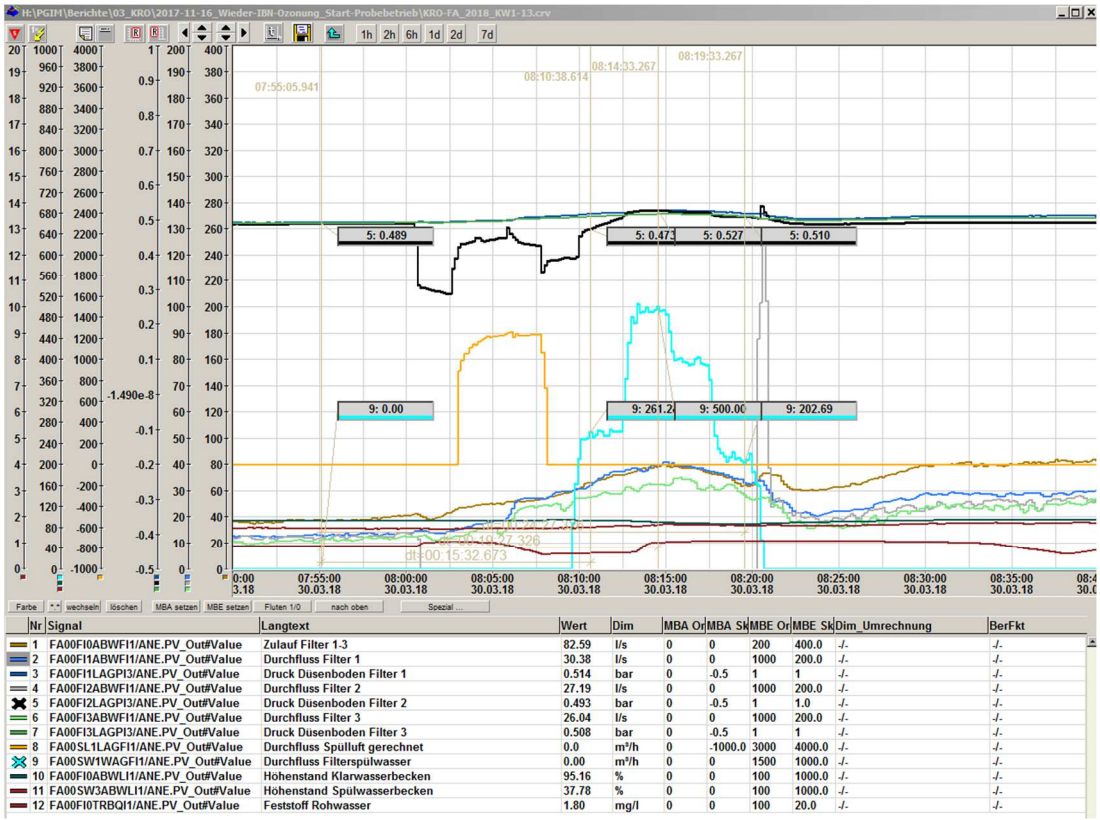


Bild 40: Abgestufte Spülung des GAK-Filters

Tabelle 31: An- und Abfahrrampen für die Spülgeschwindigkeiten des GAK-Filter

Zeiten der Rampen Matrix		
t1	v0 -> v1	30
t2	v1 halten	120
t3	v1 -> v2	30
t4	v2 halten	120
t5	v2 -> v3	30
t6	v3 halten	120
t7	v3 -> v4	30
t8	v4 halten	120
t9	v4-> v0	30

Zur Ermittlung der Spurenstoff-Eliminationsleistung des GAK-Filters wurde folgende Anzahl an Proben als 24h-Mischproben im Zeitraum vom 14.08.2017 bis 05.11.2018 am Zu- und Ablauf des Filters (Probenahmestelle F und B) genommen:

- Standardparameter: 85
- Spurenstoffe: 40
- Ökotoxikologisches Potential: 7
- Östrogene Substanzen: 19

Die hormonell wirksamen Substanzen lagen ab dem 07.05.2018 durchgehend unter Bestimmungsgrenze weshalb die Bestimmung ab dem 11.07.2018 eingestellt wurde. Die Analyseergebnisse der Standardparameter, der Spurenstoffe sowie der ökotoxikologischen Wirktests können dem Kapitel 4.2.4 entnommen werden. Insgesamt wurden im o.g. Zeitraum von etwa 15 Monaten rd. 40.500 Bettvolumina durch den GAK-Filter durchgesetzt.

4.1.4.4 Betrieb und Versuchsdurchführung: BIOFOR-Referenzfilter

Neben der zuvor beschriebenen GAK-Filtration und Ozonung wurde zusätzlich eine Filterzelle als BIOFOR-Referenzfilter (Filterzelle 3) betrieben. Der Referenzfilter diente zum Vergleich der erzielten Eliminationsleistung mit der GAK-Filtration und der Ozonung. Des Weiteren diente diese Zelle dazu, durch Vergleichswerte Ausreißer in den Analyseergebnissen der beiden Versuchsreaktoren zu interpretieren.

Der BIOFOR-Referenzfilter wurde wie im ursprünglichen Zustand als aufwärts durchströmter Filter mit einer Kontaktzeit von 37 min betrieben. Die Spülung des Filters erfolgte zweimal wöchentlich (jeden 2. bzw. 5. Wochentag). Die Steuerung und Datenaufzeichnung erfolgte automatisch über das Prozessleitsystem PCS 7 Fa. Siemens. **Tabelle 32** fasst die Schritte der Filterspülung zusammen.

Tabelle 32: Ablauf der automatischen Spülung des Referenzfilters

Automatischer Spülschritt	Dauer [sek]	Geschwindigkeit [m/h]
1. Stoppen der Filterbeschickung	-	-
2. Absenken des Wasserspiegels	180	46
3. Aufbau des Luftpolsters	180	-
4. Luftspülung	180	-
5. Luft-/Wasserspülung	240	12,2
6. Luft-/Wasserspülung	300	24,4
7. Entlüftung des Düsenbodens	120	24,4
8. Wasserspülung	400	24,4
9. Spülung des Spülwasserkammer	120	5,1
10. Ende der Spülung / Start der Filtration	-	-

Zur Ermittlung der Eliminationsleistung des BIOFOR-Referenzfilters gegenüber Spurenstoffen wurde folgende Anzahl an Proben als 24h-Mischproben im Zeitraum vom 04.06.2018 bis 05.11.2018 am Zu- und Ablauf des Filters (Probenahmestelle F und A) genommen:

- Standardparameter: 31
- Spurenstoffe: 26
- Ökotoxikologisches Potential: 7
- Östrogene Substanzen: 5

Die Bestimmung der hormonellen Parameter wurde aufgrund von Minderbefunden ab dem 11.07.2018 eingestellt. Die Analyseergebnisse der Standardparameter, der Spurenstoffe sowie der ökotoxikologischen Wirktests können dem **Kapitel 4.2.7** entnommen werden.

4.1.4.5 Reaktordesign Ozonung – Tracer-Versuch

Zur Überprüfung der baulichen Ausführung wurde die Verweilzeitverteilung laut Strömungsimulation CFD („Computational Fluid Dynamics") durch einen Tracer-Versuch überprüft, bei dem Natriumchlorid als Tracer eingesetzt und über die Differenz zur Leitfähigkeit des Abwassers ausgewertet wurde.

Das Vorgehen wurde durch die Arbeit (Böckmann, 2013) angeregt, welche von Frau Daniela Böckmann freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde.

Der Tracerversuche wurden im Zuge der Inbetriebnahme im Frühjahr 2017 durchgeführt.
Als Tracer wurde Natriumchlorid in Tausalzqualität verwendet. Das Salz wird im Klärwerk an einem beheizten Standort trocken gelagert. Von dem in Leitungswasser aufgelösten Tracermaterial wurde für beide Leitfähigkeitssonden eine Kalibrierkurve mit hohem Bestimmheitsmaß von > 99% erstellt.

Für einen Versuch wurden Wassermenge und Gasdurchsatz für Sauerstoff analog den Lastfälle „NL und HL" der CFD ((Benstöm, et al., 2013), Anhang 10.10) eingestellt. Abweichend zum Ansatz der CFD wurde ohne Ozon gearbeitet, die Begasung erfolgte mit reinem Sauerstoff.

Pro Versuch wurden 8 kg Tausalz ausgewogen, in vier 10-Liter-Eimern mit Abwasser aus dem Zulauf der Filtration suspendiert und in den Fallschacht am Abzweig von der Rohwasserverteilerrinne zur Ozonung eingebracht. Parallel wurde die Leitfähigkeit in der Rohwasserverteilerrinne und im Ablauf der Ozonung alle 2 Sekunden mit mobilen Handgeräten, Fabrikat und Modell „PCE-PHD1", auf SD-Karte aufgezeichnet. Die nominelle Genauigkeit betrug +/2% des Meßbereiches + 1 digit. Der Meßbereich paßte sich im Versuchslauf automatisch an.

Mit der Verweilzeit als Zeitversatz wurde die Differenz der beiden Leitfähigkeitsmessungen als Wiederfindung für die eingesetzte Masse des Tracers interpretiert.

4.2 Ergebnisse

Die Beprobungen für AdOx Köln erfolgten von 2012 (Durchführung Spurenstoff-Screening) bis 2018 (Durchführung großtechnischer Versuche). Um evtl. Veränderungen der Rahmenbedingungen in diesem Zeitraum aufzuzeigen, erfolgt ein Abgleich der Messreihen über die Mediane, jeweils getrennt für Standardparameter und Spurenstoffe.

4.2.1 Zulaufbedingungen Klärwerk Rodenkirchen, Vergleich Screening und Großtechnik

Eine detaillierte Darstellung der Zulaufbedingungen im Klärwerk Rodenkirchen aus 2017-2018 wird im **Kapitel 4.2.4.2** vorgenommen. An dieser Stelle erfolgt ein Vergleich der Großtechnik Rodenkirchen (GT-KRO) mit dem Screening für Rodenkirchen (Scr1-KRO, Scr2-KRO) und Stammheim (Scr1-GKW, Scr2-GKW) in 2012. In der Halbtechnik gab es keine Beprobung auf Spurenstoffe für den Zulauf der Klärwerke, weder für Rodenkirchen noch für Stammheim.

Tabelle 33: Probenumfang für den Zulauf der Klärwerke Rodenkirchen und Stammheim

Meßreihe	Scr1-KRO_zu	Scr2-KRO_zu	Scr1-GKW_zu	Scr2-GKW_zu	HT-KRO_zu	HT-GKW_zu	GT-KRO_zu
Datenquelle Zulauf Klärwerk	Abschlußbericht Phase 1, Bilder 14-19				-	-	Tabelle 43
Standard-parameter	7	7	7	7	-	-	5-76
Spuren-stoffe	7	7	7	7	-	-	3-35

Bei den Standardparametern liegt das Verhältnis vom Mittelwert des Screening 2012 zum großtechnischen Versuch 2017-2018 für die Leitfähigkeit, AFS, CSBges und TOC bei 110 %. Bei neun von zwölf Spurenstoffen liegt das Verhältnis über diesen 110 %, mit Ausnahme von Metropolol (93,2 %), Ibuprofen (76 %) und Naproxen (63 %). Bezogen auf das Verhältnis 110 % aus den Standardparametern als Maß für unterschiedliche Regenwetteranteile ist die Konzentrationsbelastung im Zulauf der Klärwerkes Rodenkirchen für die Mehrzahl der Spurenstoffe zurückgegangen. Da sich die Jahresabwassermenge von 2012 nach 2018 kaum verändert hat, kann auch ein leichter Rückgang für die Fracht der Spurenstoffe im Zulauf des Klärwerkes Rodenkirchen vermutet werden. Ein Vergleich der Zulauffrachten für jeden Probenahmetag ist nicht erfolgt.

4.2.2 Zulaufbedingungen Pilotanlage, Vergleich Screening mit Halbtechnik und Großtechnik

Beim Screening auf Spurenstoffe vom August und November 2012 wurden die zum Zulauf der Pilotanlage korrespondierenden Proben von Rodenkirchen und Stammheim jeweils aus dem Ablauf der Nachklärung gezogen (NKab). Die Beprobung der halbtechnischen GAK-Säulen wurde vom November 2014 bis September 2015 in Rodenkirchen (HT-KRO_BSab) sowie August 2016 bis Dezember 2018 in Stammheim (HT-GKW_BSab) durchgeführt.

Der Zulauf der Halbtechnik wurde jeweils hinter der Nachklärung beprobt, im Ablauf des Bogensiebes der Pilotanlage. Die korrespondierenden Proben der Großtechnik 2017-2018 in Rodenkirchen (GT-KRO_TSab) wurden hinter der Nachklärung im Ablauf des Trommelsiebes der Pilotanlage gezogen.

Die detaillierte Dartellung der Zulaufbedingungen zu den halbtechnischen und großtechnischen Pilotanlagen wird im **Kapitel 4.2.3.1** sowie **Kapitel 4.2.4.2** und **Kapitel 4.2.4.4** vorgenommen. Als Überblick über die Lage der Messreihen von Screening 2012, Halbtechnik 2014-2018, Großtechnik 2017-2018 werden im Folgenden die Mediane in Anlehnung an die Bilder 13 und 26 aus dem Abschlussbericht der Phase 1 dargestellt. Die Messpunkte liegen jeweils hinter der Nachklärung und vor der Pilotanlage.

Tabelle 34: Probenumfang für den Zulauf der Pilotanlagen Rodenkirchen und Stammheim

Meßreihe	Scr1-KRO_NKab	Scr2-KRO_NKab	Scr1-GKW_NKab	Scr2-GKW_NKab	HT-KRO_BSab	HT-GKW_BSab	GT-KRO_TSab
Datenquelle Zulauf Pilotanlage	Abschlußbericht Phase 1, Bilder 20-22, 24				Tabelle 35	Tabelle 36	Tabelle 44
Standard-parameter	7	7	7	7	30-31	37-38	73-83
Spuren-stoffe	7	7	7	7	16	17-19	34-40

Für die Standardparameter liegen die Messreihen bis auf den AFS eng beieinander (s. **Bild 41**); kleine AFS-Werte sind auf 1 mg/l aufgerundet.

Es wird keine zeitliche Veränderung oder eine Abweichung zwischen den beiden Klärwerken deutlich.

Die Standardparameter der Großtechnik liegen im Mittelfeld des Spektrums für die Mediane der Versuchsphasen. Daher kann der Zulauf zur großtechnischen Pilotanlage als typisch für das kommunale Abwasser von Rodenkirchen und Stammheim im Zeitraum 2012-2018 angesehen werden.

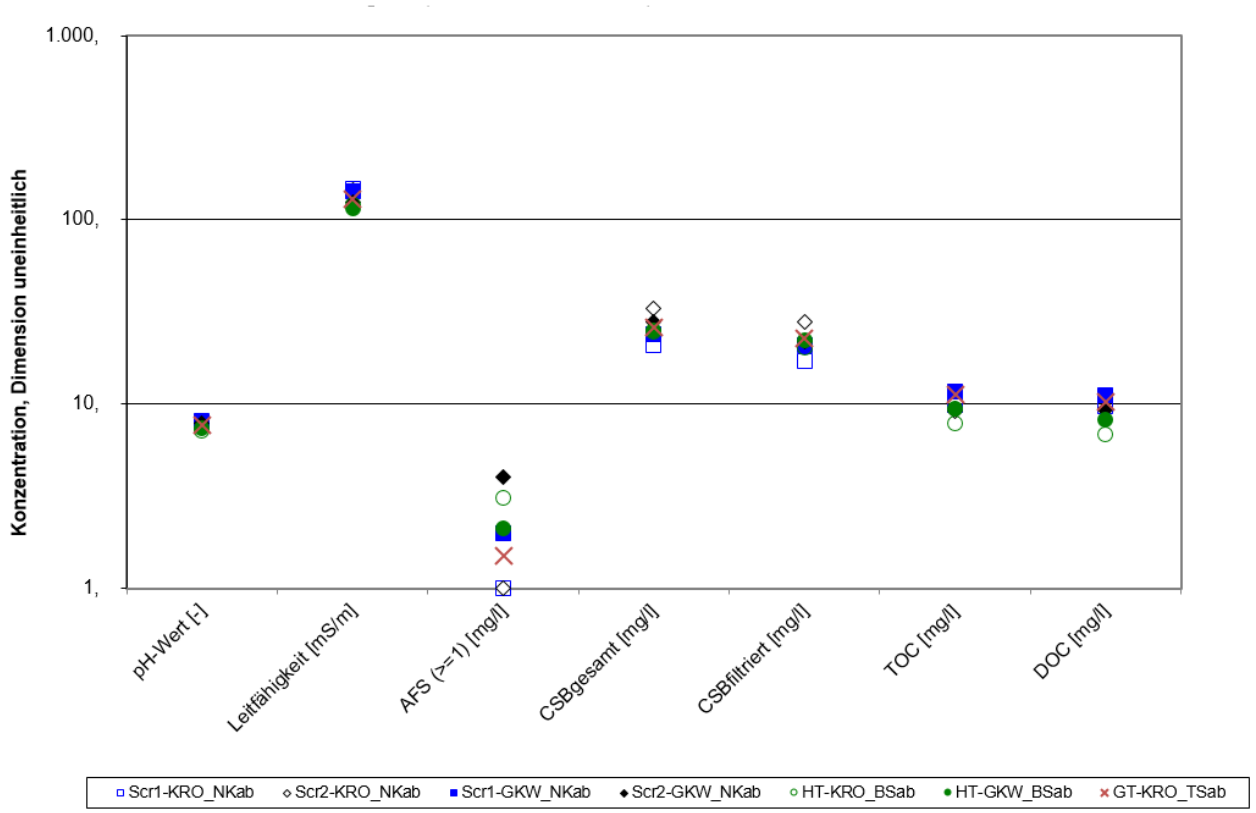


Bild 41: Standardparameter „im Zulauf der Pilotanlage" KRO und GKW, Screening, HT und GT (Mediane 2012-2018)

Bei den Spurenstoffen (s. **Bild 42**) ist die Spreizung für die Mediane der Messreihe größer als bei den Standardparametern, aber von Stoff zu Stoff uneinheitlich, es wird keine zeitliche Abhängigkeit deutlich. In der Messreihe der Großtechnik liegen 6 Spurenstoffen im mittleren Bereich, 5 Spurenstofffe am unteren Rand aller Mediane. Entsprechend ist der Zulauf zur großtechnischen Pilotanlage je nach Spurenstoff als typisch für die beiden Kölner Klärwerke im Zeitraum 2012-2018 anzusehen oder als geringer belasteter Zeitraum.

Darauf ist bei der Skalierung der Wirkungsgrade auf Stammheim noch einzugehen, da die zeitgleichen Mediane von HT-GKW für MET 54 %, SMX 31 %, und BTZ 99 % höher liegen, als von GT-KRO. Die etwa 10 % geringere Leitfähigkeit ließe eher eine ganz leichte Verdünnung erwarten.

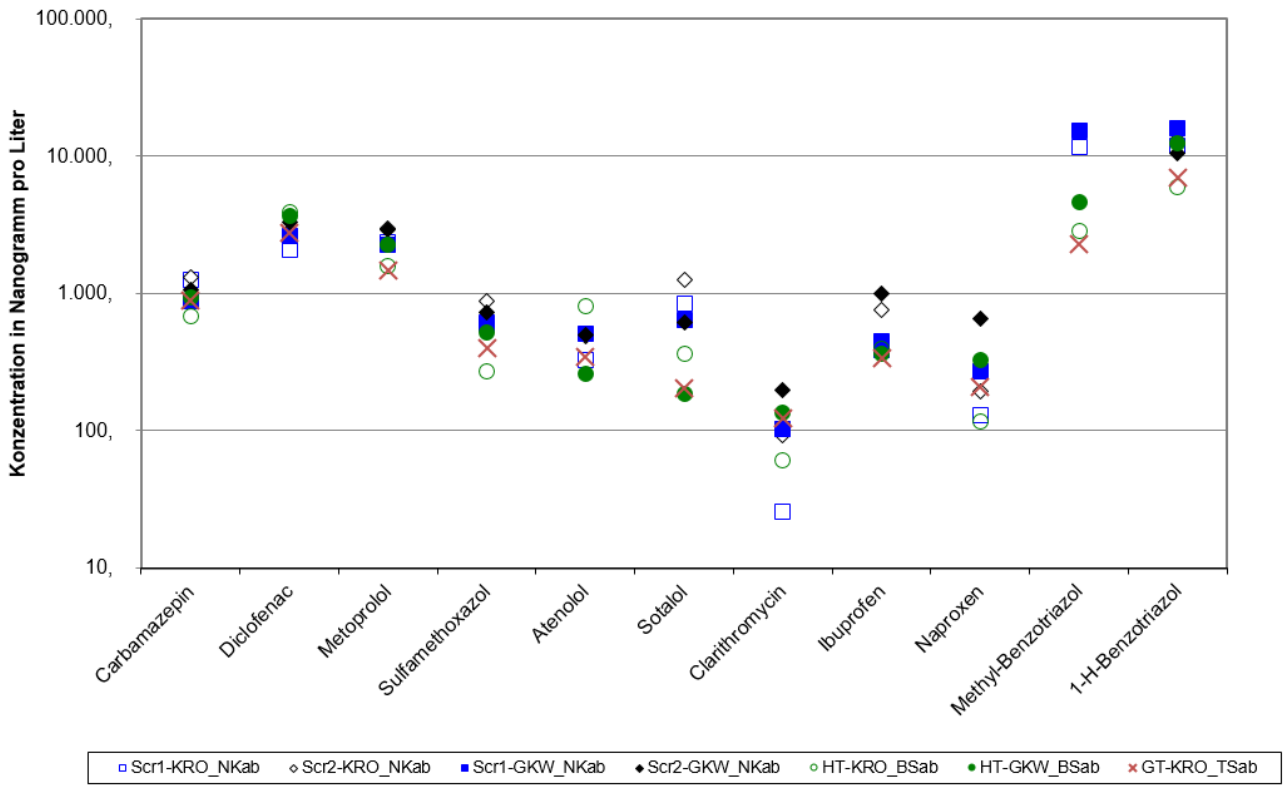


Bild 42: Spurenstoffe „im Zulauf der Pilotanlage" KRO und GKW, Screening, HT und GT (Mediane 2012-2018)

4.2.3 Halbtechnische Untersuchungen

4.2.3.1 Zulaufbedingungen der halbtechnischen GAK-Filtersäulenanlage, Details Meßreihe

Die Ergebnisse der Zulaufbedingungen hinsichtlich der Standardparameter und Spurenstoffe auf der KA Rodenkirchen und dem GKW Stammheim werden in diesem Kapitel tabellarisch und in Box-Whisker-Diagrammen dokumentiert. Die Auswertung erfolgt in den folgenden Kapiteln. In einem Box-Whisker-Diagramm spannt sich die Box vom 1. Quartil bis zum 3. Quartil auf und erfasst somit 50 % der Werte. Der Median ist als Querstrich dargestellt, der Mittelwert als Raute. Die Whiskers außerhalb der Boxen spannen sich nach oben bis zum Maximum und nach unten bis zum Minimum (s. **Bild 43**).

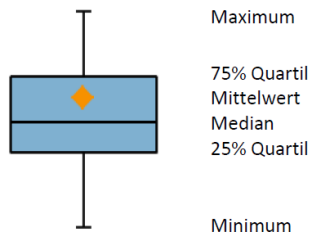


Bild 43: Leseschlüssel für Box-Whisker-Diagramme

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dokumentiert.

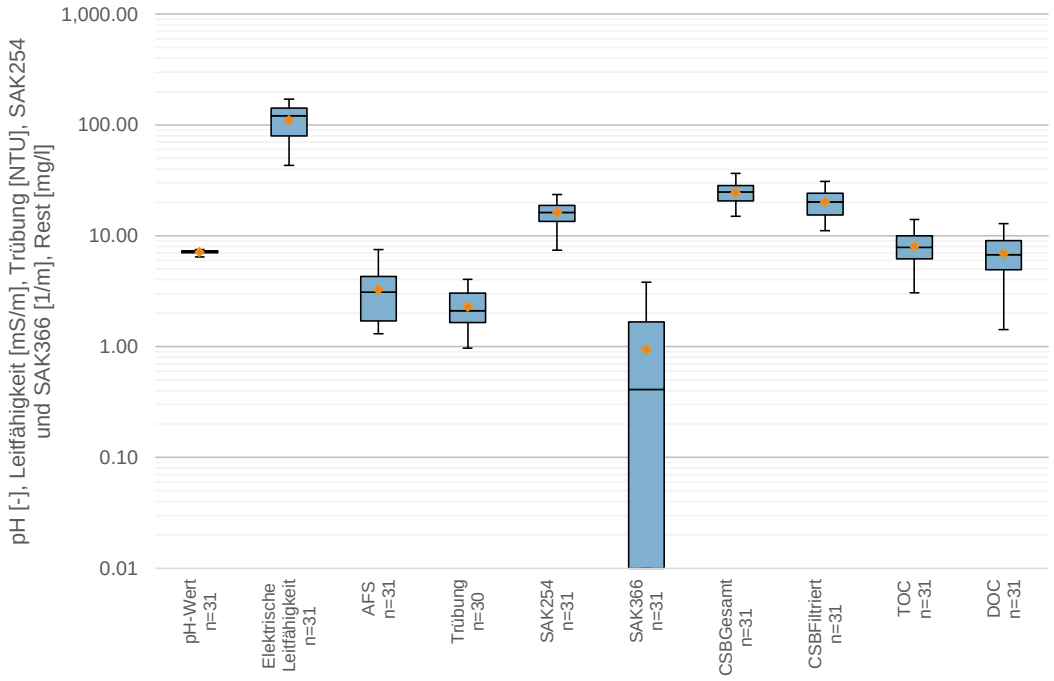


Bild 44: Standardparameter im Zulauf der halbtechnischen GAK-Filtersäulenanlage KRO

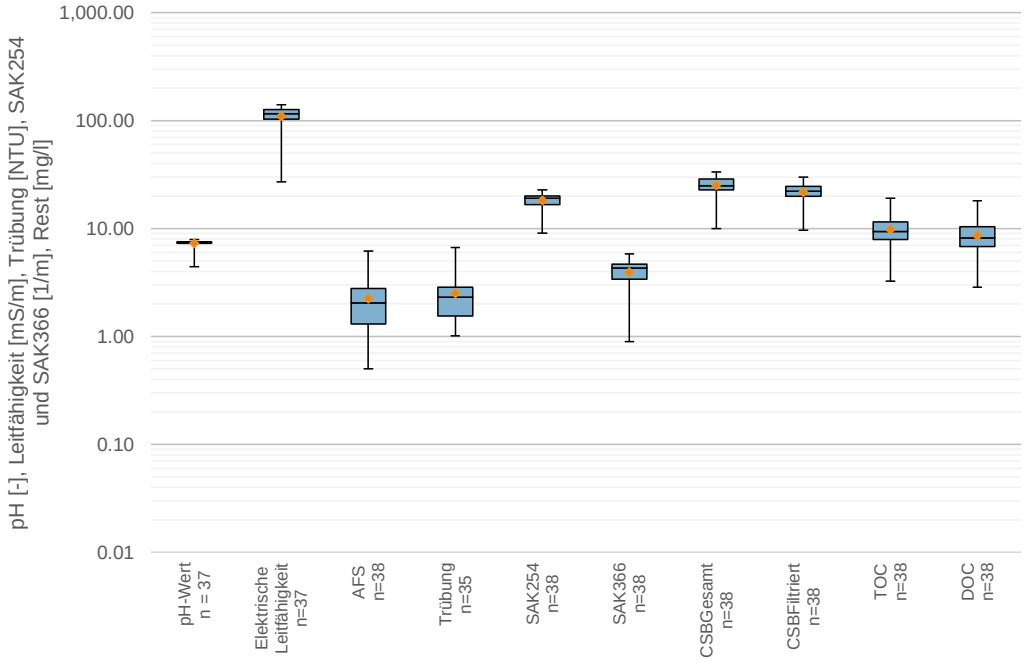
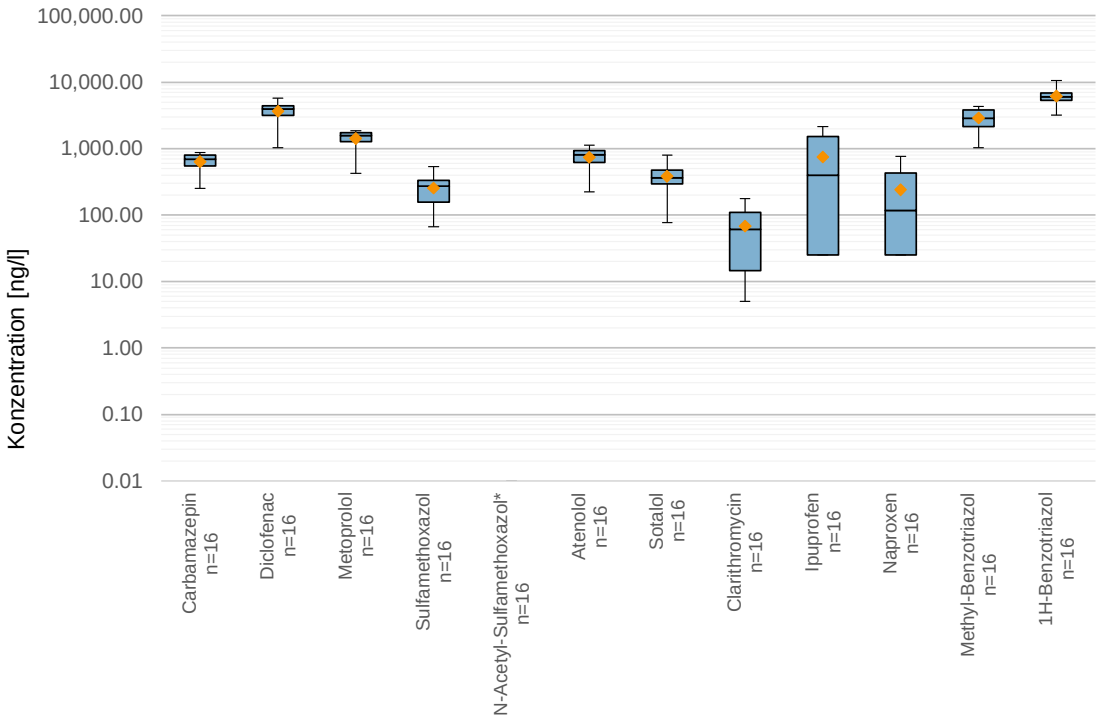
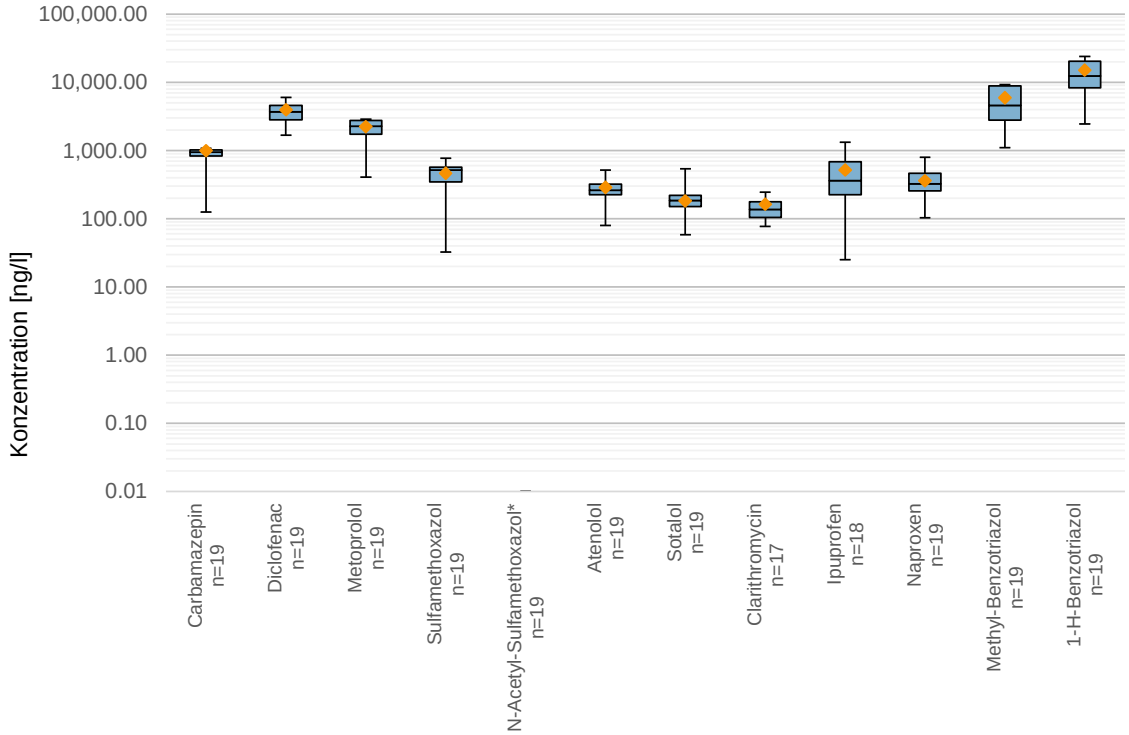


Bild 45: Standardparameter im Zulauf der halbtechnischen GAK-Filtersäulenanlage GKW



* N-Acetyl-Sulfamethoxazol konnte im Zulauf der Versuchsanlage nicht nachgewiesen werden

Bild 46: Spurenstoffe im Zulauf der halbtechnischen GAK-Filtersäulenanlage KRO



* N-Acetyl-Sulfamethoxazol konnte im Zulauf der Versuchsanlage nicht nachgewiesen werden

Bild 47: Spurenstoffe im Zulauf halbtechnischen GAK-Filtersäulenanlage GKW

Tabelle 35: Charakterisierung des Zulaufs zur Halbtechnik KRO

	Einheit	Mittel	Median	Max	Min	n	Standard-abweichung	BG
pH-Wert	-	7,1	7,2	7,5	6,4	31	0,3	n.a.
El. Leitfähigkeit	mS/m	110,9	120,9	170,8	43,0	31	39,4	n.a.
AFS	mg/l	3,3	3,1	7,5	1,3	31	1,7	n.a.
Trübung	NTU	2,3	2,1	4,1	1,0	30	0,8	n.a.
SAK_{254}	1/m	16,3	16,2	23,5	7,4	31	3,6	n.a.
SAK_{366}	1/m	0,9	0,4	3,8	0,0	31	1,2	n.a.
CSB_{gesamt}	mg/l	24,6	24,8	36,6	15,0	31	5,3	n.a.
$CSB_{filtriert}$	mg/l	20,3	20,2	31,1	11,1	31	5,8	n.a.
TOC	mg/l	8,1	7,8	14,1	3,1	31	2,6	n.a.
DOC	mg/l	6,9	6,8	12,8	1,4	31	2,5	n.a.
Carbamazepin	ng/l	640,9	689,0	869,0	253,0	16	196,9	10
Diclofenac	ng/l	3.676,9	3.940,0	5.780,0	1.030,0	16	1.270,6	10
Metoprolol	ng/l	1.419,3	1.575,0	1.870,0	425,0	16	434,8	10
Sulfamethoxazol	ng/l	257,1	273,0	537,0	66,5	16	132,8	50
N-Acetyl-Sulfamethoxazol	ng/l	0,0	0,0	0,0	0,0	16	0,0	10
Atenolol	ng/l	741,1	804,5	1.120,0	223,0	16	289,8	10
Sotalol	ng/l	384,9	366,0	796,0	76,9	16	195,6	10
Clarithromycin	ng/l	68,7	60,8	178,0	5,0	16	59,0	50
Ibuprofen	ng/l	749,1	399,5	2.160,0	25,0	16	826,1	10
Naproxen	ng/l	240,4	116,5	764,0	25,0	16	262,6	10
Methyl-Benzotriazol	ng/l	2.901,3	2.870,0	4.300,0	1.040,0	16	1.031,0	10
1-H-Benzotriazol	ng/l	6.221,9	5.990,0	10.600,0	3.190,0	16	1.932,2	10

Tabelle 36: Charakterisierung des Zulaufs zur Halbtechnik GKW

	Einheit	Mittel	Median	Max	Min	n	Standard-abweichung	BG
pH-Wert	-	7,3	7,4	7,9	4,4	37	0,5	n.a.
El. Leitfähigkeit	mS/m	109,9	115,8	140,2	27,1	37	26,5	n.a.
AFS	mg/l	2,3	2,1	6,2	0,5	38	1,2	n.a.
Trübung	NTU	2,5	2,3	6,7	1,0	35	1,3	n.a.
SAK_{254}	1/m	18,3	19,2	22,7	9,1	38	2,9	n.a.
SAK_{366}	1/m	4,0	4,3	5,8	0,9	38	1,2	n.a.
CSB_{gesamt}	mg/l	25,2	25,0	33,6	10,0	38	4,9	n.a.
$CSB_{filtriert}$	mg/l	21,8	22,2	30,1	9,7	38	4,3	n.a.
TOC	mg/l	9,8	9,4	19,1	3,3	38	2,8	n.a.
DOC	mg/l	8,6	8,2	18,1	2,9	38	2,7	n.a.
Carbamazepin	ng/l	1.003,8	947,0	2.820,0	125,0	19	511,9	10
Diclofenac	ng/l	3.990,5	3.700,0	8.410,0	1.680,0	19	1.767,3	10
Metoprolol	ng/l	2.255,1	2.270,0	3.510,0	407,0	19	717,0	10
Sulfamethoxazol	ng/l	468,6	521,0	986,0	32,5	19	212,8	50
N-Acetyl-Sulfamethoxazol	ng/l	0,0	0,0	0,0	0,0	19	0,0	10
Atenolol	ng/l	288,5	262,0	535,0	79,9	19	114,4	10
Sotalol	ng/l	184,2	185,0	280,0	58,5	19	57,8	10
Clarithromycin	ng/l	163,9	137,0	336,0	77,0	17	84,8	50
Ipuprofen	ng/l	522,7	363,5	1.760,0	25,0	18	446,1	10
Naproxen	ng/l	363,6	327,0	637,0	103,0	19	145,0	10
Methyl-Benzotriazol	ng/l	5.987,9	4.600,0	14.300,0	1.100,0	19	3.889,6	10
1-H-Benzotriazol	ng/l	15.132,1	12.500,0	42.200,0	2.440,0	19	10.415,0	10

4.2.3.2 Betriebsparameter

Abhängigkeit der Bettausdehnung von der Spülgeschwindigkeit

Für den Betrieb von GAK-Filtern ist die Frage nach der Bettausdehnung während der Wasserspülung und der erforderlichen Wasserspülgeschwindigkeit von Bedeutung. Die Bettausdehnung einer GAK determiniert den erforderlichen Freibord eines Filters.

In **Bild 48** ist die Bettausdehnung der zwei halbtechnisch betriebenen GAK dargestellt. Dazu wurde die Wasserspülgeschwindigkeit sukzessiv erhöht. Sobald sich ein stationärer Zustand der Betthöhe eingestellt hatte, wurde dieser notiert und die Spülgeschwindigkeit anschließend weiter erhöht. Daraus ergeben sich die als quadratisches Symbol dargestellten Messwerte für die beiden GAK. Da die aus einer Spülgeschwindigkeit resultierende Bettausdehnung auch in Abhängigkeit der Viskosität des Fluides und damit seiner Temperatur steht, wurden die gemessenen Werte ferner auch einer Temperaturkorrektur für 5°C resp. 25°C gem. DWA A203 unterzogen.

Es zeigt sich, dass die beiden GAK, obwohl sie die gleiche Körnung aufweisen (8x30 mesh), ein deutlich unterschiedliches Expansionsverhalten aufweisen. Der Lockerungspunkt (Beginn der Expansion) liegt bei beiden GAK bei ca. 5 m/h. Die für die optimale Filterreinigung angenommene Bettausdehnung von 20 % erreicht GAK Aquasorb 5000 bei etwa 18 m/h, GAK Hydraffin AR jedoch erst bei etwa 28 m/h. Dies liegt im unterschiedlichen Rohmaterial und in den unterschiedlichen Aktivierungsbedingungen begründet.

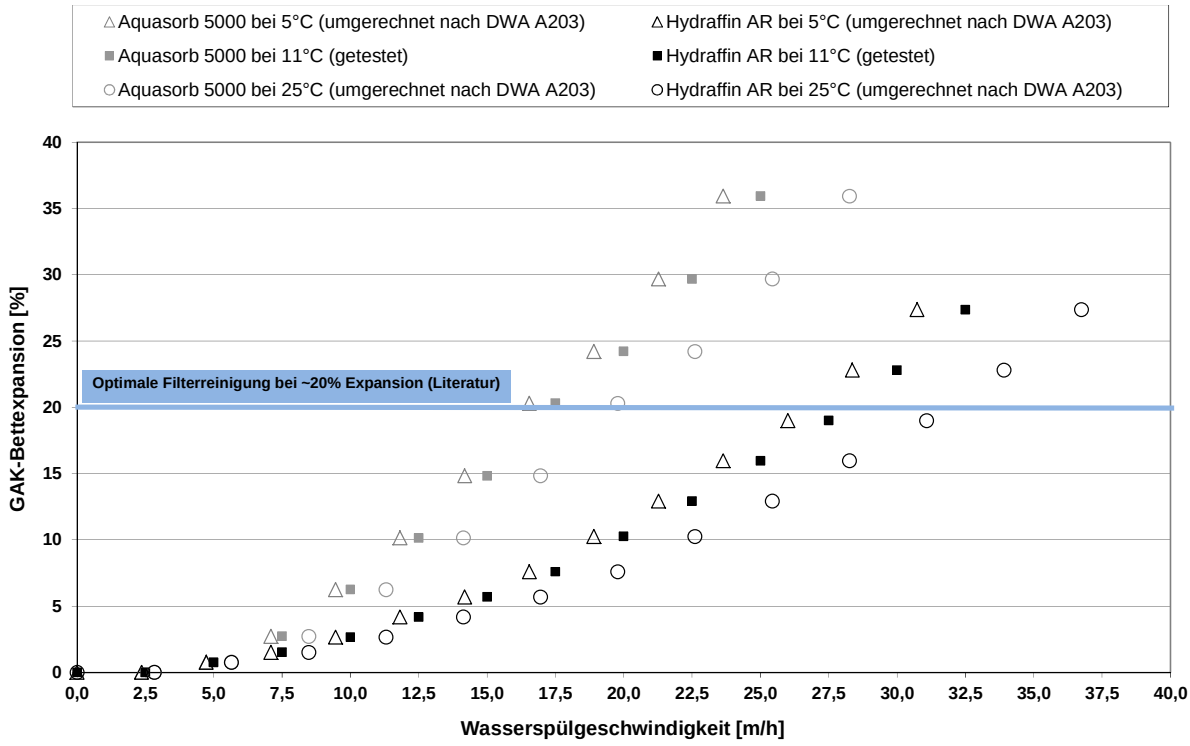


Bild 48: Bettausdehnung der GAK in Abhängigkeit der Wasserspülgeschwindigkeit mit Umrechnung auf typische Wassertemperaturen

Entwicklung der Höhe der GAK-Filtrationsschicht

In **Bild 49** (Aquasorb 5000) und **Bild 50** (Hydraffin AR) sind die Betthöhen der GAK-Filtrationsschicht gegen die durchgesetzten Bettvolumina aufgetragen. Es wird deutlich, dass es keinen fortwährenden Verlust von GAK gab. Zudem zeigen sich Schwankungen bei den Messungen im Zentimeter-, z.T. im Dezimeterbereich. In der Praxis zeigte sich, dass die Betthöhe durchaus Schwankungen unterliegt, die vermutlich mit dem unterschiedlichen Setzungsverhalten der Filtrationsschicht zusammenhängen, obwohl immer mit gleichen Randbedingen gespült wurde.

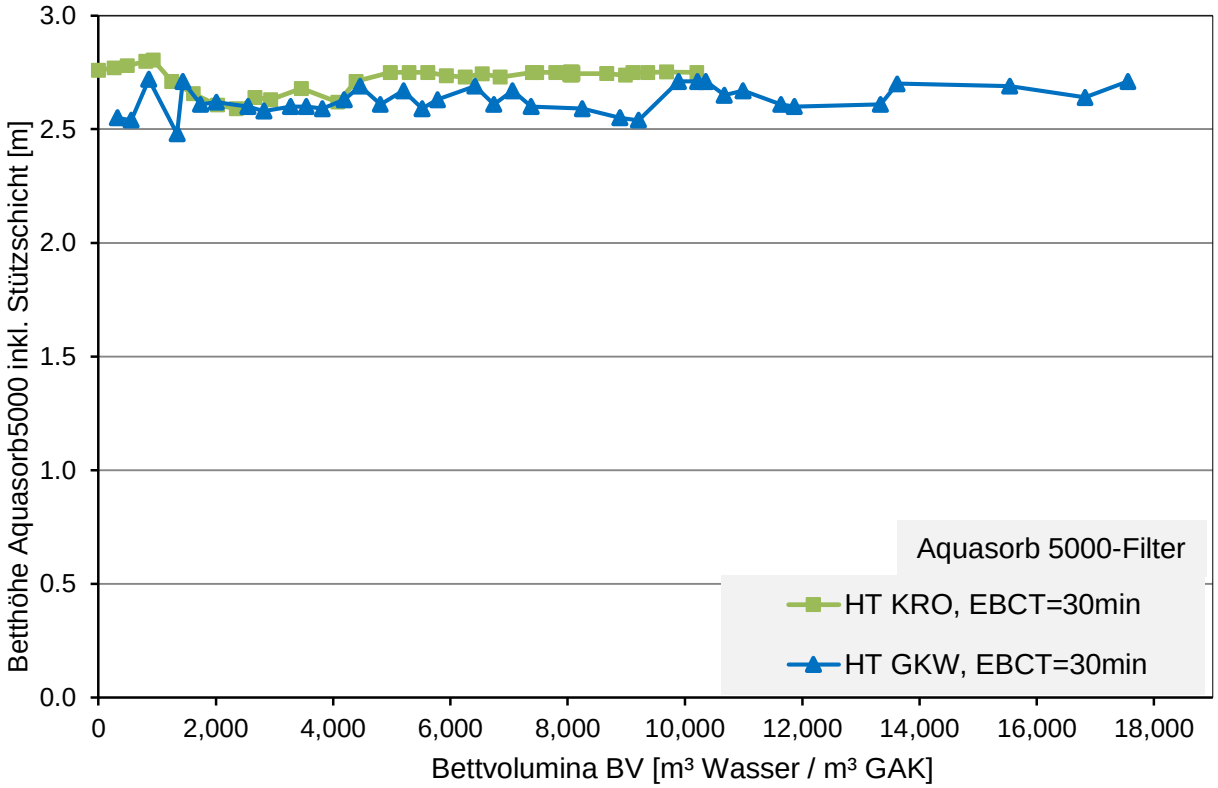


Bild 49: Betthöhe Aquasorb 5000 inkl. Stützschicht

In **Bild 50** ist ab ca. 9.000 BV ein plötzlicher Abfall der Höhe erkennbar, der auch durch wiederholte Messungen bestätigt wird. Bei der Anlage handelt es sich um eine ferngesteuerte Anlage. Hier ist es denkbar, dass einmalig durch fehlerhafte Messung des Absenkniveaus (Fehler bei der Höhensonde) eine Luftspülung erfolgte, bevor der Wasserspiegel abgesenkt war. Dieses vermutlich einmalige Ereignis führte dann zu einem erheblichen Verlust von GAK (ca. 30 cm).

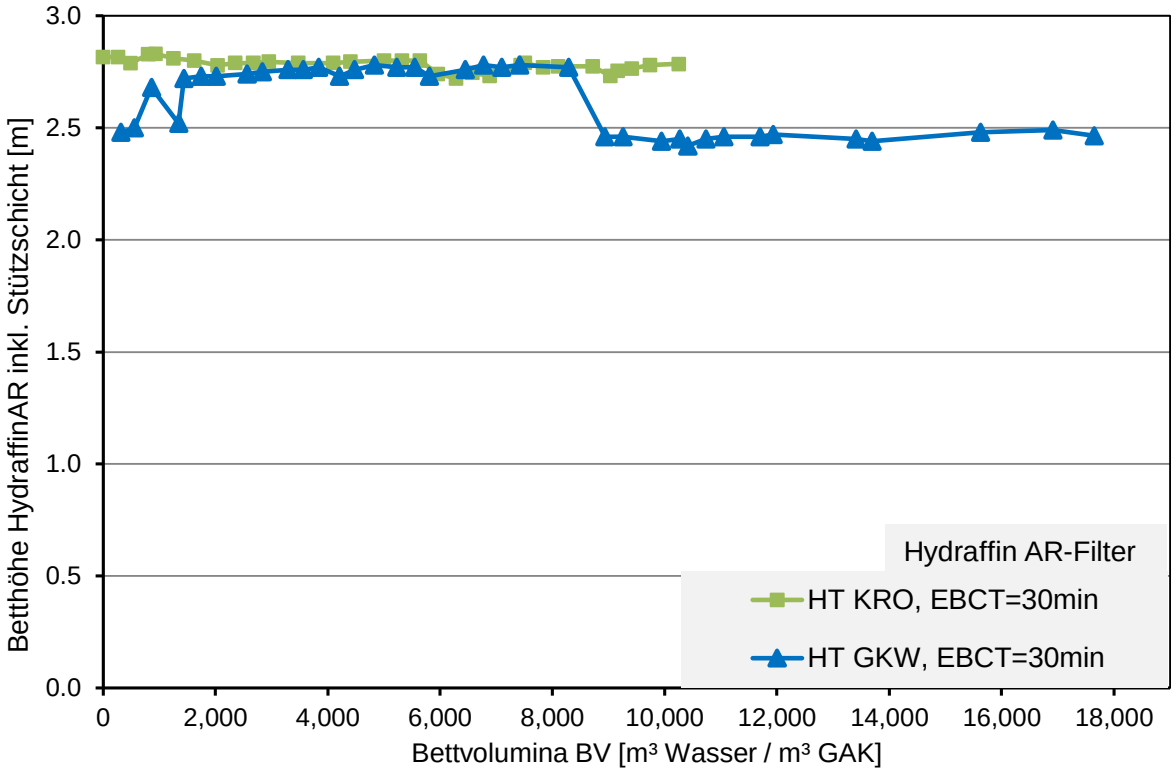


Bild 50: Betthöhe Hydraffin AR inkl. Stützschicht

Erzielbare Feststoffbeladungen und erforderliche Spülintervalle

Die halbtechnischen Filtersäulen wurden 1x täglich gespült, da energetische Optimierungen bei der Halbtechnik nicht im Vordergrund standen und für den Versuchsbetrieb ein gleichbleibender Ablauf von Vorteil ist. Für die großtechnische Praxis ist jedoch das erforderliche Spülintervall aus energetischer Sicht, aber auch, um hydraulische Reserven z.B. vor oder während Mischwasserzuflüssen mit hohen Feststoffbelastungen vorzuhalten, entscheidend. In Tabelle 37 und Tabelle 38 wurde deshalb für die halbtechnischen Filter die Anzahl der Betriebstage berechnet, nach denen eine Filterspülung erforderlich wird.

Bild 51: AFS im Zu- und Ablauf der halbtechnischen GAK-Filter in KRO

Die Grundlagen der Berechnungen bildeten dabei gesonderte Messungen des AFS im Zu- und Ablauf der GAK-Filtersäulen. Als Mittelwert ergeben sich etwa AFS-Zulauf-Konzentrationen von 3 mg/L, die im Mittel auf unter 0,5 mg/L in den Säulen reduziert werden (**Bild 51**). Aus den Differenzen und damit der Fracht, die in den Filtern zurückgehalten wird, lassen sich die theoretischen Spülintervalle berechnen. Unterschiedliche Filterbett-volumina ergeben sich ferner durch die Annahme eines wirksamen Filterbetts von 1,25 m (Mittelabgriff) resp. 2,50 m. Die sich daraus ergebenden spezifische Feststoffbeladungen liegen in der Größenordnung zwischen 0,4 und 0,2 kg_{AFS}/m^3_{GAK}. Legt man nun z.B. eine maximale Feststoffbeladung von 2 kg_{AFS}/m^3_{GAK} zu Grunde bis gespült werde sollte (Benstöm, et al., 2014), könnten die halbtechnischen Filter zwischen 10 und 20 Tagen auf der KA Rodenkirchen und zwischen 26 und 50 Tagen auf dem GKW Stammheim betrieben werden, bis eine Spülung ausgelöst werden sollte.

Tabelle 37: Ermittlung der Feststoffbeladung und mögliche Spülintervalle für die HT KRO

Kohle / EBCT	BV [m³/m³]	Betriebs-tage [d]	Zufluss [m³/d]	AFS_{Zulauf} [mg/l]	AFS_{Ablauf} [mg/l]	AFS Differenz [mg/l]	AFS-Fracht im Filter [kg/d]	Filter-vol. [m³]	AFS-Beladung [kg/m³GAK]	Betriebs-tage ohne Spülung [d]
Aquasorb /15min	20.418	309	5,46	3,29	0,44	2,85	0,016	0,0826	0,188	10
Aquasorb /30min	10.203	309	5,46	3,29	0,41	2,87	0,016	0,1653	0,095	20
Hydraffin AR/15min	20.522	309	5,49	3,29	0,48	2,81	0,015	0,0826	0,186	10
Hydraffin AR/30min	10.255	309	5,49	3,29	0,36	2,93	0,016	0,1653	0,097	20

Tabelle 38: Ermittlung der Feststoffbeladung und mögliche Spülintervalle für die HT GKW

Kohle / EBCT	BV [m³/m³]	Betriebs-tage [d]	Zufluss [m³/d]	AFS_{Zulauf} [mg/l]	AFS_{Ablauf} [mg/l]	AFS Differenz [mg/l]	AFS-Fracht im Filter [kg/d]	Filter-vol. [m³]	AFS-Beladung [kg/m³GAK]	Betriebs-tage ohne Spülung [d]
Aquasorb /15min	35.134	850	3,41	2,25	0,5	1,75	0,006	0,0826	0,072	27
Aquasorb /30min	17.556	850	3,41	2,25	0,32	1,93	0,007	0,1653	0,040	50
Hydraffin AR/15min	35.323	850	3,43	2,25	0,43	1,82	0,006	0,0826	0,076	26
Hydraffin AR/30min	17.651	850	3,43	2,25	0,28	1,97	0,007	0,1653	0,041	48

4.2.3.3 Adsorptionsanalyse nach SONTHEIMER

Die organische Hintergrundmatrix kommunaler Abwässer hat einen entscheidenden Einfluss auf die erzielbaren Adsorptionskapazitäten einer Aktivkohle. Insbesondere die Anteile der gelösten organischen Matrix, die gut adsorbierbar sind und damit in direkter Adsorptionskonkurrenz mit den zu adsorbierenden Spurenstoffen stehen, sind von Interesse.

Mittels Adsorptionsanalyse (Methode siehe **Kapitel 4.1.1.3**) lässt sich die organische Matrix in Fraktionen unterschiedlicher Adsorbierbarkeit aufschlüsseln. In **Bild 52** ist das Ergebnis von Adsorptionsanalysen für je 3 Proben aus dem Ablauf der KA Rodenkirchen und des GKW Stammheim stark verdichtet dargestellt.

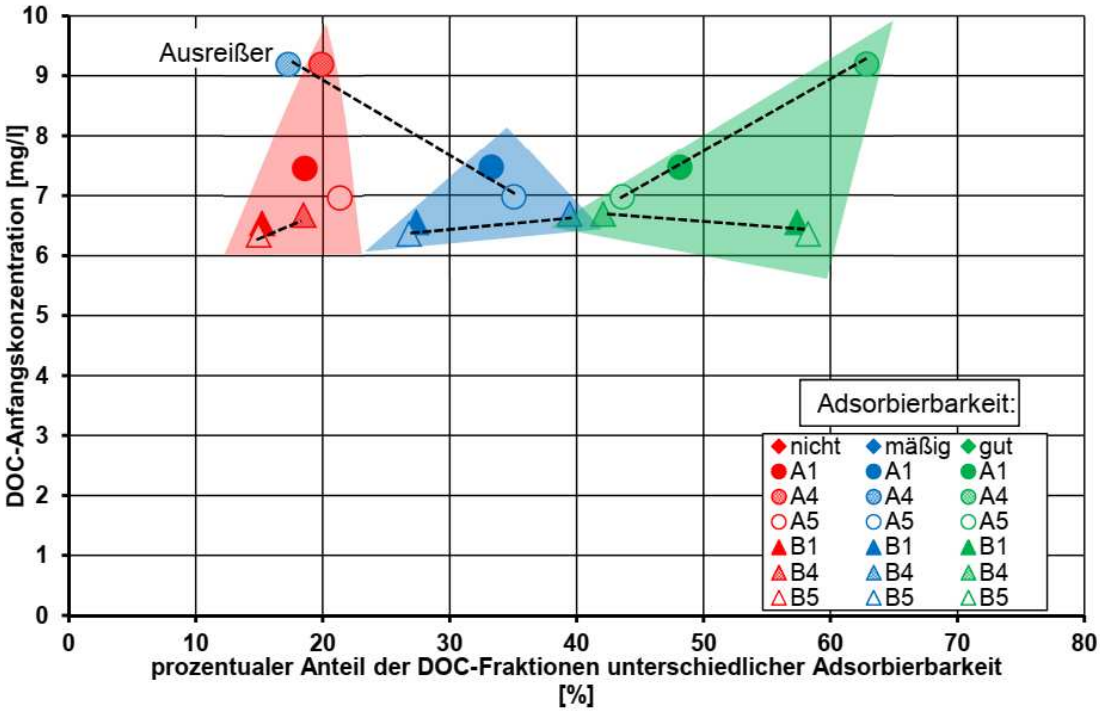


Bild 52: Vergleich der fraktionierten organischen Hintergrundmatrix im Ablauf der Kläranlage Köln Rodenkirchen (Probenahmen A1, A4, A5; Kreise) und im Ablauf des GKW Stammheim (Probenahmen B1, B4 und B5; Dreiecke)

Dabei wurde die jeweilige DOC-Anfangskonzentration vor der Durchführung der Adsorptionsanalyse den prozentualen Anteilen der drei Fraktionen unterschiedlicher Adsorbierbarkeit (rot: nicht, blau: mittel, grün: gut) gegenübergestellt. Bereits beim Vergleich der DOC-Anfangskonzentration wird deutlich, dass beide KA auf einem ähnlichen Niveau von ca. 6 – 9 mg/l liegen. Betrachtet man zusätzlich die einzelnen Fraktionen, so stellen sich diese ebenfalls anlagenübergreifend recht gleichartig dar, lediglich bei einer von 6 Proben zeigt sich ein unerwartet niedriger Anteil der mäßig adsorbierbaren Fraktion. Die gut adsorbierbare Fraktion bildet stets den Hauptanteil des DOC, sie liegt in der Größenordnung 40-60 %, die nicht adsorbierbare Fraktion bildet hingegen mit ca. 20 % die kleinste Fraktion.

Aus den Ergebnissen der Adsorptionsanalyse lässt sich ableiten, dass die Abläufe der KA Rodenkirchen und GKW Stammheim offensichtlich eine ähnliche organische Hintergrundmatrix aufweisen. Es ist zu erwarten, dass die konkurrierende Adsorption durch die Abwasserinhaltsstoffe damit auf einem ähnlichen Niveau liegen und die Laufzeit der Aktivkohle bei beiden Anlagen in der gleichen Größenordnung liegen sollten.

4.2.3.4 Standardparameter

Im Folgenden werden die Ergebnisse der halbtechnischen Filteruntersuchungen für den Kohlenstoff ($CSB_{filtriert}$, DOC) sowie die spektralen Adsoprtionskoeffizienten (SAK_{254}, SAK_{366}) dargestellt. Die Untersuchungsergebnisse der restlichen Standardparameter können dem Anhang entnommen werden. Vergleichend wird das Verhältnis zwischen Zu- und Ablaufkonzentration der GAK-Filter unter Betrachtung der unterschiedlichen Aktivkohlearten und unterschiedlicher Leerbettkontaktzeiten (EBCT) auf der KA Rodenkirchen (HT KRO) und dem Großklärwerk Stammheim (HT GKW) gegenübergestellt. Die Untersuchung des GAK-Filters auf der KA Rodenkirchen erfolgte im Zeitraum vom 25.11.2014 bis 29.09.2015. Der halbtechnische Filter auf dem GKW Stammheim wurde vom 09.08.2016 bis 06.12.2018 untersucht. Die durchgesetzten BV sind in nachstehender **Tabelle 39** zusammengefasst.

Tabelle 39: Durchgesetzte BV in den halbtechnischen Filtern

	BV bei EBCT = 15 min	BV bei EBCT = 30 min
HT KRO HT 1 (Aquasorb 5000)	20.418	10.203
HT KRO HT 2 (Hydraffin AR)	20.522	10.255
HT GKW HT 1 (Aquasorb 5000)	35.137	17.558
HT GKW HT 2 (Hydraffin AR)	35.326	17.652

$CSB_{filtriert}$

Den Bildern **Bild 53** und **Bild 54** kann die Darstellung der auf den Zulauf normierten Ablaufkonzentrationen der Adsorber c/co entnommen werden. Es wird deutlich, dass ein CSB-Durchbruch von 20 % (c/c0 = 0,2) in allen Filtern, unabhängig von den Aktivkohlearten und des Standortes, bereits ab Beginn der Versuchsdurchführung, sowohl für eine EBCT = 15 min als auch EBCT = 30 min, überschritten wurde. Alle Durchbruchskurven weisen einen ähnlichen Verlauf auf, wobei im Hydraffin AR-Filter für beide Kontaktzeiten ein schnellerer Durchbruch zu verzeichnen ist. Im Filter, der auf der Kläranlage Rodenkirchen mit der Aquasorb 5000 betrieben wurde, ist bei ca. 6.000 BV (EBCT = 15 min) bzw. ca. 5.000 BV (EBCT = 30 min) ein etwa 50 %-iger CSB-Durchbruch zu erkennen. Gegen Ende der Versuchslaufzeit weist der Filter einen Durchbruch von ca. 80 % (EBCT = 15 min, BV = 20.418) bzw. ca. 60 % (EBCT = 30 min, BV = 10.203) auf. Die Durchbruchskurve des Aquasorb 5000-Filters auf dem GKW Stammheim bewegt sich in etwa demselben Bereich. Hier ist bei rd. 4.900 BV (EBCT = 15 min) bei rd. 6.200 BV (EBCT = 30 min) ein 50 %-iger CSB-Durchbruch zu verzeichnen. Ab etwa 13.000 BV wird mit EBCT = 15 min der vollständige CSB-Durchbruch (c/c0 = 0,8) erreicht. Bis zum Ende der Versuchslaufzeit (BV = 35.137) findet eine Restelimination von etwa 20 % statt. Bei Versuchsende (BV = 17.558) lag der CSB-Durchbruch mit der längeren Aufenthaltszeit bei etwa 70 %. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Aufenthaltszeit und der besseren Elimination des CSB ist bei dem Aquasorb 5000-Filter sowohl auf der KA Rodenkirchen als auch auf dem GKW Stammheim nicht erkennbar.

Der CSB-Durchbruch im Hydraffin AR-Filter erfolgt schneller als im Aquasorb 5000-Filter. In den Filtern auf der KA Rodenkirchen ist bereits bei ca. 1.000 BV (EBCT = 15 min) bzw. bei ca. 2.100 BV (EBCT = 30 min) ein 50 %-iger Durchbruch zu verzeichnen. Gegen Ende der Versuchslaufzeit lag der Durchbruch bei etwa 85 % (EBCT = 15 min, BV = 20.522) bzw. bei etwa 75 % (EBCT = 30 min, BV = 10.255). Der Filter auf dem GKW Stammheim weist einen ähnlichen Verlauf der Durchbruchskurve auf. Bei einem 50 %-igen-CSB-Durchbruch werden etwa 1.300 BV (EBCT = 15 min) bzw. 2.600 BV (EBCT = 30 min) erreicht. Ähnlich wie beim Aquasorb 5000-Filter nähert sich die Durchbruchskurve des Hydraffin AR-Filters gegen Versuchsende (EBCT = 15 min 35.326 BV und EBCT = 30 min, 17.652 BV) einem c/c0-Verhältnis von 0,8 (80 %-iger Durchbruch) an. Die

Untersuchungsergebnisse der Hydraffin AR liefern ebenfalls keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen einer längeren Aufenthaltszeit und einer besseren CSB-Adsorption. Generell ist im Hydraffin AR-Filter ein schnellerer CSB-Durchbruch als im Aquasorb 5000-Filter zu verzeichnen.

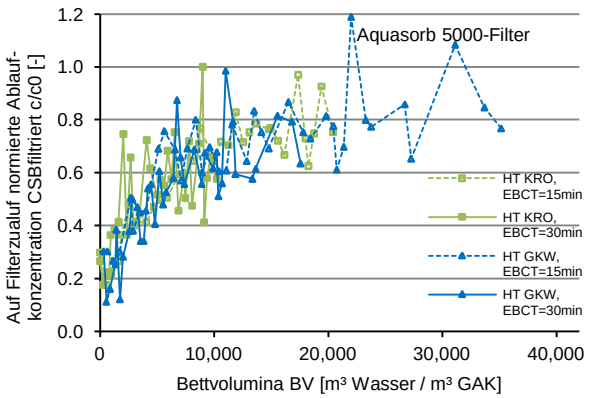


Bild 53: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration $CSB_{filtriert}$ für den Aquasorb 5000-Filter

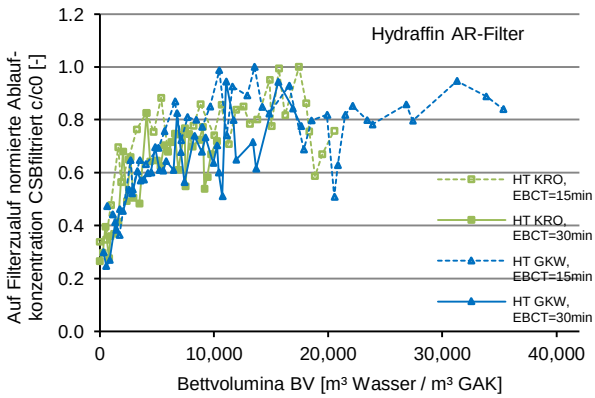


Bild 54: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration $CSB_{filtriert}$ für den Hydraffin AR-Filter

DOC

In den Bildern **Bild 55** und **Bild 56** ist die DOC-Ablaufkonzentration der Filter auf die DOC-Zulaufkonzentration (c/co) aufgetragen. Im Aquasorb 5000-Filter auf der KA Rodenkirchen erfolgt bei etwa 3.200 BV (EBCT = 15 min) bzw. bei etwa 1.600 BV (EBCT = 30 min) ein 20 %iger-DOC Durchbruch (c/c0 = 0,2). Bei einer 15-minütigen Kontaktzeit wird der vollständige DOC-Durchbruch bei ca. 13.000 BV (c/c0 = 0,8). Bis zum Ende der Versuchslaufzeit mit EBCT = 15 min (BV = 20.522) kann eine Restelimination von etwa 20 % festgestellt werden. Am Ende des Untersuchungszeitraums mit einer 30-minütigen Kontaktzeit (BV = 10.203) lag die Restelimination bei ca. 30 %. Im Aquasorb 5000-Filter auf dem GKW Stammheim kann ein etwas langsamer ablaufender Durchbruch als in dem Filter auf der KA Rodenkirchen verzeichnet werden. Ein 20 %-iger DOC-Durchbruch erfolgt dort bei etwa 2.700 BV (EBCT = 15 min) bzw. bei 2.800 BV (EBCT = 30 min). Nach etwa 10.000 BV wird bei einer Kontaktzeit von 15 min ein 80 %-iger-Durchbruch verzeichnet. Dieser Wert wird bis Versuchsende (BV = 35.137) nicht mehr überschritten. Eine Stagnation lag bei Ende des Untersuchungszeitraums mit EBCT = 30 min (BV = 17.558) nicht vor. Hier lag zu diesem Zeitpunkt der DOC-Durchbruch bei etwa 70 %.

Der DOC-Durchbruch im Filter, der mit der Hydraffin AR betrieben wurden, verläuft schneller als im Aquasorb 5000-Filter. Auf der KA Rodenkirchen ist bereits bei etwa 1.600 BV (EBCT = 15 min und EBCT = 30 min) ein 20 %-iger Durchbruch zu verzeichnen. Mit einer 15-minütigen Kontaktzeit nähert sich der Wert bei etwa 16.000 BV dem vollständigen Durchbruch (c/co=0,8) an. Bei der Versuchsreihe mit einer Kontaktzeit von 30 min ist bis zum Ende der Versuchszeit (BV = 10.255), ein DOC-Durchbruch von etwa 75 % zu verzeichnen. Im Filter auf der Kläranlage Stammheim wird bei einer 15-minütigen Kontaktzeit bereits ab Beginn der Versuchsdurchführung ein 20 %-iger DOC-Durchbruch überschritten. Bei einer Kontaktzeit von 30 min kann nach etwa 1.000 BV ein Durchbruch von 20 % festgestellt werden. Ab etwa 8.400 BV erreicht der Durchbruch bei einer EBCT = 15 min einen Wert von etwa 85 % und bewegt sich bis zum Versuchsende (BV = 35.326) in diesem Bereich. Gegen Ende der Versuchszeit mit einer EBCT = 30 min (BV = 17.652) kann ein DOC-Durchbruch von etwa 75 % verzeichnet werden. Die Untersuchungsergebnisse der beiden unterschiedlichen Aktivkohlearten liefern keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen einer längeren Aufenthaltszeit und einem langsameren

DOC-Durchbruch. Aus den Ergebnissen geht jedoch hervor, dass der DOC-Durchbruch im Aquasorb 5000-Filter etwas langsamer abläuft als im Hydraffin AR-Filter.

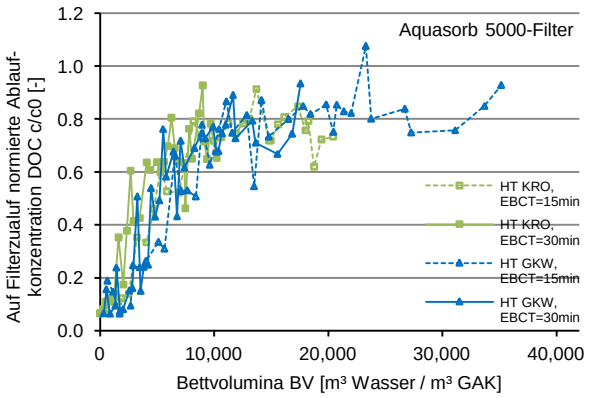


Bild 55: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration DOC für den Aquasorb 5000-Filter

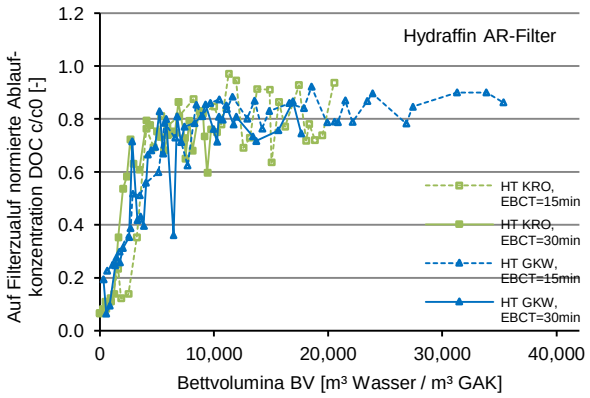


Bild 56: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration DOC für den Hydraffin AR-Filter

SAK$_{254}$

Mit der Untersuchung des SAK$_{254}$ sollte festgestellt werden, ob dieser als Surrogatparameter für die Spurenstoffelimination in großtechnischen GAK-Filtern eingesetzt werden und somit die aufwändige Spurenstoffanalytik ersetzen kann (s. **Kapitel 4.2.3.6, 4.2.5.6, 4.2.6.5**). **Bild 57** und **Bild 58** zeigen den Durchbruchverlauf des SAK$_{254}$ des Aquasorb 5000- und des Hydraffin AR-Filters auf der KA Rodenkirchen und dem GKW Stammheim. Beide Kurven weisen einen ähnlichen Verlauf auf, wobei der Aquasorb 5000-Filter bessere Adsorptionsergebnisse liefert. Auf der KA Rodenkirchen erfolgt bei etwa 2.500 BV sowohl bei einer 15- als auch bei 30-minütiger Kontaktzeit ein SAK$_{254}$-Durchbruch von 20 %. Zwischen 6.000 und 10.000 BV stagniert der Wert bei beiden Aufenthaltszeiten bei ca. 50 %. Danach steigt die Konzentration im Ablauf des Filters bei einer EBCT = 15 min bis 60 % an und verbleibt bei etwa diesem Wert bis zum Versuchsende (BV = 20.418). Auf dem GKW Stammheim kann bei etwa 4.700 BV (EBCT = 15 min) bzw. bei 4.000 BV (EBCT = 30 min) ein 20 %-iger Durchbruch festgestellt werden. Gegen Ende der Versuchslaufzeit beträgt der SAK$_{254}$-Durchbruch ca. 75 % (EBCT = 15 min, 35.137 BV) bzw. rd. 60 % (EBCT = 30 min, 17.558 BV). Ein Zusammenhang zwischen der SAK$_{254}$-Adsorption und der Kontaktzeit kann aus den Untersuchungsergebnissen des Aquasorb 5000-Filters nicht abgeleitet werden.

Im Hydraffin AR-Filter auf der KA Rodenkirchen kann ein 20 % SAK$_{254}$-Durchbruch unabhängig der Kontaktzeit bereits bei etwa 1.500BV festgestellt werden. Gegen Ende der Versuchslaufzeit beträgt der Durchbruch etwa 80 % (EBCT = 15 min, 20.522 BV) bzw. etwa 60 % (EBCT=30 min, 10.255 BV). Ein ähnlicher Verlauf wird aus den Ergebnissen des Hydraffin AR-Filters auf dem GKW Stammheim ersichtlich. Hier erfolgt der 20 %-ige SAk$_{254}$-Durchbruch bei einer 15-minütigen Kontaktzeit ebenfalls bei etwa 1.500 BV. Bei einer EBCT = 30 min werden 3.000 BV erreicht, bevor der SAk$_{254}$ zu 20 % durchbricht. Gegen Versuchsende liegt der Durchbruch bei etwa 80 % (EBCT = 15 min, 35.326 BV) bzw. bei ca. 70 % (EBCT = 30 min, 17.652 BV). Analog zu den Ergebnissen des Aquasorb 5000-Filters, lässt sich für den Hydraffin AR-Filter kein klarer Zusammenhang zwischen Kontaktzeit und SAK$_{254}$-Adsorption erkennen.

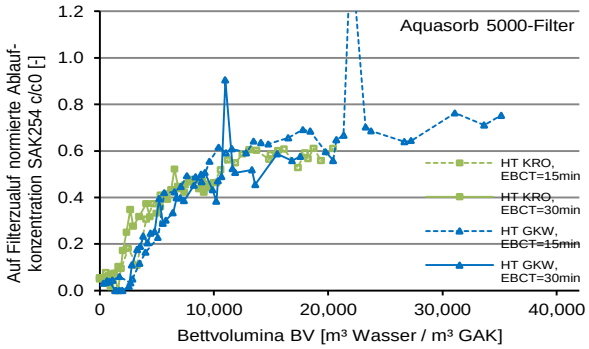


Bild 57: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration SAK_{254} für den Aquasorb 5000-Filter

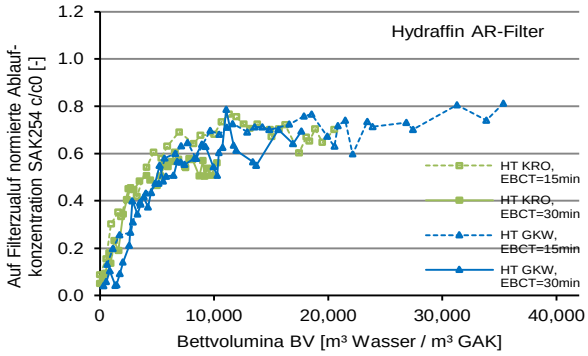


Bild 58: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration SAK_{254} für den Hydraffin AR-Filter

SAK366

Die Absorbanzabnahme wurde außerdem bei einer Wellenlänge von 366 nm gemessen. Die Untersuchung des spektralen Absorptionskoeffizienten bei 366 nm (SAK_{366}) dient dem Zweck der Feststellung, ob sich dieser als Surrogatparameter für die Spurenstoffelimination in großtechnischen GAK-Filtern eignet und ob er Vorteile gegenüber dem SAK_{254} aufweist. Der SAK_{366} wurde im Zuge der halbtechnischen Versuche nicht auf der KA Rodenkirchen gemessen, weshalb die Bilder **Bild 59** und **Bild 60** nur den Adsorptionsverlauf in den halbtechnischen Filtern auf dem GKW Stammheim zeigen.

Bis etwa 2.500 BV (EBCT = 30 min) bzw. 5.100 BV wird der SAK_{366} vollständig im Aquasorb 5000-Filter adsorbiert. Bei etwa 5.700 (EBCT = 30 min) bzw. bei ca. 11.000 BV (EBCT = 15 min) konnte ein 20 %-Durchbruch des SAK_{366} festgestellt werden. Bis zum Versuchsende mit einer 30-minütigen Kontaktzeit (17.500 BV) lag der Durchbruch bei ca. 40 %, wohingegen bei kürzerer Aufenthaltszeit von 15 min der Wert bei 17.500 BV bereits bei 55 % lag. Gegen Ende der Versuchszeit mit einer 15-minütigen Aufenthaltszeit lag der SAK_{366}-Durchbruch im Aquasorb 5000-Filter auf dem GKW Stammheim bei etwa 60 % (35.100 BV). Die Untersuchungsergebnisse lassen darauf schließen, dass mit zunehmender Aufenthaltszeit die SAK_{366}-Adsorption zunimmt.

Im Hydraffin AR-Filter auf dem GKW Stammheim wird der SAK_{366} unabhängig der Kontaktzeit bis etwa 1.500 BV vollständig zurückgehalten. Der Durchbruch des SAK_{366} erfolgt im Hydraffin AR-Filter schneller als im Aquasorb 5000-Filter, sodass ein 20 %-iger Durchbruch bereits bei etwa 2.300 BV bei beiden Kontaktzeiten festgestellt werden kann. Gegen Ende der Versuchszeit liegt der SAK_{366}-Durchbruch bei einer Kontaktzeit von 30 min (17.600 BV) bei rd. 55 %. Bei kürzerer Kontaktzeit von 15min beträgt der Durchbruch bei 17.600 BV etwa 65 %. Somit lässt sich für den Hydraffin AR-Filter auf dem GKW Stammheim ebenfalls ein Zusammenhang zwischen längerer Kontaktzeit und einer besseren SAK_{366}- Adsorption feststellen.

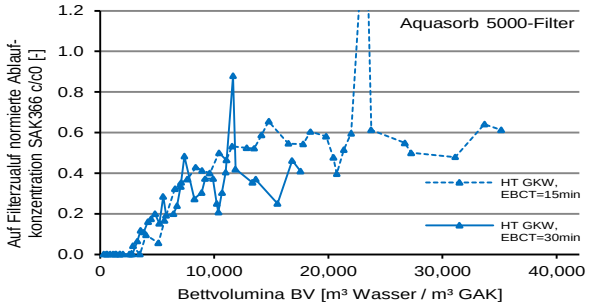


Bild 59: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration SAK_{366} für den Aquasorb 5000-Filter

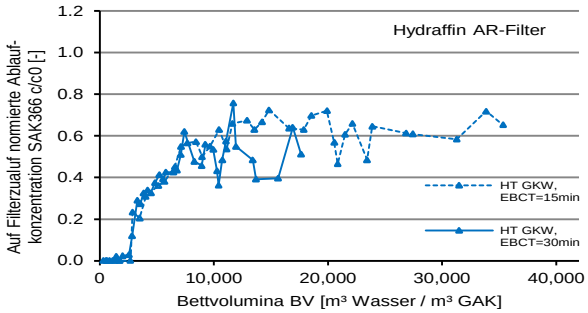


Bild 60: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration SAK_{366} für den Hydraffin AR-Filter

4.2.3.5 Spurenstoffe

Die Auswahl der zu analysierenden Spurenstoffe erfolgte auf Grundlage eines umfassenden Screenings des Kläranlagenablaufs der KA Rodenkirchen sowie des GKW Stammheim in der 1. Projektphase (s. **Kapitel 4.2.3.1**.). Die Zulaufbedingungen für beide Kläranlagen können unter Angabe des Mittel- und Medianwertes, Maximums, Minimums, der Standardabweichung und der Bestimmungsgrenze dem **Kapitel 4.2.3.1** entnommen werden. Für das Monitoring wurden in regelmäßigen Abständen (in der Regel einmal pro Woche) 24h-Mischproben entnommen und entsprechend analysiert. Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden nach dem Merkblatt des BLAK Arbeitskreises (BLAK, 2008) bei der Auswertung wie folgt berücksichtigt:

- Wenn ≥ 10 % der Messwerte einer Messstelle über der Bestimmungsgrenze (BG) liegen, wurden alle Messwerte kleiner BG mit der halben BG eingerechnet.
- Wenn < 10 % der Messwerte einer Messstelle über der Bestimmungsgrenze liegen, wurden alle Messwerte kleiner BG mit 0 eingerechnet.

Die Ergebnisse der Filteruntersuchungen sind nachstehend aufgeführt. Die Auswertung der Adsorptionsleistung erfolgte als grafische Darstellung der Ablaufkonzentration normiert auf die Zulaufkonzentration (c/co). Die Konzentration von N-Acetyl-Sulfamethoxazol lag in den Zuläufen der Versuchsanlagen auf beiden Kläranlagen unterhalb der Bestimmungsgrenze und wird nachfolgend nicht weiter betrachtet.

Carbamazepin

Carbamazepin ließ sich über die gesamte Standzeit des Aquasorb 5000-Filters sehr gut adsorbieren (s. **Bild 61** und **Bild 62**). Auf der KA Rodenkirchen lag das c/co-Verhältnis bei Versuchsende für beide Kontaktzeiten (EBCT = 15 min, rd. 20.500 BV; EBCT = 30 min, rd. 10.000 BV) bei weit unter 0,2 (Elimination > 80 %). Auf dem GKW Stammheim zeigt die Aquasorb 5000 ein ähnlich gutes Eliminationsverhalten gegenüber Carbamazepin, wobei der Einfluss der Kontaktzeit hier deutlicher erkennbar ist. Im direkten Vergleich zum Aquasorb 5000-Filter, weist der Hydraffin AR-Filter ein schlechteres Adsorptionsergebnis auf. Dennoch ist die Elimination bis Versuchsende als sehr gut einzustufen (> 80 %). Aus den Untersuchungsergebnissen lässt sich, unabhängig von der Aktivkohleart und des Standorts, ein Zusammenhang zwischen der Kontaktzeit und der Elimination von Carbamazepin ableiten. Mit höherer Kontaktzeit erfolgt eine bessere Adsorption.

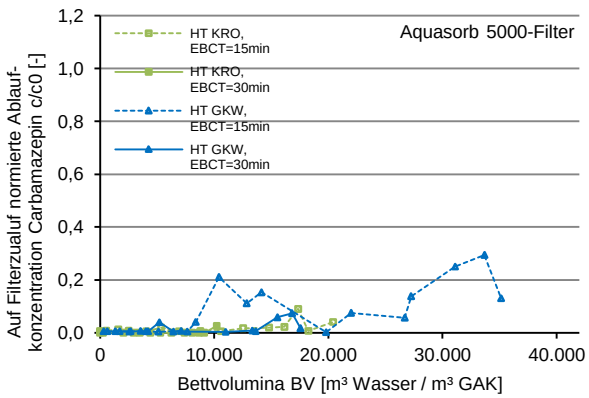


Bild 61: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Carbamazepin für den Aquasorb 5000-Filter

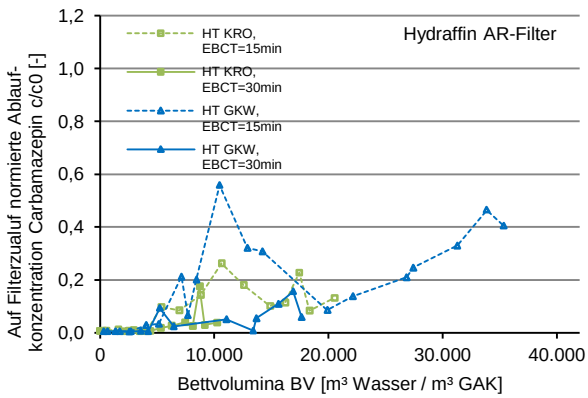


Bild 62: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Carbamazepin für den Hydraffin AR-Filter

Diclofenac

Die Adsorptionsleistung gegenüber Diclofenac des Aquasorb 5000-Filters kann unabhängig vom Standort als sehr gut eingestuft werden (s. **Bild 63** und **Bild 64**). Bei Versuchsende betrugt die Diclofenac-Elimination auf beiden Kläranlagen immer noch weit über 80 % (c/c0 < 0,2). Der GAK-Filter, der mit der Hydraffin AR betrieben wurde, zeigt, verglichen mit dem Aquasorb 5000-Filter, zwar ein etwas schlechteres Adsorptionsverhalten, ist jedoch immer noch als sehr gut zu bewerten. Für beide Kohlearten lässt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Kontaktzeit und der Elimination von Diclofenac erkennen. Sowohl im Aquasorb 5000-Filter als auch im Hydraffin AR-Filter erfolgt eine höhere Elimination bei der höheren Kontaktzeit.

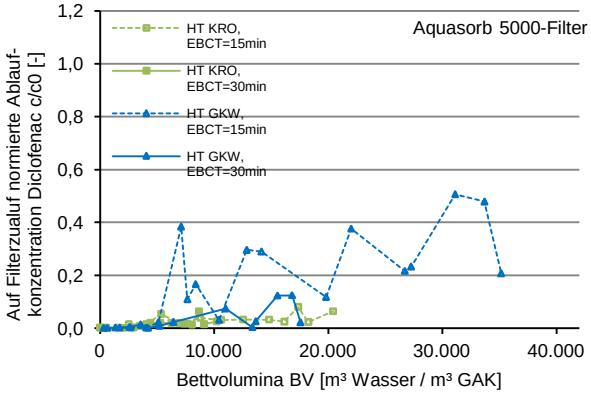


Bild 63: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Diclofenac für den Aquasorb 5000-Filter

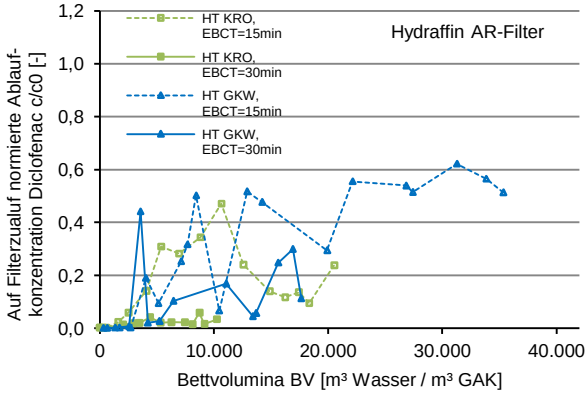


Bild 64: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Diclofenac für den Hydraffin AR-Filter

Metoprolol

Metoprolol ließ sich, unabhängig der Aktivkohlearten, sehr gut adsorbieren, wobei die Aquasorb 5000 auch hier bessere Ergebnisse gegenüber der Hydraffin AR lieferte (s. **Bild 65** und **Bild 66**). Die Elimination lag dabei gegen Ende der Versuchsdurchführung unabhängig der Kontaktzeiten auf beiden Klärwerken bei weit über 80 % (c/c0 < 0,2). Der Hydraffin AR-Filter zeigte bei der Adsorption von Metoprolol eine deutlichere Abhängigkeit von der Kontaktzeit als der Aquasorb 5000-Filter. Bei einer EBCT von 15 min lag die Elimination gegen Ende der Versuchsdurchführung sowohl auf der KA Rodenkirchen (20.522 BV) als auch auf dem GKW Stammheim (35.326 BV) zwischen 80 und 70 %. Die Elimination bei einer 30-minütigen Kontaktzeit lag bei Versuchsende zwischen 95 und 98 %.

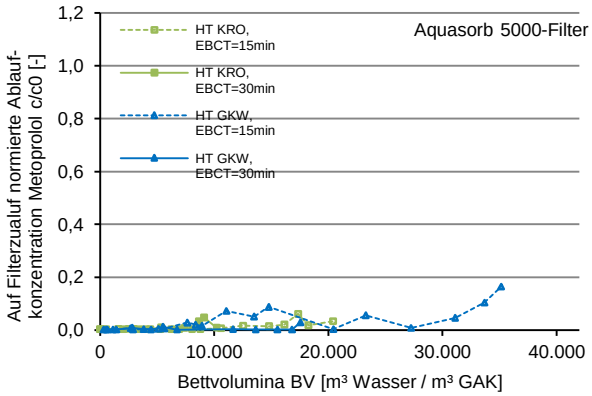


Bild 65: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Metoprolol für den Aquasorb 5000-Filter

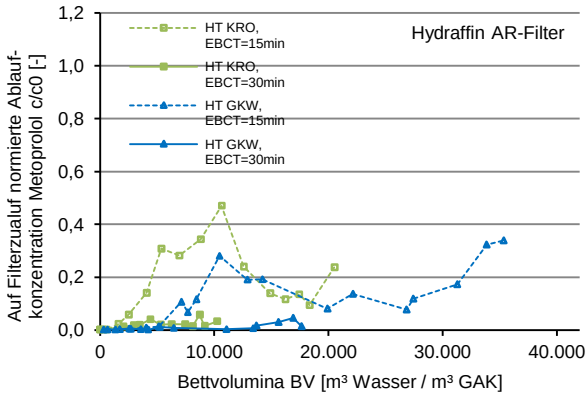


Bild 66: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Metoprolol für den Hydraffin AR-Filter

Naproxen

Die Naproxen-Konzentration lag sowohl im Ablauf des Aquasorb 5000 - als auch im Ablauf des Hydraffin AR - Filters auf der KA Rodenkirchen für beide Kontaktzeiten während der gesamten Versuchslaufzeit unterhalb der Bestimmungsgrenze (s. **Bild 67** und **Bild 68**). Im Ablauf des GKW Stammheim wurde Naproxen nur bei einer EBCT = 15 min in den Abläufen beider Aktivkohlefilter detektiert. Damit kann ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Kontaktzeit und der Adsorptionsleistung hergestellt werden. Ab etwa 13.000 BV wurde Naproxen im Ablauf des Hydraffin AR-Filters bei längerer Kontaktzeit von 30 min auf dem GKW Stammheim detektiert. Beide Filter zeigten unabhängig von der Aktivkohleart und des Standortes sehr gute Eliminationsleistungen gegenüber Naproxen.

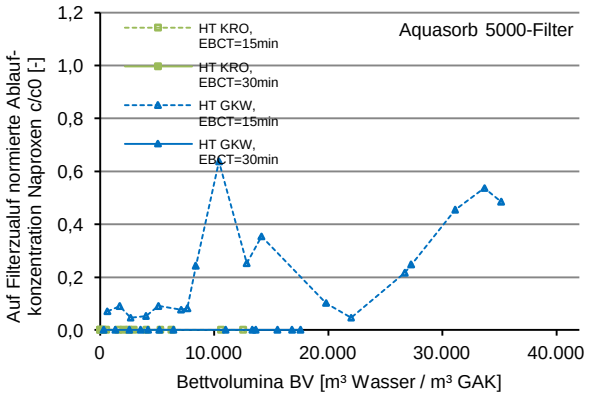


Bild 67: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Naproxen für den Aquasorb 5000-Filter

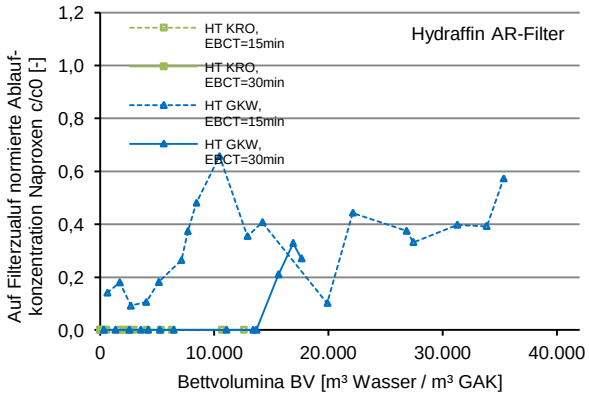


Bild 68: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Naproxen für den Hydraffin AR-Filter

Sotalol

Sotalol wurde an beiden Aktivkohlen sehr gut adsorbiert, sodass die Elimination bei Versuchsende unabhängig der der Aktivkohleart und des Standortes weit über 80 % lag ($c/c0 < 0{,}2$) (s. **Bild 69** und **Bild 70**). Ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Adsorption von Sotalol und der Kontaktzeit wie z.B. bei Diclofenac ist nicht erkennbar. Eine Tendenz der zunehmenden Elimination von Sotalol mit Kontaktzeit wird ersichtlich. Insgesamt liefert auch hier die Aquasorb 5000 ein besseres Adsorptionsergebnis als die Hydraffin AR.

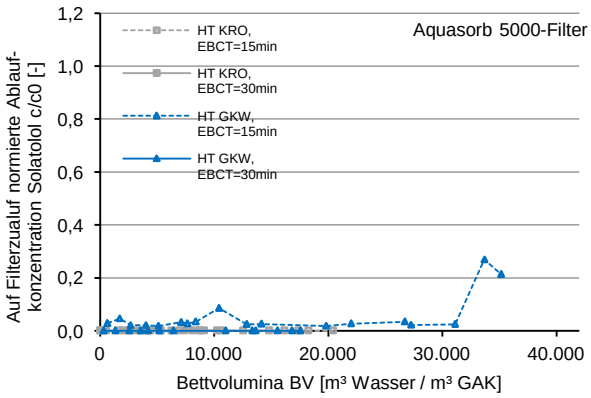


Bild 69: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Sotalol für den Aquasorb 5000-Filter

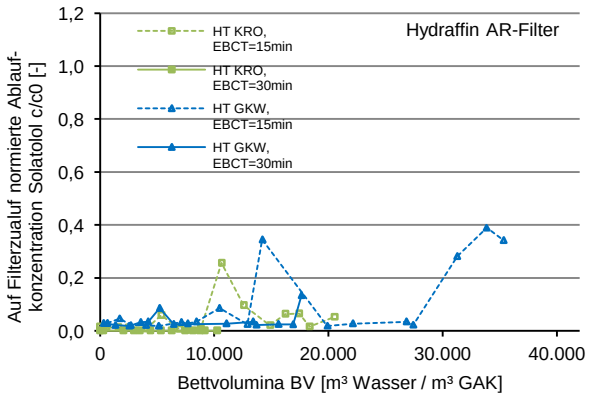


Bild 70: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Sotalol für den Hydraffin AR-Filter

Atenolol

Nach anfänglichen Konzentrationsschwankungen im Ablauf des Aquasorb 5000-Filters auf dem GKW Stammheim, liegt die Atenolol-Ablaufkonzentration bis zum Versuchsende bei einer 30-minütigen Kontaktzeit immer unterhalb der Bestimmungsgrenze (s. **Bild 71**). Bei einer EBCT = 15 min wird erst zum Ende der Untersuchungen Atenolol im Ablauf des Filters detektiert. Die Eliminationsleistung der Aquasorb 5000-Filter gegenüber Atenolol auf der KA Rodenkirchen liegt bis Versuchsende unabhängig der Kontaktzeit bei > 80 %, sodass für den Aquasorb 5000-Filter auf beiden Reinigungsanlagen eine sehr gute Eliminationsleistung festgehalten werden kann. Der Filter, der mit der Hydraffin AR betrieben wurde, liefert sowohl auf der KA Rodenkirchen als auf dem GKW Stammheim bei einer Kontaktzeit von 15 min ein durchgehend schwankendes c/c0-Verhältnis, welches sich während der gesamten Untersuchungszeit im Bereich zwischen 0 bis 0,45 bewegt. Bei einer 30-minütigen Kontaktzeit konnten diese Schwankungen nicht festgestellt werden. Dort bewegt sich das c/c0-Verhältnis immer unterhalb von 0,2. Aus dem **Bild 72** kann ebenfalls entnommen werden, dass die Adsorption von Atenolol mit längerer Kontaktzeit zunimmt. Generell wird aus den Ergebnissen ersichtlich, dass die Aquasorb 5000 eine bessere Eliminationsleistung gegenüber Atenolol aufweist als die Hydraffin AR.

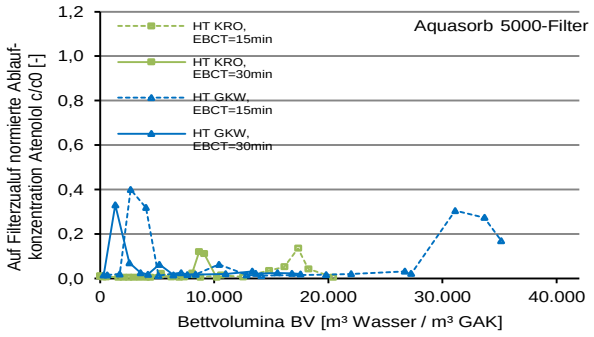


Bild 71: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Atenolol für den Aquasorb 5000-Filter

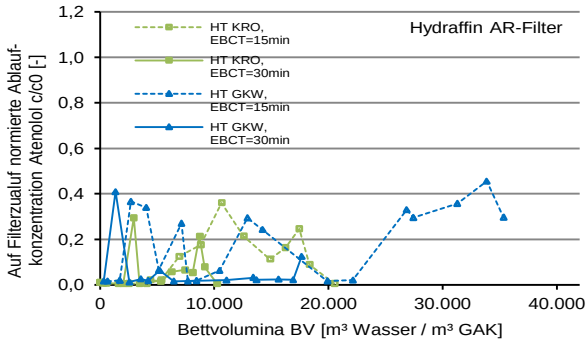


Bild 72: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Atenolol für den Hydraffin AR-Filter

Methyl-Benzotriazol

Beide Kohlearten erzielen bei der Adsorption von Methyl-Benzotriazol standortunabhängig ein sehr gutes Adsorptionsergebnis (c/c0 < 0,2) (s. **Bild 73** und **Bild 74**). Der Einfluss der Kontaktzeit wird vor allem auf dem GKW Stammheim für beide Filter ersichtlich. Mit längerer Kontaktzeit nimmt die Elimination von Methyl-Benzotriazol zu. Anders als bei den bisher beschriebenen Spurenstoffen ist hier kein klarer Vorteil der Aquasorb 5000-Filter gegenüber der Hydraffin AR-Filter zu erkennen.

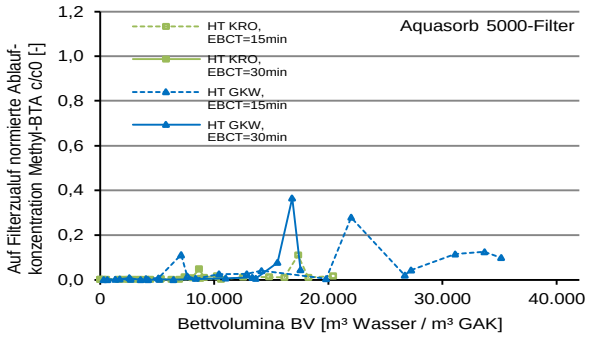


Bild 73: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Methyl-Benzotriazol für den Aquasorb 5000-Filter

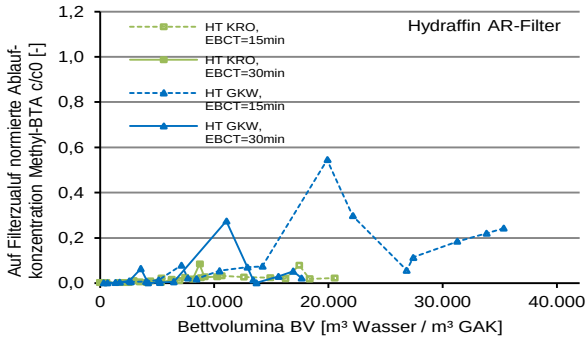


Bild 74: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Methyl-Benzotriazol für den Hydraffin AR-Filter

1H-Benzotriazol

Ähnlich zu den Ergebnissen der Adsorption von Methyl-Benzotriazol liefern die Filter unabhängig von der Aktivkohleart und des Standortes ein sehr gutes Ergebnis gegenüber der Elimination von 1H-Benzotriazol (s. **Bild 75** und **Bild 76**). Ein Zusammenhang zwischen der Kontaktzeit und der Adsorption kann bei dem Stoff nicht eindeutig nachgewiesen werden, da ein signifikanter Anstieg von c/c0 auf dem GKW Stammheim bei beiden Filtern erst ab etwa 27.000 BV (c/c0 > 0,2) festzustellen war und das Versuchsende mit EBCT = 30 min bereits bei rd. 17.000 BV lag. Auch für die Filter auf der KA Rodenkirchen lässt sich bis zum Ende der Untersuchungen keine Abhängigkeit zwischen der Adsorption von 1H-Benzotriazol und der Kontaktzeit feststellen.

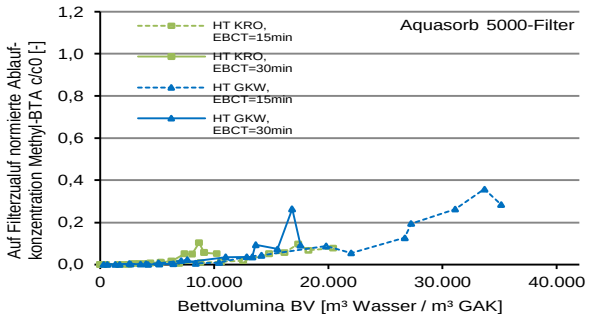


Bild 75: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration 1H-Benzotriazol für den Aquasorb 5000-Filter

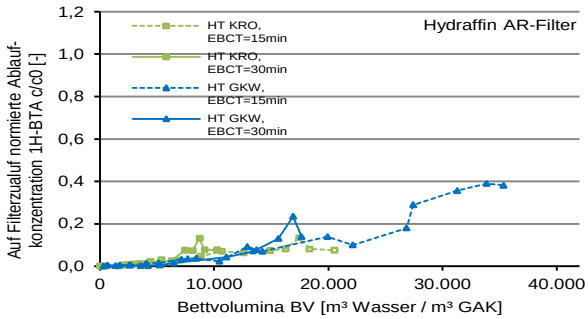


Bild 76: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration 1H-Benzotriazol für den Hydraffin AR-Filter

Clarithromycin

Die Adsorption von Clarithromycin schwankt während der gesamten Versuchslaufzeit unabhängig der Aktivkohleart sehr stark (s. **Bild 77** und **Bild 78**). Das c/c0-Verhältnis des Aquasorb 5000-Filters auf dem GKW Stammheim zeigt nach anfänglich starkem Anstieg einen abnehmenden Trend bis etwa 31.000 BV und steigt dann wieder sprunghaft an. Ähnlich verhält sich der Adsorptionsverlauf auch bei einer EBCT = 30 min, wobei festgestellt werden kann, dass die Adsorption von Clarithromycin mit zunehmender Kontaktzeit zunimmt. Dieser Zusammenhang kann bei dem Aquasorb 5000-Filter auf der KA Rodenkirchen nicht eindeutig festgestellt werden. Hier lagen mehr als 90 % der Ablaufkonzentrationen von Clarithromycin bei einer EBCT = 15 min unterhalb der Bestimmungsgrenze. Bei einer 30-minütigen Kontaktzeit lagen die Ablaufwerte des Aquasorb 5000-Filters bis etwa 8.000 BV ebenfalls alle unterhalb der Bestimmungsgrenze und stiegen dann zunächst an und lagen bei Versuchsende ebenfalls wieder unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Ursache des zwischenzeitlichen Anstiegs der Clarithromycin-Konzentration konnte nicht ermittelt werden. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der längeren Kontaktzeit und einer besseren Adsorption von Clarithromycin kann für den Aquasorb 5000-Filter auf der KA Rodenkirchen nicht bestätigt werden. Bei der Betrachtung der Adsorptionsleistung der Hydraffin AR-Filter lässt sich der zeitliche Zusammenhang sowohl auf der KA Rodenkirchen als auch auf dem GKW Stammheim feststellen. Insgesamt liefert die Aquasorb 5000 eine bessere Elimination von Clarithromycin gegenüber der Hydraffin AR.

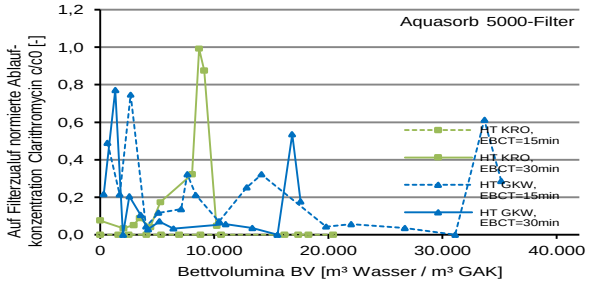


Bild 77: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Clarithromycin für den Aquasorb 5000-Filter

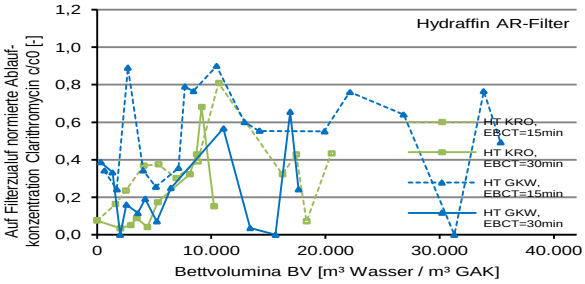


Bild 78: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Clarithromycin für den Hydraffin AR-Filter

Ibuprofen

Bis etwa 13.000 BV (GKW Stammheim) bzw. bis zum Versuchsende bei etwa 10.000 BV (KA Rodenkirchen) wurde Ibuprofen durch den Aquasorb 5000-Filter mit einer Kontaktzeit von 30 min sehr gut eliminiert (>80 %, c/c0 < 0,2) (s. **Bild 79** und **Bild 80**). Danach zeigt die Ablaufkonzentration des Filters auf dem GKW Stammheim eine steigende Tendenz. Der Hydraffin AR-Filter liefert bezüglich der Ibuprofen-Adsorption schlechtere Ergebnisse als der Aquasorb 5000-Filter. Bei einer 30-minütigen Kontaktzeit werden bereits ab ca. 3.000 BV (KA Rodenkirchen) bzw. ab 4.300 BV (GKW Stammheim) weniger als 80 % (c/c0 > 0,2) des Ibuprofens eliminiert. Aus den Ergebnissen beider Filter lässt sich ein Zusammenhang zwischen einer längeren Kontaktzeit und einer besseren Ibuprofen-Adsorption ableiten.

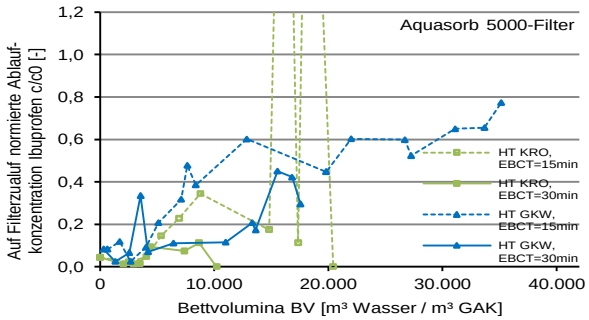


Bild 79: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Ibuprofen für den Aquasorb 5000-Filter

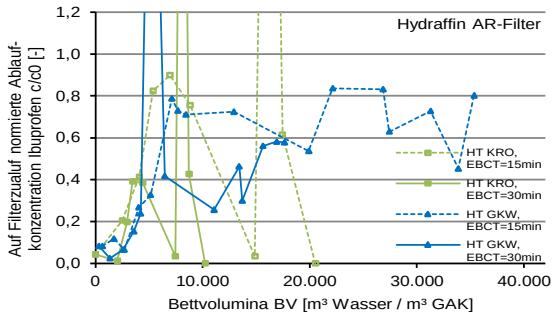


Bild 80: Auf Filterzulauf normierte Ablauf-konzentration Ibuprofen für den Hydraffin AR-Filter

Sulfamethoxazol

Sulfamethoxazol ließ sich, wie andere Studienergebnisse bereits bestätigen (Nahrstedt, et al., 2016; Böhler, et al., 2017), schlecht an granulierter Aktivkohle adsorbieren (s. **Bild 81** und **Bild 82**). Unabhängig von der Kontaktzeit und dem Standort lag das c/c0 – Verhältnis bei der Aquasorb 5000 bereits bei 5.000 BV bei 0,2 (80 %-ige-Elimination). Der 20 %-ige Durchbruch im Hydraffin AR-Filter erfolgte unabhängig von der Kontaktzeit und des Standortes bei etwa 4.000 BV. Damit zeigt Sulfamethoxazol das schlechteste Adsorptionsergebnis aller betrachteten Spurenstoffe. Zum Teil wurde eine Ablaufkonzentration, die höher war als die Zulaufkonzentration, gemessen, was den Forschungsergebnissen von (Bornemann, et al., 2015) entspricht. N-Acetyl-Sulfamethoxazol kann im Zuge der Abwasserbehandlung wieder zum Ausgangsprodukt Sulfamethoxazol transformiert werden (Göbel, et al., 2005). Da N-Acetyl-Sulfamethoxazol jedoch weder im Zulauf des halbtechnischen Filters auf der KA Rodenkirchen noch im Zulauf des Filters auf dem GKW Stammheim nachgewiesen werden konnte, kann dies keine Erklärung für eine höhere Ablaufkonzentration von Sulfamethoxazol sein. Im Zuge der halbtechnischen Untersuchungen konnte der Anstieg von Sulfamethoxazol im Filterablauf deswegen nicht erklärt werden.

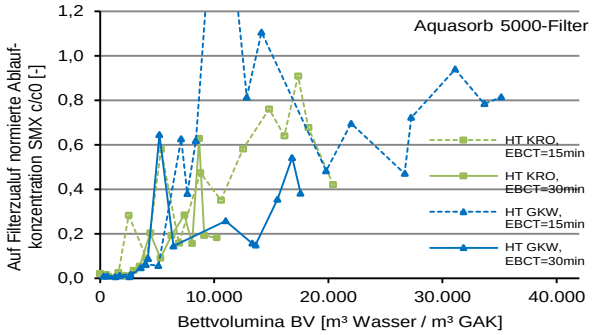


Bild 81: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Sulfamethoxazol für den Aquasorb 5000-Filter

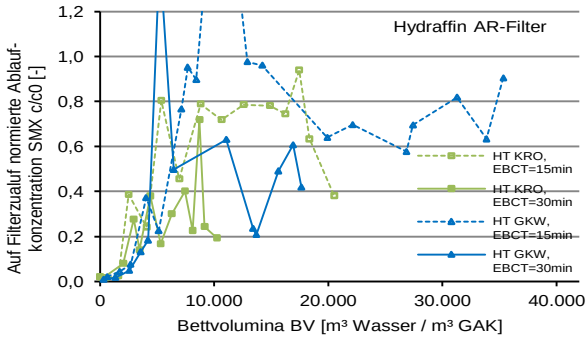


Bild 82: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Sulfamethoxazol für den Hydraffin AR-Filter

Zusammenfassung Spurenstoffelimination

Zum Vergleich der Ergebnisse der Spurenstoffelimination im Aquasorb 5000- und Hydraffin AR-Filter auf der KA Rodenkirchen und dem GWK Stammheim dienen **Bild 83** und **Bild 84**. Die Diagramme veranschaulichen die Anzahl der untersuchten Stoffe, welche zu mehr als 80 %, zwischen 50 und 80 % und weniger als 50 % von den Aktivkohlefiltern adsorbiert wurden. Den Abbildungen kann der zuvor beschriebene Zusammenhang zwischen der Aufenthaltszeit und der höheren Spurenstoffelimination, die sowohl bei der Aquasorb 5000 als auch bei der Hydraffin AR zum Teil beobachtet werden konnte, entnommen werden. Außerdem wird aus den Diagrammen ersichtlich, dass die Aquasorb 5000 unabhängig vom Standort ein deutlich besseres Adsorptionsergebnis gegenüber Spurenstoffen liefert als die Hydraffin AR.

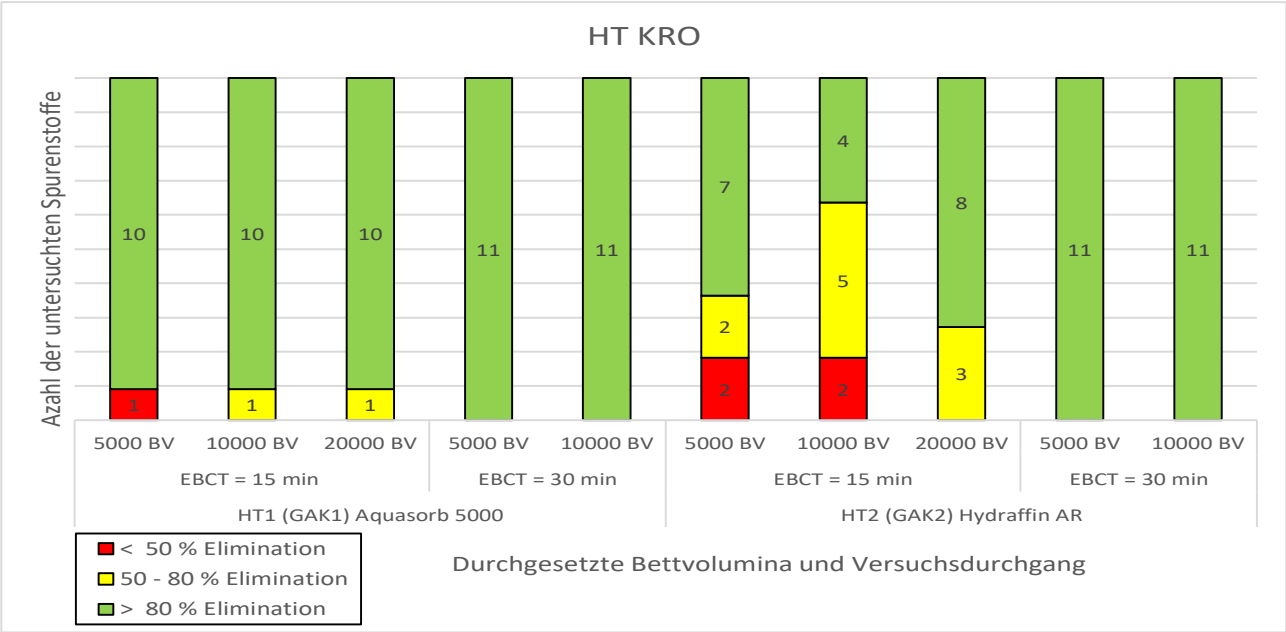


Bild 83: Anzahl der untersuchten Spurenstoffe, die zu < 50 %, 50 – 80 % bzw. > 80 % eliminiert wurden, für die KA Rodenkirchen

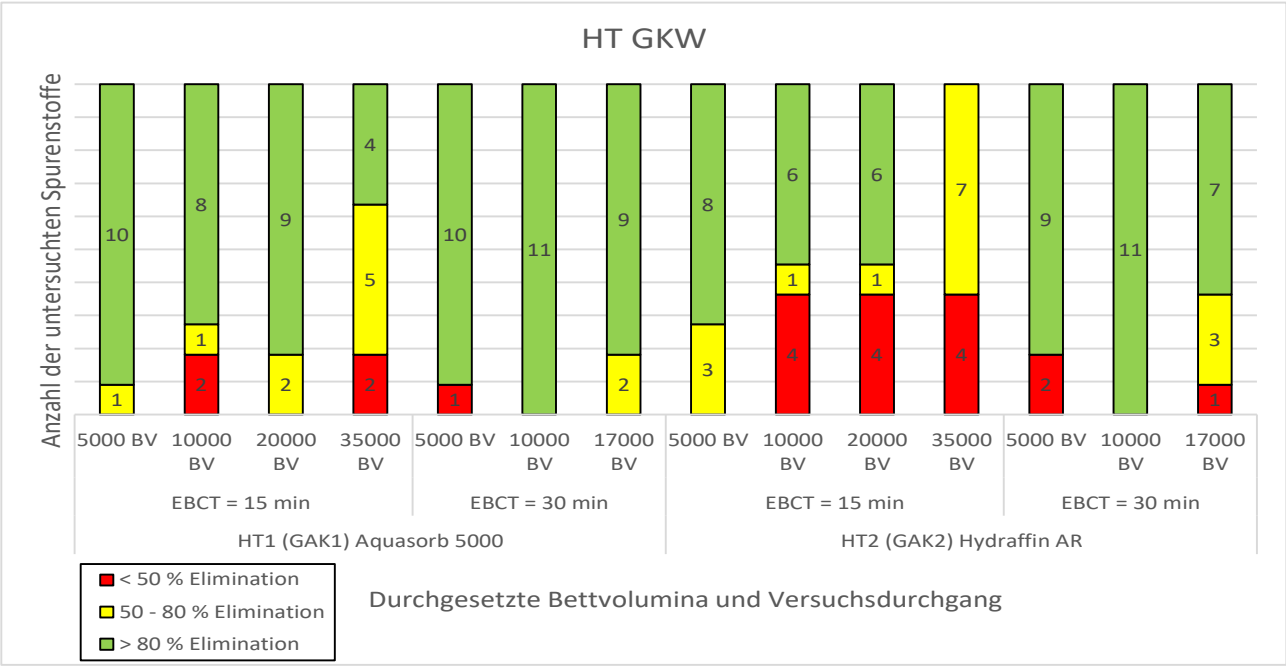


Bild 84: Anzahl der untersuchten Spurenstoffe, die zu < 50%, 50 – 80 % bzw. > 80 % eliminiert wurden, für das GKW Stammheim

4.2.3.6 Eignung des SAK zur Bewertung der Spurenstoffelimination mittels GAK

Die Überwachung der Spurenstoffelimination in der 4. Reinigungsstufe stellt derzeit eine Herausforderung dar. Bislang werden Spurenstoffe anhand einer zeit- und kostenintensiven Einzelstoffanalytik detektiert. Um zukünftig die Spurenstoffeliminationsleistung einer 4. Reinigungsstufe kostensparend und vor allem zeitnah überwachen zu können, werden derzeit unterschiedliche Surrogatparameter untersucht. Einer davon ist der SAK_{254} (s. **Kapitel 4.2.3.4**). Neben dem SAK_{254} wurde im Zuge des Projektes AdOx Köln auch der SAK_{366} als möglicher Überwachungsparameter untersucht. Für die Ozonung konnte bereits ein linearer Zusammenhang zwischen SAK_{254}- und Spurenstoffelimination festgestellt werden (Abegglen, et al., 2018), so dass es bereits gängige Praxis ist, diesen Parameter als Steuer- und Regelparameter zu verwenden. Für die Adsorption an granulierter Aktivkohle konnte dieser Zusammenhang noch nicht bzw. nur teilweise bestätigt werden (Zietschmann, et al., 2018). Die Korrelation zwischen Spurenstoffelimination und der Elimination des SAK_{254} und des SAK_{366} wird für die halbtechnischen Untersuchungen am besten durch einen linearen Zusammenhang beschrieben. Die Korrelation wird mit Hilfe des Bestimmtheitsmaßes (R^2) der linearen Regressionsgeraden beschrieben. Ab einem R^2 von 0,8 besteht ein starker linearer Zusammenhang, was wiederum bedeutet, dass der Spurenstoffdurchbruch in GAK-Adsorbern gut mittels des SAK vorhergesagt werden könnte.

In **Bild 85** wurde beispielhaft die ermittelte Elimination von Metoprolol und Sulfamethoxazol in der halbtechnischen Anlage auf der KA Rodenkirchen auf die SAK_{254}-Elimination im Mittelabgriff aufgetragen und das Bestimmtheitsmaß berechnet. Des Weiteren fassen **Tabelle 40** bis **Tabelle 42** die ermittelten Bestimmtheitsmaße der Spurenstoff- und der SAK_{254} bzw. SAK_{366}-Elimination für die halbtechnischen Untersuchungen zusammen. Ein starker linearer Zusammenhang konnte unabhängig des betrachteten Stoffes und des Parameters (SAK_{254} bzw. SAK_{366}) weder für die Halbtechnik auf der KA Rodenkirchen noch auf dem GKW Stammheim ermittelt werden. Der Durchbruch der Spurenstoffe erfolgt stark verzögert zum Durchbruch des $SAK_{254/366}$, da diese besser adsorbierbar sind als die Gesamtheit der Stoffe, die über den spektralen Absorptionskoeffizient erfasst sind. Deshalb stellen sich für die meisten Spurenstoffe keine bzw. nur schwach lineare Zusammenhänge ($0 < R^2 < 0{,}5$) ein. Für einzelne Spurenstoffe, vor allem beim Mittelabgriff, kann vereinzelt ein Bestimmtheitsmaß von $> 0{,}5$ erreicht werden, nie jedoch $> 0{,}8$. Je schlechter ein Spurenstoff eliminiert bzw. adsorbiert wird, desto besser ist die Durchbruchsvorhersage mittels des $SAK_{254/366}$. Für die Summe der elf untersuchten Spurenstoffe konnte nur für den Mittelabgriff (HT KRO und HT GKW) für die Hydraffin AR ein $R^2 > 0{,}8$ erreicht werden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Rahmen der halbtechnischen Untersuchungen kein starker linearer Zusammenhang zwischen Spurenstoffelimination und der $SAK_{254/366}$-Elimination festgestellt werden konnte, weshalb weder der SAK_{254} noch der SAK_{366} zur Vorhersage des Spurenstoffdurchbruchs in einem GAK-Filter geeignet ist.

Bild 85: Spurenstoffelimination über SAK_{254}-Elimination auf der halbtechnischen Anlage der KA Rodenkirchen mit Aquasorb 5000 (Mittelabgriff)

Tabelle 40: Bestimmtheitsmaße der linearen Regressionsgeraden bezogen auf die Spurenstoffelimination und die SAK_{254} Elimination auf der HT KRO

Spurenstoff	HT KRO – SAK_{254}			
	Aquasorb 5000 - Mittelabgriff	Aquasorb 5000 – Ablauf	Hydraffin AR - Mittelabgriff	Hydraffin AR - Ablauf
Carbamazepin	0,1283	0,0829	0,0238	0,0768
Diclofenac	0,4727	0,3574	0,4931	0,3518
Metoprolol	0,2819	0,1023	0,5727	0,1628
Sulfamethoxazol	0,6465	0,3668	0,6473	0,3367
Clarithromycin	-	0,2428	0,3556	0,1288
1H-Benzotriazol	0,4596	0,4656	0,46174	0,2983
Atenolol	0,1313	0,1231	0,0378	0,0499
Sotalol	-	-	-	-
Ibuprofen	0,3015	0,3083	0,1713	0,1673
Naproxen	-	-	-	-
Methyl-Benzotriazol	0,0935	0,2093	0,2279	0,1396
Mittelwert 11 Spurenstoffe	0,3500	0,2755	0,4702	0,2185

Tabelle 41: Bestimmtheitsmaße der linearen Regressionsgeraden bezogen auf die Spurenstoffelimination und die SAK_{254} Elimination auf der HT GKW

Spurenstoff	HT GKW – SAK_{254}			
	Aquasorb 5000 - Mittelabgriff	Aquasorb 5000 – Ablauf	Hydraffin AR - Mittelabgriff	Hydraffin AR - Ablauf
Carbamazepin	0,2744	0,1520	0,5667	0,4342
Diclofenac	0,5214	0,4238	0,6805	0,2194
Metoprolol	0,3271	0,0447	0,5312	0,2890
Sulfamethoxazol	0,3539	0,4182	0,5023	0,3776
Clarithromycin	0,0858	0,0413	0,2403	0,0892
1H-Benzotriazol	0,2225	0,2536	0,4443	0,3923
Atenolol	0,0140	0,1566	0,1794	0,1070
Sotalol	0,0437	-	0,2389	0,1030
Ibuprofen	0,7018	0,2554	0,7665	0,1141
Naproxen	0,1428	-	0,4344	0,2434
Methyl-Benzotriazol	0,6683	0,1013	0,2356	0,2303
Mittelwert 11 Spurenstoffe	0,4178	0,3806	0,8217	0,3468

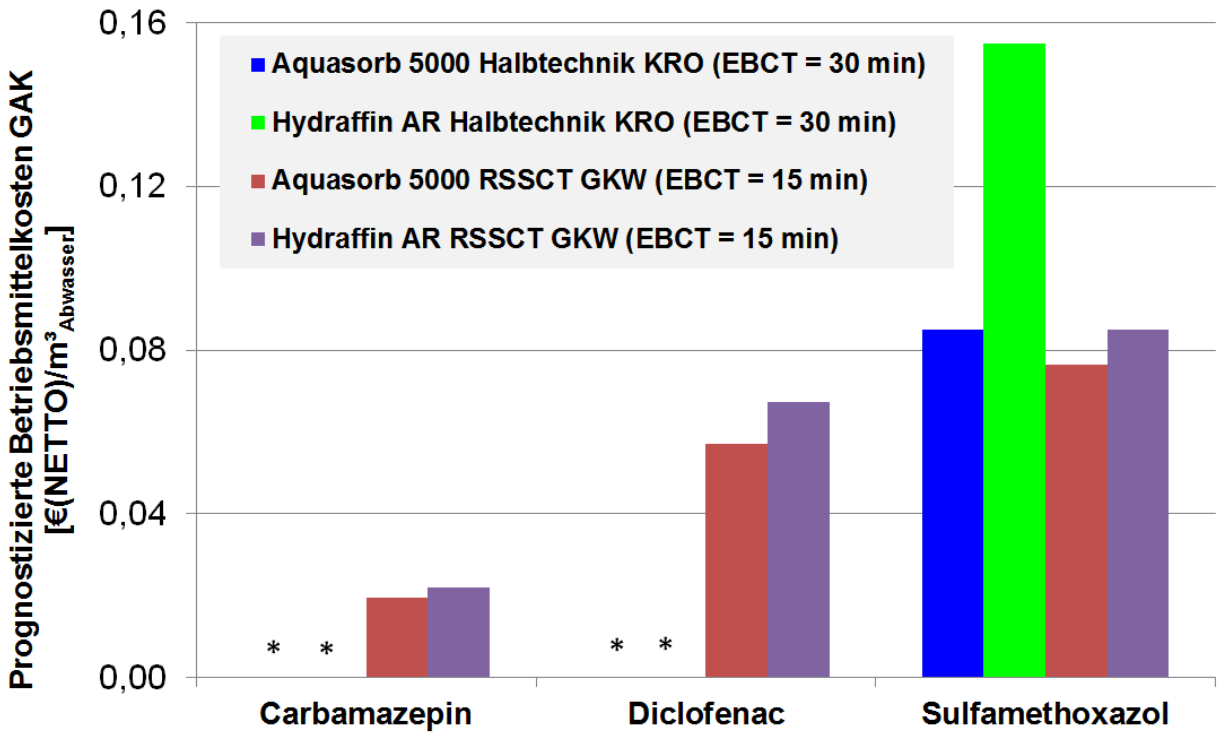
Tabelle 42: Bestimmtheitsmaße der linearen Regressionsgeraden bezogen auf die Spurenstoffelimination und die SAK_{366} Elimination auf der HT GKW

Spurenstoff	HT GKW – SAK_{366}			
	Aquasorb 5000 - Mittelabgriff	Aquasorb 5000 – Ablauf	Hydraffin AR - Mittelabgriff	Hydraffin AR - Ablauf
Carbamazepin	0,1722	0,1043	0,5214	0,3919
Diclofenac	0,4472	0,408	0,6806	0,2709
Metoprolol	0,2408	0,0276	0,5313	0,2403
Sulfamethoxazol	0,2386	0,3344	0,4641	0,3322
Clarithromycin	0,0570	0,0433	0,25505	0,1594
1H-Benzotriazol	0,1171	0,1616	0,3892	0,3203
Atenolol	0,0170	0,110	0,299	0,0973
Sotalol	0,0181	-	0,2623	0,0457
Ibuprofen	0,5163	0,1538	0,7450	0,0647
Naproxen	0,0548	-	0,3792	0,2037
Methyl-Benzotriazol	0,7483	0,0684	0,2015	0,3500
Mittelwert 11 Spurenstoffe	0,2853	0,3024	0,8019	0,2586

4.2.3.7 Ermittlung der Vorzugsaktivkohle für die großtechnischen Untersuchungen

Die Auswahl der Aktivkohle ergab sich aus dem Untersuchungsprogramm des Forschungsvorhabens. Aus fünf ausgewählten Aktivkohlesorten, die in den Laborversuchen (RSSCT) eingesetzt wurden (s. auch **Kapitel 4.1.3.2**), wurden zwei Sorten (Aquasorb 5000 und Hydraffin AR) ermittelt, die in den halbtechnischen GAK-Filtersäulenversuchen weiter untersucht wurden (s. auch **Kapitel 4.2.3.3**). Auf Grundlage der halbtechnischen Untersuchungsergebnisse und den angefragten Angebotspreisen beider Hersteller wurde die Aquasorb 5000 von Jacobi Carbons als effektivste und wirtschaftlichste Aktivkohle für das Kölner Abwasser identifiziert und für die großtechnische Untersuchung zur Spurenstoffelimination auf der KA Rodenkirchen ausgewählt.

Die Aquasorb 5000 zeigte die höchste Reinigungsleistung in Bezug auf alle untersuchten Spurenstoffe sowohl bei den RSSCT-Tests (s. Abschlussbericht Phase 1) als auch bei den halbtechnischen Untersuchungen und ist dabei auch die wirtschaftlichste Aktivkohle (in €/m³ Abwasser, siehe **Bild 86**). (Benstöm, et al., 2013) stellten zudem auf der Kläranlage Düren beim Vergleich von Einzeladsorbern zu parallel verschalteten Adsorbern fest, dass die Aquasorb 5000 die wirtschaftlichste Kohle darstellt. Der etwas höhere Anschaffungspreis der Aquasorb 5000 gegenüber zur Hydraffin AR verringert sich während des Aktivkohlewechsels beim Einsatz von Regeneratkohle.



*Für Carbamazepin und Diclofenac bei der Halbtechnik KRO (EBCT = 30 min) bis Versuchsende (~10.300 BV) noch kein Durchbruch (c/c_0 = 0,2)

Bild 86: Prognostizierte Betriebsmittelkosten der Aquasorb 500 und Hydraffin AR

4.2.4 Großtechnische Untersuchungen: Zulaufbedingungen

4.2.4.1 Regenwettereinfluß auf das Konzentrationsniveau der Spurenstoffe

Prinzipiell ist davon auszugehen, daß Regenwetter einen verdünnenden Einfluß auf das Konzentrationsniveau der Spurenstoffe im Zulauf der Pilotanlage hat. Zumindest bei denjenigen Spurenstoffen, welche vom Klärprozeß kaum beeinflußt werden.

Zur Einschätzung des Regenwettereinflußes auf das Konzentrationsniveau wird die Leitfähigkeit herangezogen. Aus dem Verlauf der Leitfähigkeit im Ablauf von Rodenkirchen vom Juni- Oktober 2018 in **Bild 194** ist ersichtlich, daß volle Trockenwetterbedingungen ohne Regenwettereinfluß bei 140-180 mS/m vorliegen.

Die Verdünnung bei Regenwetter setzt schneller ein als der Rückgang auf die ursprüngliche Trockenwetterkonzentration. Am Beispiel der Leitfähigkeit in **Bild 97** ist die Verdünnung vom maximalen auf den minmalen Wert in 24h erreicht. Je nach Situation des Klärwerkes, wie z.B. für die Rezirkulation, können die Wetterbedingungen, die Abwassertemperatur, auch noch deutlich schneller vom Klärwerkszulauf bis in den Ablauf der Nachklärung durchschlagen. Nach Beendigung des Regenereignisses dauert es in **Bild 97** etwa 4,5 Tage, bis die Leitfähigkeit wieder auf die vorherige Trockenwetterkonzentration gestiegen ist. Dieser Einfluß des Regenwetternachlaufes auf das Konzentrationsniveau hält deutlich länger an, als wie in der wasserrechtichen Definition für die Abgrenzung eines Regenwettertages mit einem Trockenwettertag ausgewiesen ist: Durch Ansatz von einem Nachlauftag nach dem letzten Tag mit mindestens 0,3 mm Niederschlag im Einzugsgebiet.

Da die Auswertung der Trockenwettertage bei den StEB Köln einmal im Jahr erfolgt, ist sie in laufenden Projekten nicht verfügbar. Zudem gilt die wasserrechtliche Definition von „Regenwetter" für den Zulauf des Klärwerkes, die Fließzeit bis zum Ablauf der Nachklärung bzw. dem Zulauf der Pilotanlage, kommt dabei nicht zum tragen.
Im Zuge der Ozonzehrungsmessungen von Phase 1 wurde für das Projekt hilfsweise ein online ablesbarer Ersatz für die wasserrechtliche Abgrenzung von Regenwettter und Trockenwetter festgelegt: Bei einer Leitfähigkeit im Klärwerksablauf unterhalb von 100 mS/m ist sicher von Regenwettereinfluß auf den Zulauf der Pilotanlage auszugehen. Der Übergang zu „reiner Trockenwetterqualität" ist natürlich fließend.

4.2.4.2 Zulaufbedingungen des Klärwerks, Details Messreihe

Als Teil der Untersuchungen zur Großtechnik in 2017-2018 wurden auch vom Zulauf des Klärwerkes Rodenkirchen mengenproportionale 24h-Mischproben gezogen. In den Standardparametern lag der Median in dem Screening von 2012 (Abschlußbericht Phase 1) für die Leitfähigkeit, AFS, CSB_{ges} und TOC um etwa 10 % höher, die Zulaufbedingungen 2017-2018 liegen im Vergleich zu 2012 etwas günstiger. Dies mag durch einen höheren Regenwetteranteil im Beprobungsvolumen bedingt sein. Bei den Steuungsmaßen der Standardparameter liegen Median und Mittelwert jeweils kaum auseinander. Bis auf den P_{ges} streut das Verhältnis Maximalwerte zum Median relativ gering im Bereich 1,1 bis 2,5. Dies ist vergleichbar zum Screening 2012 (Bild15 im Abschlussbericht der Phase 1).

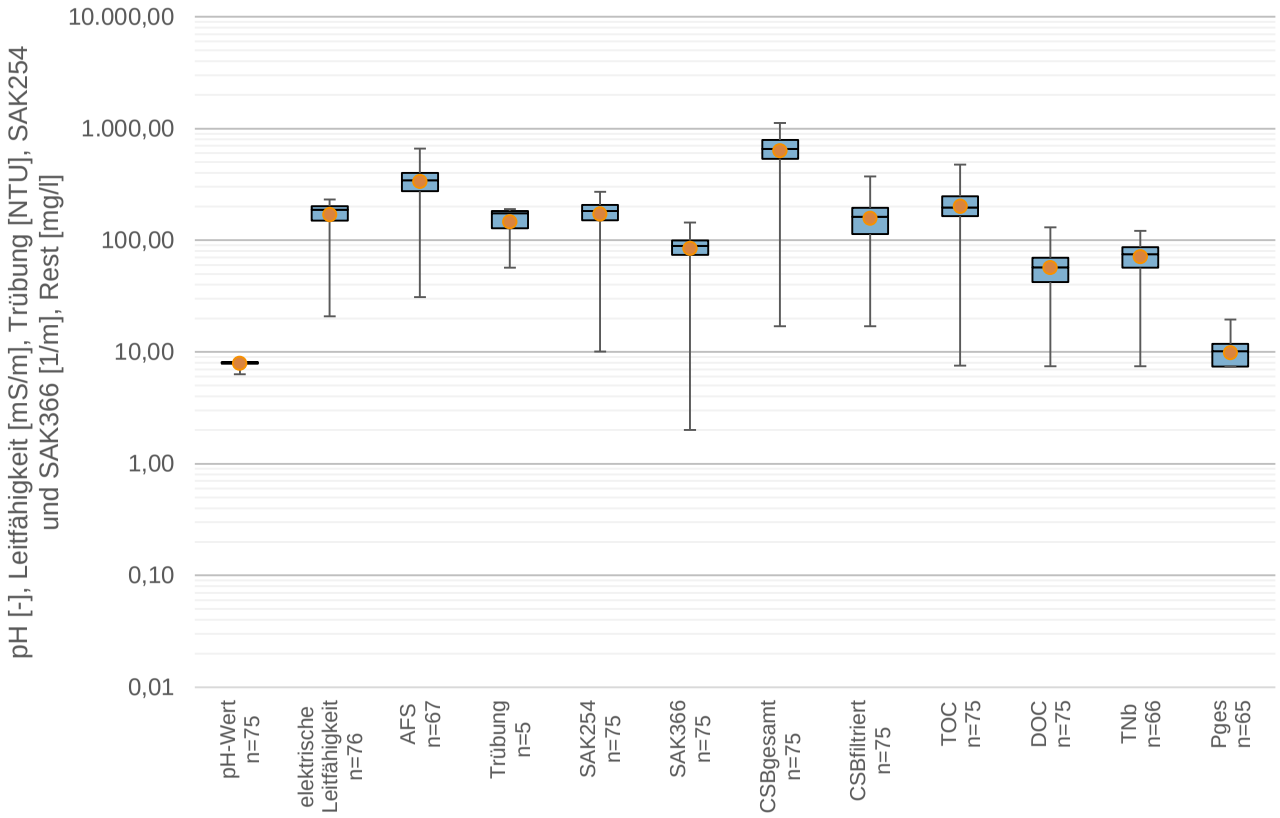


Bild 87: Standardparameter im Zulauf der Kläranlage Köln Rodenkirchen

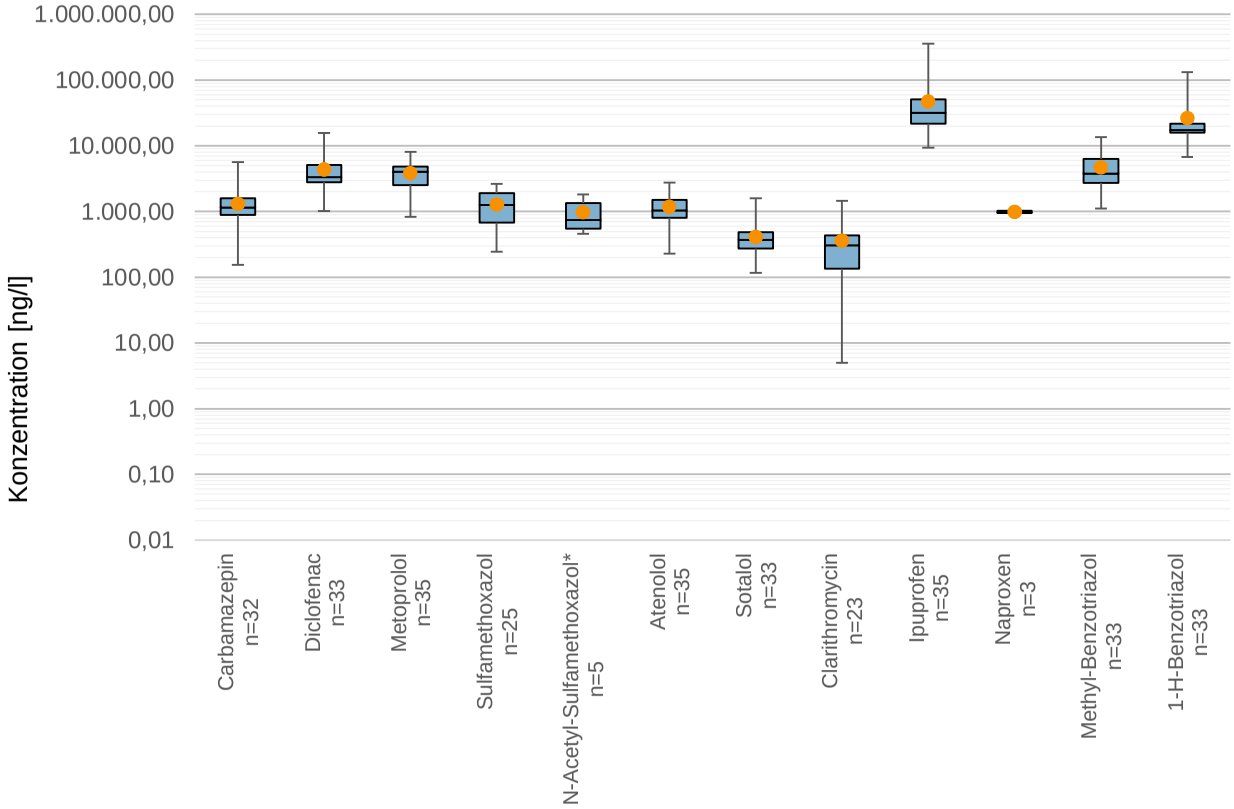


Bild 88: Spurenstoffe im Zulauf der Kläranlage [ng/l]

Tabelle 43: Analysierte Standardparameter und Spurenstoffe im Zulauf der KA Rodenkirchen

	Einheit	Mittel	Median	Max	Min	n	Standard-abweichung	BG
pH-Wert	-	8,0	8,0	8,4	6,3	75	0,3	n.a.
Elektrische Leitfähigkeit	mS/m	170,5	187,6	231,0	20,9	76	47,9	n.a.
AFS	mg/l	337,9	344,0	658,0	31,0	67	125,5	n.a.
Trübung	NTU	146,5	174,6	189,8	57,0	5	55,6	n.a.
SAK_{254}	1/m	173,0	183,1	270,6	10,1	75	54,6	n.a.
SAK_{366}	1/m	84,7	88,7	144,7	2,0	75	29,0	n.a.
CSB_{Gesamt}	mg/l	634,7	655,0	1.120,0	16,9	75	237,0	n.a.
$CSB_{Filtriert}$	mg/l	157,8	162,0	374,0	16,9	75	67,9	n.a.
TOC	mg/l	202,5	196,0	476,0	7,6	75	84,4	n.a.
DOC	mg/l	57,0	57,4	131,0	7,5	75	25,0	n.a.
TN_b	mg/l	71,7	74,9	121,0	7,5	66	26,9	n.a.
P_{ges}	mg/l	9,9	10,4	19,8	0,1	66	3,6	n.a.
Carbamazepin	ng/l	1.322,7	1145,0	5.640,0	154,0	32	958,0	10
Diclofenac	ng/l	4.410,0	3.360,0	15.700,0	1.020,0	33	2.991,7	10
Metoprolol	ng/l	3.891,6	4.060,0	8.080,0	831,0	35	1.776,9	10
Sulfamethoxazol	ng/l	1.287,4	1.250,0	2.640,0	245,0	25	692,0	50
N-Acetyl-Sulfamethoxazol	ng/l	980,6	743,0	1.810,0	462,0	5	576,5	10
Atenolol	ng/l	1.178,6	1.040,0	2.780,0	228,0	35	577,7	10
Sotalol	ng/l	412,2	367,0	1.590,0	117,0	33	264,5	10
Clarithromycin	ng/l	365,0	304,0	1.450,0	5,0	23	365,4	50
Ipuprofen	ng/l	47.516,6	31.800,0	362.000,0	9.380,0	35	5.9021,1	10
Naproxen	ng/l	991,3	9.67,0	1.080,0	927,0	3	79,3	10
Methyl-Benzotriazol	ng/l	4.689,7	3.800,0	13.600,0	1.110,0	33	2.825,9	10
1-H-Benzotriazol	ng/l	26.487,9	17.400,0	133.000,0	6.760,0	33	26.177,3	10

4.2.4.3 Wirkungsgrad des Klärwerks

Spurenstoffe werden durch Kläranlagen je nach ihrer Beschaffenheit unterschiedlich gut eliminiert. Im Rahmen der großtechnischen Untersuchungen konnte für N-Acetyl-Sulfamethoxazol (100 %) und Ibuprofen (98,8 %) eine sehr gute biologische Elimination ermittelt werden. Carbamazepin (10,2 %) und Diclofenac (18,8 %) wurden hingegen schlecht in der biologischen Stufe eliminiert (s. **Bild 89**). Einfluss auf die Spurenstoffelimination kann neben der Temperatur, der Verweilzeit in der Kläranlage auch die Abwasserzusammensetzung haben. Bei Trockenwetter können zum Teil gemittelte Eliminationen von bis zu 80 % in der biologischen Stufe verzeichnet werden. Im Regenwetterfall kann der Wirkungsgrad im negativen Bereich liegen (s. **Bild 90**). Insgesamt konnten für die 12 untersuchten Spurenstoffe im Mittel Eliminationen von 45,6 % in der biologischen Stufe ermittelt werden. In der Literatur werden Eliminationsraten von 6 – 47 % (Bu, et al., 2013) bzw. 47 – 50 % (Abegglen, et al., 2009) angegeben. Die mittlere Elimination steht jedoch, wie bereits eingangs erwähnt, in starker Abhängigkeit der betrachteten Spurenstoffe (s. auch **Kapitel 6.1**).

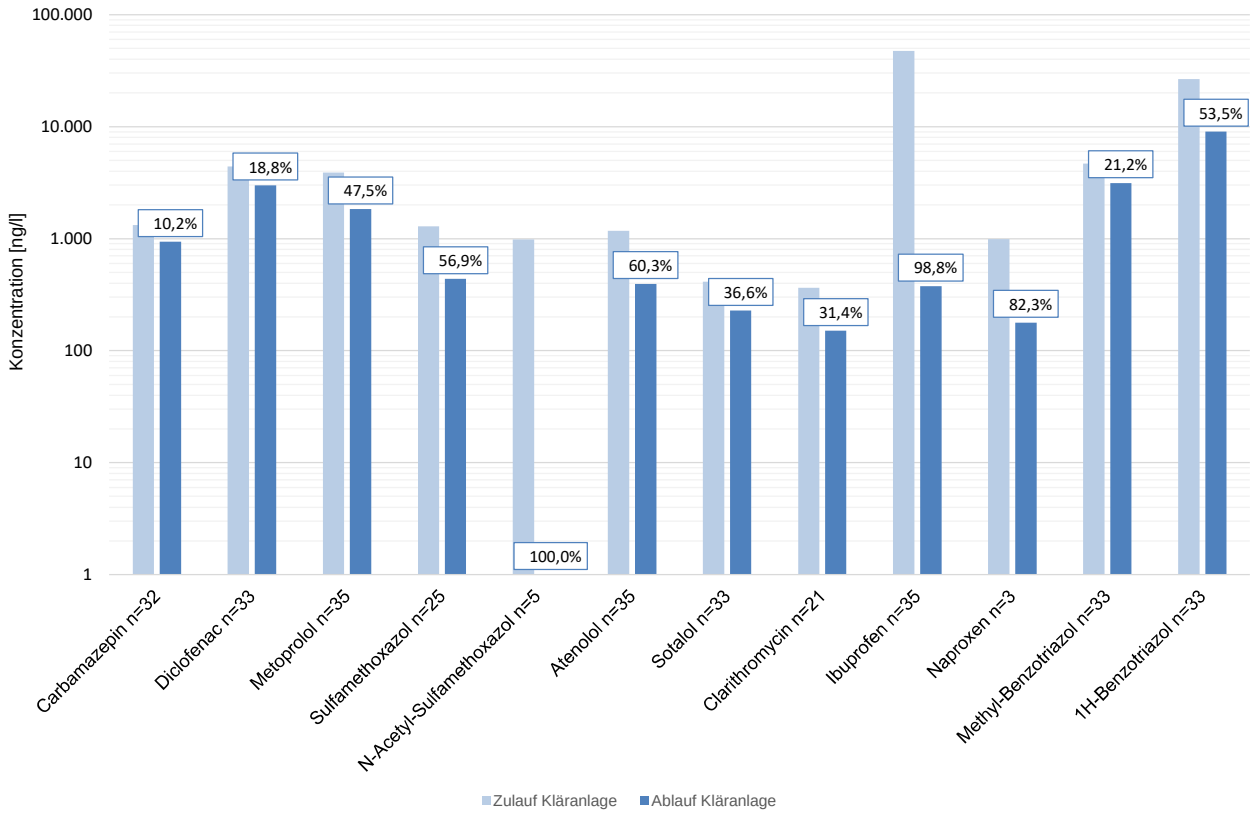


Bild 89: Spurenstoffelimination in der biologischen Stufe (Mittelwerte)

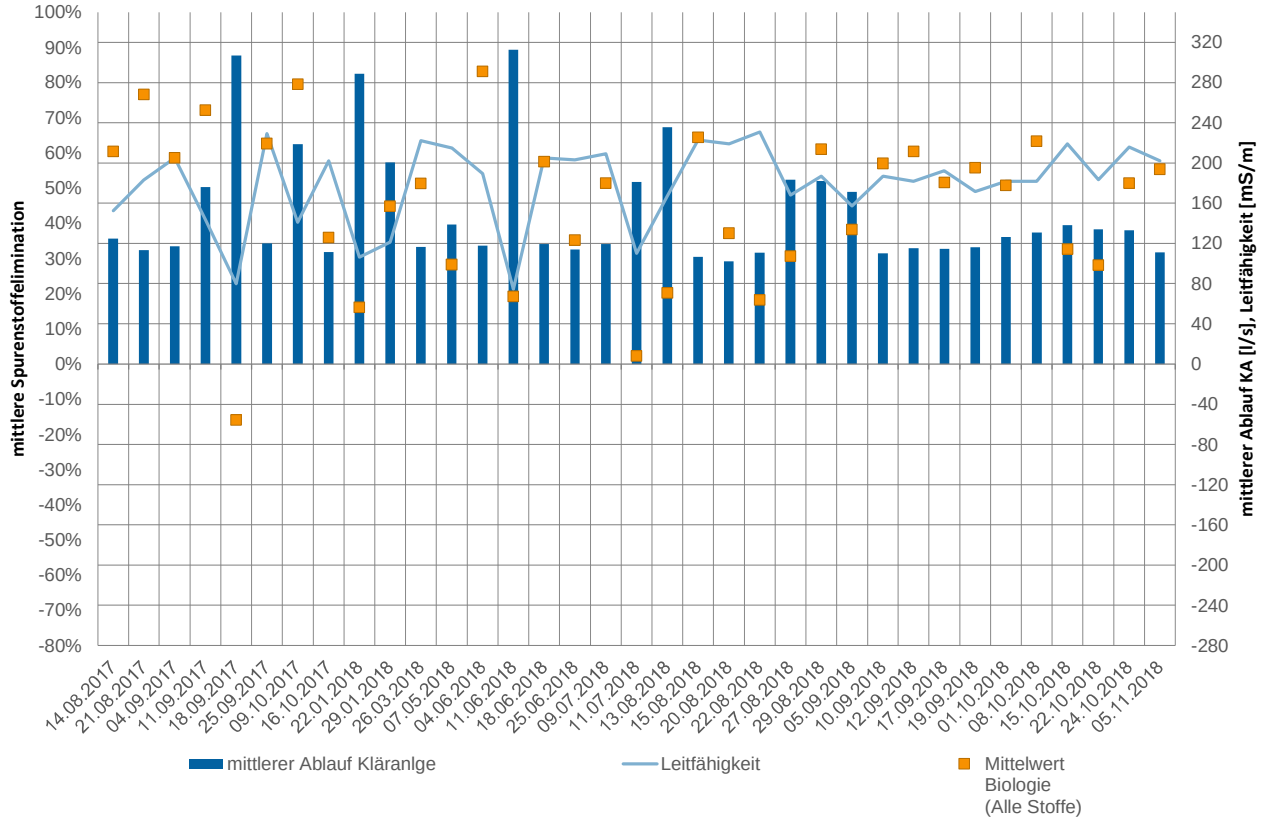


Bild 90: Spurenstoffelimination in der biologischen Stufe in Abhängigkeit der Abwasserzusammensetzung

4.2.4.4 Zulaufbedingungen der Pilotanlage, Details Messreihe

Nachstehend können die Standardparameter und die Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf zur Versuchsanlage als Box-Plot-Diagramme und in tabellarischer Form entnommen werden. Für N-Acetyl-Sulfamethoxazol wurden bei keiner Analyse Werte größer der Bestimmungsgrenze von 10 ng/l festgestellt, so dass im Weiteren keine Auswertung für die Elimination von N-Acetyl-Sulfamethoxazol stattfindet. Die Konzentrationen von Bisphenol A, Octylphenol und Nonylphenol lagen im Zulauf zur Versuchsanlage ebenfalls unterhalb der Bestimmungsgrenze, weshalb die Untersuchungen ab dem 09.07.2018 eingestellt wurden. Diese Spurenstoffe sind ebenfalls nicht Bestandteil der weiteren Auswertung.

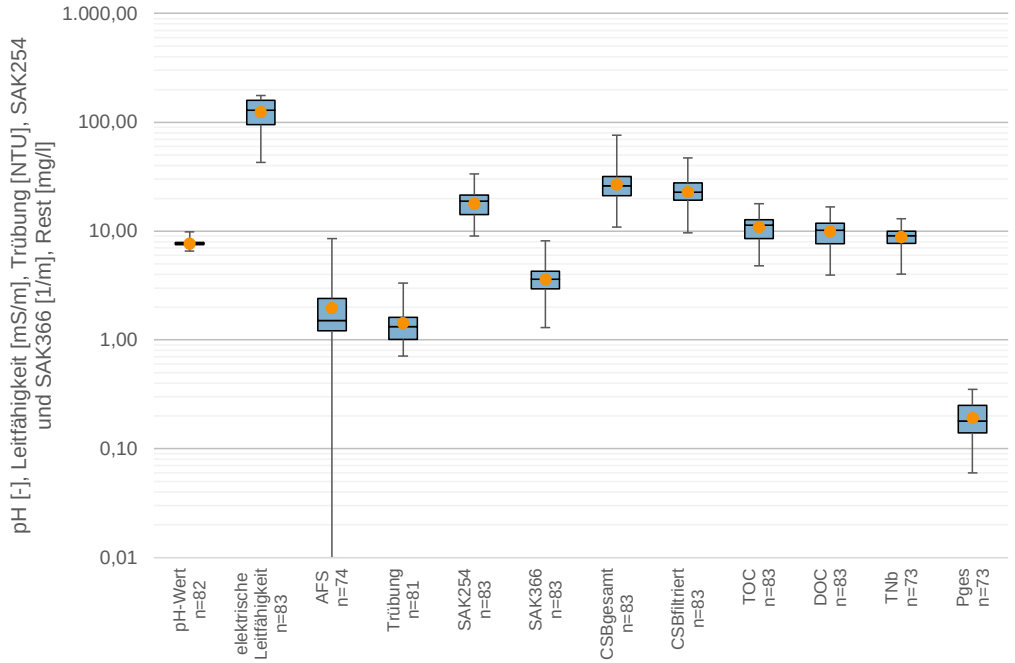
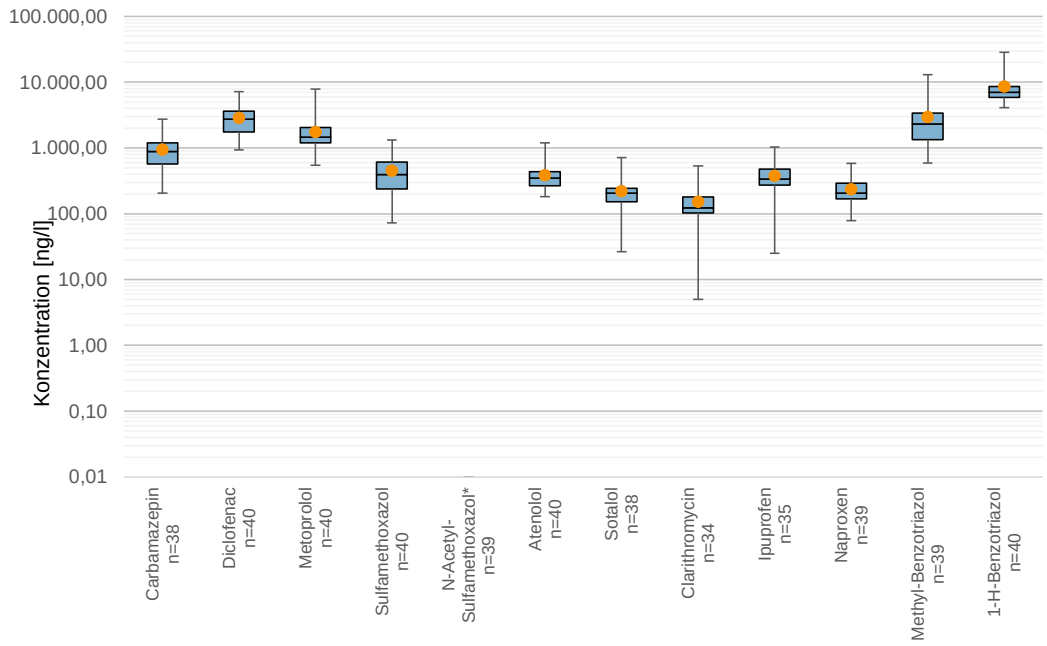


Bild 91: Standardparameter im Zulauf der Versuchsanlage auf der Kläranlage Köln-Rodenkirchen



* N-Acetyl-Sulfamethoxazol konnte im Zulauf der Versuchsanlage nicht nachgewiesen werden

Bild 92: Spurenstoffe im Zulauf der Versuchsanlage auf der Kläranlage Köln-Rodenkirchen

Tabelle 44: Analysierte Spurenstoffe im Zulauf der großtechnischen Versuchsanlage

	Einheit	Mittel	Median	Max	Min	n	Standard-abweichung	BG
pH-Wert	-	7,7	7,7	9,8	6,6	82,0	0,4	n.a.
Elektrische Leitfähigkeit	mS/m	124,4	129,5	176,5	42,7	83,0	37,5	n.a.
AFS	mg/l	2,0	1,5	8,5	0,0	74,0	1,3	n.a.
Trübung	NTU	1,4	1,3	3,3	0,7	81,0	0,6	n.a.
SAK_{254}	1/m	17,9	18,9	33,5	9,0	83,0	4,9	n.a.
SAK_{366}	1/m	3,6	3,6	8,1	1,3	83,0	1,1	n.a.
CSB_{Gesamt}	mg/l	26,9	26,0	76,2	10,9	0,0	9,0	n.a.
$CSB_{Filtriert}$	mg/l	23,0	22,7	47,0	9,6	83,0	7,0	n.a.
TOC	mg/l	10,9	11,3	17,9	4,8	83,0	3,1	n.a.
DOC	mg/l	9,9	10,2	16,7	4,0	83,0	2,9	n.a.
TN_b	mg/l	8,9	9,0	13,0	4,0	73,0	1,8	n.a.
P_{ges}	mg/l	0,2	0,2	0,4	0,1	73,0	0,1	n.a.
Carbamazepin	ng/l	949,2	888,0	2.720,0	208,0	38,0	557,9	10,0
Diclofenac	ng/l	2.873,1	2.760,0	7.210,0	934,0	40,0	1.434,4	10,0
Metoprolol	ng/l	1.756,7	1.470,0	7.910,0	544,0	40,0	1.210,7	10,0
Sulfamethoxazol	ng/l	455,9	398,0	1.330,0	73,4	40,0	282,4	50,0
N-Acetyl-Sulfamethoxazol	ng/l	0,0	0,0	0,0	0,0	39,0	0,0	10,0
Atenolol	ng/l	386,1	349,0	1.200,0	183,0	40,0	194,3	10,0
Sotalol	ng/l	223,1	204,5	722,0	26,4	38,0	123,6	10,0
Clarithromycin	ng/l	153,3	123,5	536,0	5,0	34,0	106,1	50,0
Ipuprofen	ng/l	379,3	337,5	1.040,0	25,0	40,0	190,9	10,0
Naproxen	ng/l	238,7	207,0	580,0	78,6	39,0	118,9	10,0
Methyl-Benzotriazol	ng/l	2.961,5	2.310,0	13.100,0	592,0	39,0	2.531,1	10,0
1-H-Benzotriazol	ng/l	8.657,3	7.015,0	28.600,0	4.090,0	40,0	4.864,7	10,0

4.2.5 Großtechnische Untersuchungen: Ozonung

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Untersuchungen vorgestellt, die an der großtechnischen Ozonung durchgeführt wurden. Die Auswertung bezieht sich dabei auf zwei unterschiedliche Datensätze. Zum einen werden die Betriebsdaten ausgewertet, die als 15-Minuten-Onlinewerte vorliegen, um die Steuer- und Regelstrategien und den Energieverbauch der Anlage bewerten zu können. Dieser Datensatz steht für den Zeitraum vom 04.06.2018 bis zum 09.11.2018 zur Verfügung. Für diesen Datensatz wurde in **Kapitel 4.1.4.2** bereits eine Einteilung in verschiedenen Betriebsphasen unternommen.

Außerdem werden die Versuchstage, an denen 24-h-Mischproben für die Analytik von Standardparametern und Spurenstoffen genommen wurden, intensiv betrachtet und die Leistungsfähigkeit der Ozonanlage und der biologischen Nachbehandlung in Bezug auf die Spurenstoffelimination hin bewertet. Insgesamt haben im o.g. Zeitraum 26 Probenahmetage für die Spurenstoffanalytik stattgefunden, an fünf weiteren Tagen wurden Standardparameter bestimmt (vgl. **Kapitel 4.1.4.2**).

4.2.5.1 Reaktordesign Ozonung

Reaktordesign Ozonung – Tracer-Versuch

Dier Tracer-Versuche wurden analog zu den Lastfällen der Strömungssimulation mit einer Begasung in den Gegenstrom-Kompartimenten 1 und 3 durchgeführt.

Formell war die Anwendung der Methode nicht befriedigend: Start und Ende der Verweilzeitkurve liegen unterhalb der Nulllinie und die Wiederfindungsrate für die eingesetzte Salzmenge weicht deutlich von 1 ab. Im als wesentlich eingeschätzten Teilergebnis - dem Verlauf der Verweilzeitdichte - deckt sich der Tracer-Versuch vom 22. Februar 2017 aber mit der Strömungssimulation für die Lastfälle „Niedriglast NL" und „Hochlast HL" – insbesondere bei hoher Last (**Bild 93**).

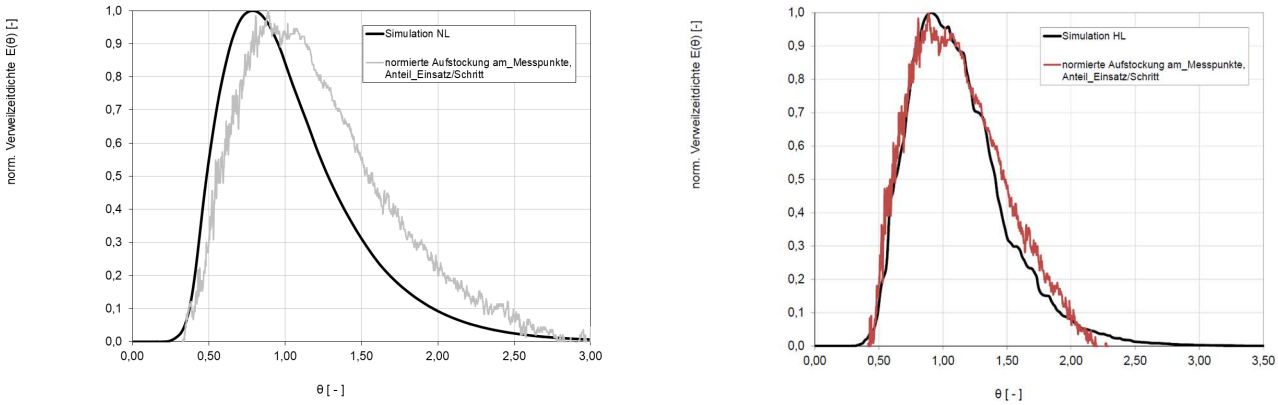


Bild 93: Überprüfung der baulichen Ausführung im Tracer-Versuch, CFD Lastfälle NL und HL

Die in der Strömungssimulation geweckte Erwartung für eine „gute Propfenströmung" wurden im ausgeführten Bauwerk Realität. Der gleichermaßen steile Anstieg der Verweilzeitdichte weist darauf hin, dass für die „Hochlast HL" ein Kurzschluss vom Zulauf in den Ablauf, welcher ansonsten den Wirkungsgrad der Ozonung begrenzen würde, in der Bauausführung vermieden wurde. Der in der „Hochlast HL" etwas flachere Abstieg der Verweilzeitdichte kann als Optimierungspotential für Totzonen interpretiert werden. Als Ergebnis der Tracer-Versuches wurde sowohl die provisorische Abdichtung der Trennwände zwischen den Begasungskompartimenten als auch die Höheneinstellung der Diffusoren unverändert beibehalten.

Reaktordesign Ozonung –Überwachung im Betrieb

a) Ansprechverhalten

Nach dem Ende des Versuchsprogrammes für AdOx Köln Ende 2018 wurde die Pilotanlage weiter betrieben. Ab 2019-07-15 erfolgte die Begasung im Kompartiment-2 mit Abwasser im Aufstrom, Abwasser und Gas also im Gleichstrom. Seit 2019-08-01 war die Ozonung zu- und ablaufseitig mit Sensoren für $SAK_{254korr}$ ausgerüstet (Trübungskorrektur bei 550 nm), welche nicht zum Driften neigen.

Bis zum Versagen der letzten Rohwasserpumpe aus den 90er Jahren wurde die Ozonung bis 2019-09-11mit einer Regelung für den Wirkungsgrad von $SAK_{254korr}$ gefahren, welche betrieblich als tauglich eingeschätzt wird. Im Anhang geht dies aus den letzten beiden Spalten der Tabellen (**Tabelle 79** und **Tabelle 80**) hervor, bei denen die SAK-Werte nicht grau hinterlegt sind.

Im **Bild 94** wird das Ansprechverhalten für Ozon im Abgas bei dem Ab-und Anfahren im Zuge einer Spülung für den nachgeschalteten Filter 1 wiedergegeben. Die Ausgasung setzt bei Abschaltung des Produktgases ein und erfolgt innerhalb von 100 Sekunden. Bei 7,4 m Wassersäule entsprechen 0,07 m/s einer Blasengröße von etwa 0,6 mm (Wagner, 1997), dort Fig. 3 Seite 6.7.

Nach dem Abschalten erfolgt die erste Detektion für eine Ozonkonzentration im Abgas noch während der Spülung von Filter 1, sie ist bei abwesendem Gasdurchsatz als Fracht unbedeutend.

Beim Anfahren spricht Ozon im Abgas etwa 5 Minuten nach Beginn der Ozonproduktion an. Für das im Gleichstrom begaste Kompartiment-2 liegt die Verzögerung im Ansprechverhalten von Ozon im Abgas im Bereich der hydraulischen Verweilzeit. Der bei einem „Gaslift" zu erwartende Peak für Ozon im Abgas bei Zuschaltung der Ozonkonzentration tritt nicht auf.

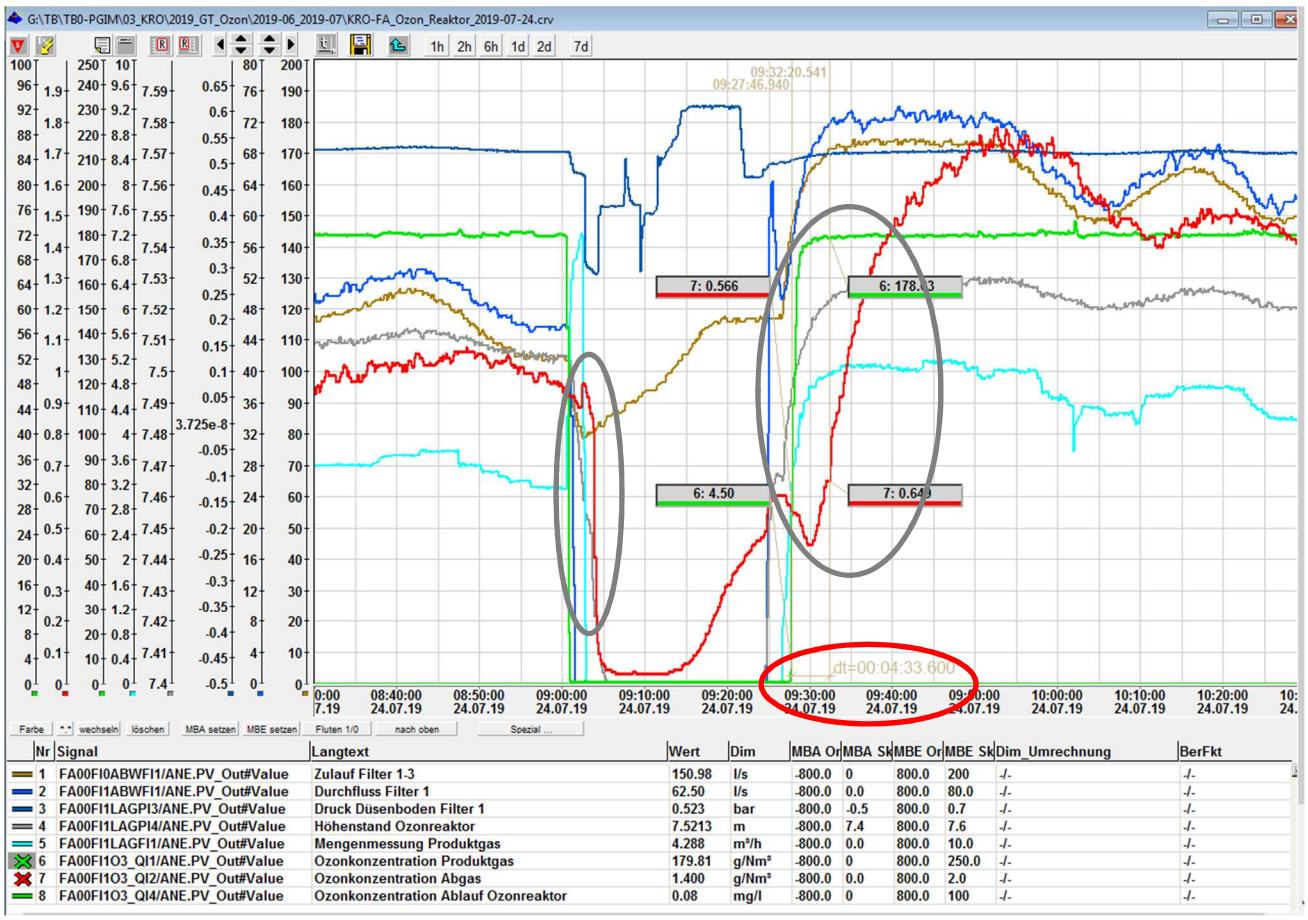


Bild 94: Ansprechverhalten für Ozon im Abgas bei Begasung im Gleichstrom

b) Ozonverlust im Abgase

Bei Begasung im Gegenstrom über 11 Tage (von 2019-07-04_13:00 bis 2019-07-14_23:30) betrug der Abgasverlust 5,2% der eingetragenen Ozonfracht.

Bei Begasung im Gleichstrom über 24 Tage (von 2019-08-19_09:15 bis 2019-09-11_21:45) lag der Abgasverlust für die eingetragenen Ozonfracht mit 5,7% etwa 10% höher.

Als **Resümmee aus a) und b)** wird die Begasung „auch im Gleichstrom" für die geometrischen Verhältnisse der Pilotanlage „AdOx Köln" in Rodenkirchen als prinzipiell geeignet angesehen, somit auch für die BIOFOR-Anlagen derselben Größenordnung in Köln-Langel und Köln-Wahn. Mit der Hinzunahme des Gleichstromkompartimentes kann die Begasung mit Ozon auf 3 Kompartimente verteilt werden. Ob dies mit Vorteilen durch eine bessere Ozonausbeute und eine geringerer Bromatbildung verbunden ist, wurde im Projekt nicht untersucht.

Auch bei Begasung im Gleichstrom scheint eine Art Propfenströmung vorzuliegen. Im Projekt wurde für diese Betriebsart weder eine Strömungssimulation vorgenommen noch ein Tracerversuch durchgeführt. Daher sind auch die ursächlichen Anteile an der vorteilhaften Verweilzeitverteilung nicht bekannt: Ob es eher Randeffekte der engen Kammerung mit einer „Länge" der Schmalseite von 80 cm sind oder eher die hohe Belegungsdichte von vier Diffusoren/m2.

<u>Reaktordesign Ozonung - Skalierung für das GKW Stammheim</u>

„H") Die Höhe des Wasserspiegels für den realisierten Ozonreaktor in Rodenkirchen und die Planung in Stammheim ist vergleichbar, braucht nicht skaliert zu werden.

Die sechs in Stammheim vorgesehenen, 2-straßigen Ozonreaktoren haben für jedes begaste Kompartiment

„B") eine doppelte Breite (quer zur Durchströmung von Zulauf bis Ablauf)

„L") und die dreifache „Länge"(Schmalseite, längs der Durchströmung von Zulauf bis Ablauf),

„A") also etwa die sechsfache Grundfläche pro Reaktor, wie in Rodenkirchen.

Wenn die beiden Trennwände zwischen den Kompartimenten eins und drei gezogen werden, weist der Ozonreaktor in Rodenkirchen die „Länge" (Schmalseite) auf, wie sie für ein Kompartiment in Stammheim vorgesehen ist.

Die Untersuchungen zur Skalierung der Reaktorgeometrie sind nach Abschluß der Spurenstoffuntersuchungen der Projektes AdOx durchzuführen:

a) Durch Strömungssimulation CFD ist die Verweilzeitverteilung zu berechnen und
b) im Tracerversuch zu überprüfen.
c) Ausnutzung des Querschnittes B*L

Für Aachen-Soers wurde ein vertikales Labyrinth verworfen, da die Strömungssimulation eine Ungleichverteilung der vertikalen Strömung durch Anschmiegung an die ablaufseitige Trennnwand auswies (Rolfs, 2017). Ob dies nicht auch für die Planung von Stammheim bei den günstigen Verhältnisse für Wasserspiegel/"Länge" (Schmalseite) von 3:1 zu erwarten ist, sollte über eine Strömungssimulation geklärt werden. Ggf. sind Optimierungen durch strömungslenkende Einbauten durchzuführen (Heathcote, et al., 1993).

Der positive Effekt der hohen Diffusor-Belegungsdichte sollte für Stammheim übernommen werden. Stammheim weist bereits bei Trockenwetter eine hohe Spreizung der Wassermenge im Tagesgang auf, so dass auch für die Gasmenge der Ozonung eine hohe Spreizung einzustellen sein wird. Um auch bei geringen Gasdurchsätzen noch im Arbeitsbereich der Diffusoren zu liegen, sollte die Diffusorzahl nicht durch eine Ausdünnung der Belegungsdichte angepasst werden, sondern durch eine automatisierte Zu- und Abschaltung von Diffusor-gittern.

Die Blasen der Ozonbegasung werden sich bei Alterung der Diffusoren vergrößern, und die Effektivität der Ozonung vermindern. Der Wartungsbedarf für die Diffusoren sollte für jedes Diffusorengitter durch eine Kontrolle

der Ausgasungszeit überwacht weden. Für Stammheim sind 6 Ozonreaktoren à 2 Straßen à 3 Begasungskompartimente vorgesehen. Bei variablen Betriebszeiten für die Diffusorgitter wird die Überwachung der Ausgasungszeit mit einer einzigen Ozonmessung im Abgas dann nicht im laufenden Betrieb möglich sein, wie derzeit in Rodenkirchen. Daher sind für alle Diffusorengitter dedizierte Kontrollzyklen bei Pausierung der restlichen Ozonung vorzusehen. Die Zykluszeit kann gegenüber der derzeitigen laufenden Überwachung - zweimal die Woche bei jeder Spülung - deutlich verlängert werden.

Der Energiebedarf für die Kühlung kann durch eine Vorkühlung mit dem Ablauf aus der Nachklärung reduziert werden, ohne die Temperatur der Ozonerzeugung und damit den spezifischen Energiebedarf der Ozonerzeugung [kWh/kgO3] zu erhöhen.

4.2.5.2 Betriebsparameter

Steuerung und Regelung der großtechnischen Ozonanlage

Nachfolgend werden die volumenproportionale Steuerung und die Regelung nach dem eta SAK_{254} näher betrachtet. **Bild 95** zeigt den Mittelwert und die Standardabweichung der Ozondosis und des eta SAK_{254} in den verschiedenen Betriebsphasen. Bis einschließlich Betriebsphase 7 wurde die Ozonanlage mit der volumenproportionalen Steuerung betrieben. Dies ist daran erkennbar, dass die Standardabweichung relativ gering ist (maximal 0,44 mg O_3/l in Betriebsphase 1). Der eta SAK_{254} wurde in diesen Betriebsphasen lediglich gemessen und weist deshalb große Schwankungen auf. Dies zeigt, eine Korrelation zwischen Verschmutzung und eta SAK_{254} vorausgesetzt, dass die Ozondosierung nicht bedarfsgerecht erfolgte. Einen Zusammenhang zwischen der Ozondosis und dem eta SAK_{254} lässt sich erkennen, da der mittlere eta SAK_{254} bei höheren Ozondosen von 5,5 bzw. 7 mgO_3/l (Betriebsphasen 2, 4, 5 und 7) höher ist als in den Betriebsphasen 1, 3 und 6 mit verhältnismäßig niedrigeren Ozondosen (1,5 bzw. 3 mgO_3/l).

Ab Betriebsphase 8 wurde die Anlage mit der Regelung nach dem eta SAK_{254} betrieben; erkennbar ist dies an der abnehmenden Streuung der Werte für den eta SAK_{254} um den Mittelwert. Die verbleibende Variation der Messwerte resultiert aus einer Schwingung der Regelung. Da der eta SAK_{254} erst mit dem Ablauf SAK_{254}-Signal gebildet werden kann, ergibt sich unweigerlich eine Verzögerung in der Reaktion auf Belastungsänderungen im Zulauf der Ozonanlage. Die Ozondosis variiert dagegen stark, was darauf hindeutet, dass bedarfsgerecht mehr oder weniger Ozon dosiert wird. Der genaue Verlauf des eta SAK_{254} und der Ozondosis ist im Anhang in **Bild 195** dargestellt.

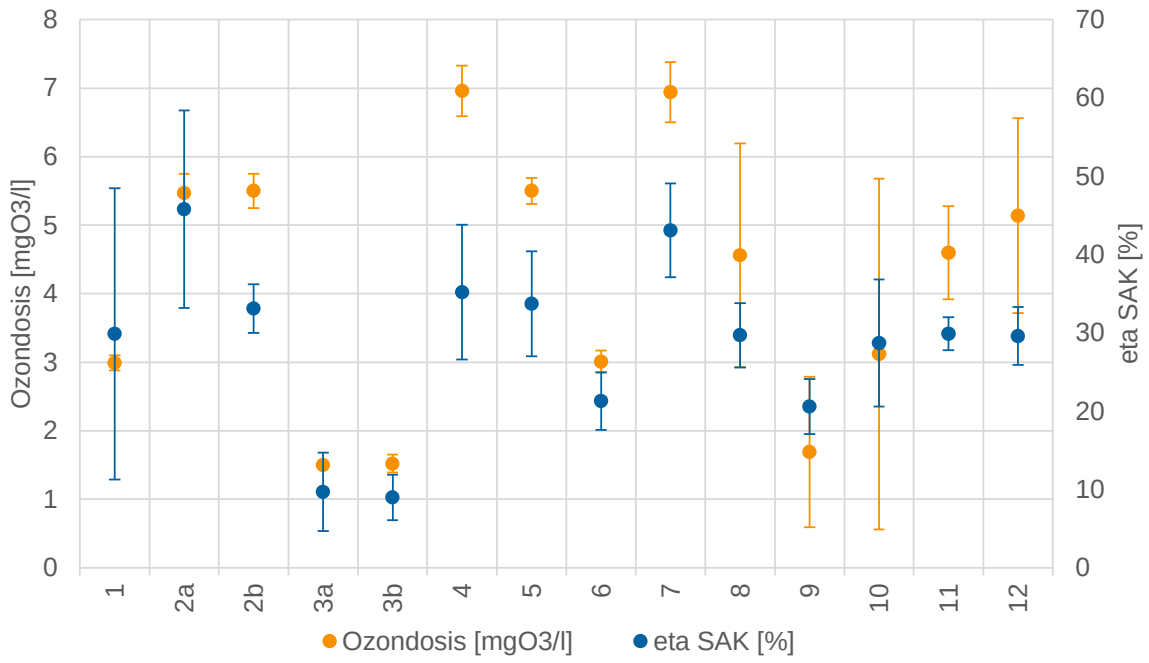


Bild 95: Mittelwert und Standardabweichung der Ozondosis und des eta SAK_{254} in den verschiedenen Betriebsphasen

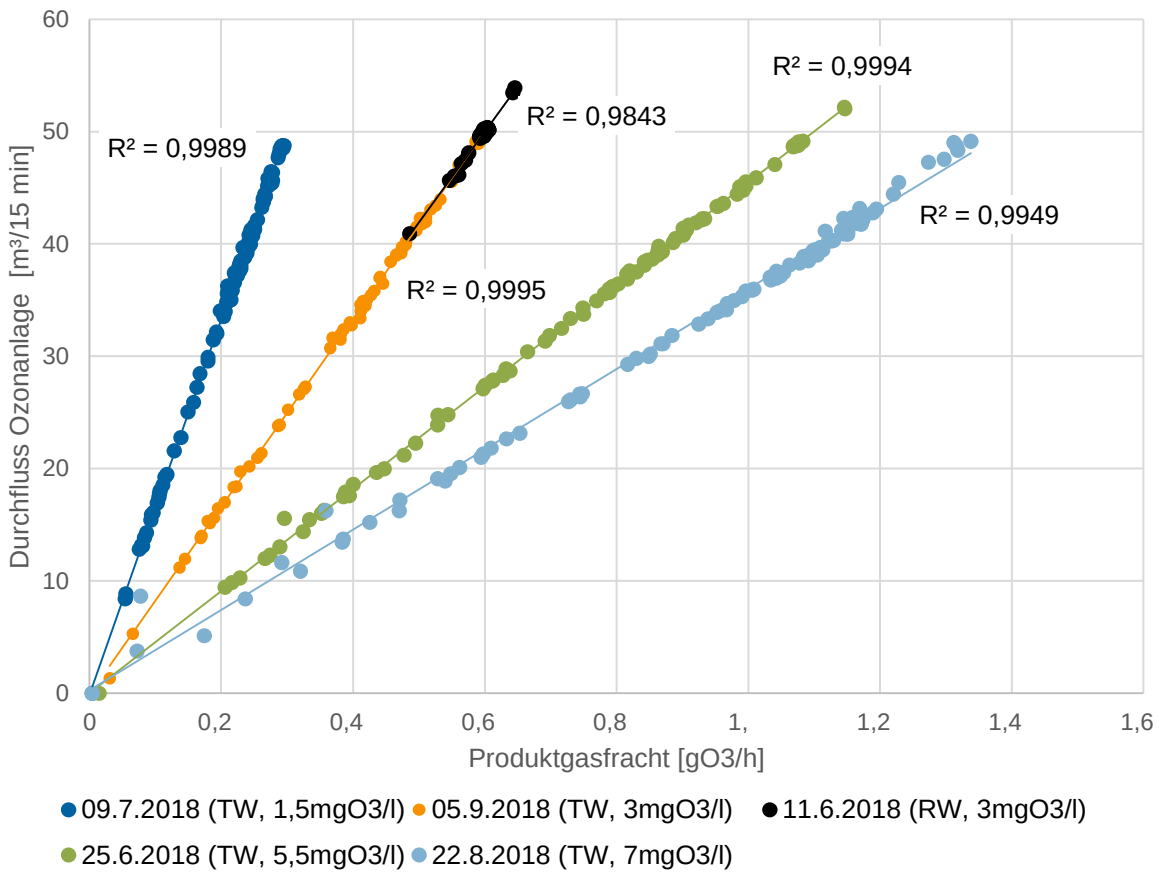


Bild 96: Korrelation zwischen Produktgasfracht und Durchfluss durch die Ozonanlage bei unterschiedlichen Ozondosen

Bild 96 zeigt die Korrelation zwischen dem Durchfluss und der zudosierten Ozongasfracht für verschiedene Versuchstage der Betriebsphasen 1 bis 8. Bei steigenden Zuflüssen steigt auch die Ozongasfracht an, bis bei

einem maximalen Durchfluss von 49,5 m³/15 min auch die maximale Ozongasfracht erreicht wird. Das Bestimmtheitsmaß der linearen Trendlinie ist für alle gezeigten Tage sehr hoch, woraus gefolgert werden kann, dass die volumenproportionale Steuerung der Anlage sehr gut funktioniert. Auch zeigt sich, dass bei höheren Ozondosen von 5,5 bzw. 7 mgO_3/l die Ozongasfracht gegenüber niedrigeren Ozondosen erhöht ist. **Bild 96** zeigt auch, dass an Trockenwettertagen der minimale Durchfluss durch die Anlage ca. 10 m³/15 min (ca. 11 l/s) beträgt und meistens ein Durchfluss um 40 m³/15 min (ca. 44 l/s) vorliegt.

Der 11.06.2018 kann als Regenwettertag mit einer mittleren Leitfähigkeit von 50 mS/m und einem mittleren Durchfluss von 49,7 m³/15 min beschrieben werden. Auch an diesem Tag funktioniert die volumen-proportionale Ozondosierung, allerdings wird durch den hohen Durchfluss dauerhaft eine große Menge Ozongas (> 0,5 gO_3/h) eingetragen. Da die Quelle der Spurenstoffe jedoch das Schmutzwasser ist, muss davon ausgegangen werden, dass an diesem Tag eine Überdosierung mit Ozon stattfand.

Eine bedarfsgerechtere Dosierung des Ozongases kann durch die Regelung nach dem eta SAK_{254} erfolgen, da dieser sowohl mit der Ozondosis als auch mit der Spurenstoffelimination korreliert (Wittmer, et al., 2013). **Bild 97** zeigt einen Ausschnitt der Betriebsdaten der großtechnischen Ozonanlage für den Zeitraum 22.09.2018 bis 02.10.2018. In diesem Zeitraum wurde die Ozonanlage mit der Regelung nach dem eta SAK_{254} bei einem Sollwert von 30 % betrieben.

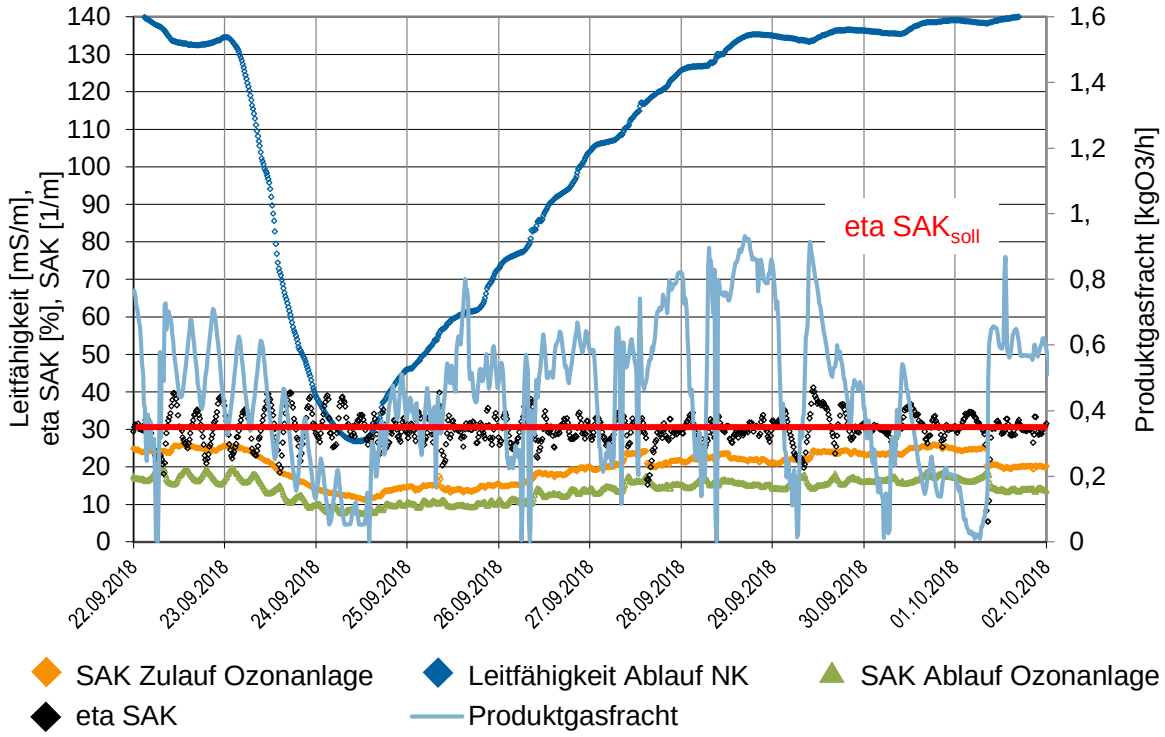


Bild 97: SAK_{254}-Messung im Zu- und Ablauf der Ozonanlage, eta SAK_{254}, Produktgasfracht und Leitfähigkeit im Zeitraum 22.09.2018 bis 06.10.2018

Am 23.09.2018 sinkt die Leitfähigkeit relativ schnell (innerhalb von 24 Stunden) von 140 mS/m auf 25 mS/m ab, was ein kräftiges Regenereignis anzeigt. Gleichzeitig verringert sich der SAK_{254} im Zu- und im Ablauf der Ozonanlage. Der eta SAK_{254} hält den Sollwert von 30 %, was zu einer Verringerung der eingetragenen Ozongasfracht führt. Dieses Verhalten unter der Regelung nach dem eta SAK_{254} zeigt, dass eine bedarfsgerechte Dosierung von Ozon stattfindet. Nach Beendigung des Regenereignisses dauert es 4,5 Tage, bis die Leitfähigkeit wieder auf die vorherige Trockenwetterkonzentration gestiegen ist. Auch der Anstieg des SAK_{254} nach dem Regenereignis findet langsamer statt als der Abfall zu Beginn des Regenereignisses.

Steuerung und Regelung der großtechnischen Ozonanlage während der Probenahmetage

Das übergeordnete Ziel der Untersuchungen an der Ozonanlage ist es, eine möglichst gute Elimination der gemessenen Spurenstoffe zu erreichen. Da die Spurenstoffelimination der Ozonanlage stark von den gewählten Versuchseinstellungen abhängt, sind in **Tabelle 45** nochmals die Versuchseinstellungen sowie die Leitfähigkeit und der mittlere Zufluss an den Probenahmetagen zusammengestellt. Insgesamt wurden an 26 Tagen 24-h-Mischproben für die Spurenstoffanalytik gewonnen. Von diesen 26 Tagen handelte es sich nur an vier Tagen um eideutige Regenwettertage mit einer Leitfähigkeit < 100 mS/m. Über die genauen Verläufe der Betriebsparameter geben **Bild 196** bis **Bild 221** (siehe Anhang) Aufschluss. Diese stellen den Zufluss, die Ozondosis, den eta SAK_{254} und die Produktgasfracht an allen Probenahmetagen dar.

Tabelle 45: Betriebsparameter an den Probenahmetagen. Mittelwerte und Standardabweichungen berechnen sich aus den 15-min-Onlinemesswerten

	PN-Tag [2018]	Sollwert [mg/l]/ [%]	Zufluss [m³/15 min]		Leitfähigkeit [mS/m]		Ozondosis [mgO3/l]			eta SAK_{254} [%]		
			MW	S	MW	s	MW	s	VK	MW	s	VK
volumenproportionale Steuerung	04.06.	3	34,77	10,64	70	10	2,96	0,33	11,3 %	37,3	3,5	9,5 %
	11.06.	3	49,8	1,36	49	9	3	0,01	0,3 %	46,7	59,2	126,9 %
	18.06.	5,5	36,29	11,28	82	11	5,5	0,05	0,9 %	56,5	2,9	5,2 %
	25.06.	5,5	34,7	12,04	150	1	5,49	0,09	1,6 %	34,4	1,2	3,5 %
	09.07.	1,5	34,83	11,4	161	1	1,5	0,02	1,4 %	8,6	7,5	86,5 %
	11.07.	1,5	40,83	10,24	145	8	1,5	0,03	1,8 %	13	1,3	9,8 %
	13.08.	1,5	36,05	15,69	155	11	1,51	0,07	4,6 %	11,2	3,8	34,3 %
	15.08.	1,5	31,47	11,35	130	5	1,54	0,22	14,4 %	5,9	0,7	12,1 %
	20.08.	7	31,06	12,57	147	3	6,93	0,37	5,3 %	40,2	2,1	5,2 %
	22.08.	7	33,06	12,22	166	3	6,9	0,59	8,6 %	33,5	2,5	7,4 %
	27.08.	5,5	42,23	7,52	107	4	5,5	0,02	0,4 %	42,9	2,2	5,0 %
	29.08.	5,5	35,27	13,97	136	6	5,47	0,39	7,2 %	31,3	2,3	7,5 %
	05.09.	3	37,12	12,61	147	6	3,03	0,28	9,1 %	23,9	5,7	23,8 %
	10.09.	7	33,55	14,57	140	3	6,81	0,48	7,0 %	42,4	3,5	8,3 %
	12.09.	7	33,15	11,23	158	2	6,88	0,51	7,5 %	49,9	3,4	6,8 %
eta SAK_{254} Regelung	17.09.	30	33,45	11,85	158	1	3,83	1,76	45,8 %	29,9	7	23,6 %
	19.09.	30	33,35	12,22	162	1	4,89	0,82	16,9 %	30,3	2,1	7,0 %
	26.09.	30	31,44	10,28	86	9	3,86	0,7	18,2 %	30	3,4	11,3 %
	01.10.	30	31,19	10,47	139	1	2,79	1,6	57,2 %	29,7	5,1	17,0 %
	08.10.	20	30,6	9,93	109	2	0,54	0,15	27,7 %	21	1,5	7,1 %
	10.10.	20	30,29	9,87	135	3	2,76	0,52	18,8 %	20,5	2,7	13,0 %
	15.10.	40	31,17	10,25	153	1	0,82	0,73	88,3 %	26,8	6,9	25,7 %
	22.10.	40	30,8	10,32	156	1	2,64	2,84	107,6 %	31,8	6	19,0 %
	24.10.	40	31,42	9,47	157	0	6,12	0,69	11,3 %	37,3	4,3	11,6 %
	29.10.	30	33,06	10,49	142	1	3,11	1,93	62,3 %	30,4	6,3	20,6 %
	05.11.	30	32,82	12,98	131	2	3,83	1,16	30,4 %	30	2,8	9,2 %

Regelung nach dem eta SAK_{254}

(Wittmer, et al., 2013) UND (Abegglen, et al., 2018) haben gezeigt, dass eine abwasserspezifische Korrelation zwischen dem eta SAK_{254} und der Elimination von Spurenstoffen sowie eine Korrelation zwischen der spezifischen Ozondosis und dem eta SAK_{254} besteht. Diese Eigenschaft macht man sich bei der Regelung nach dem eta SAK_{254} zunutze, um eine bedarfsgerechte Ozonzugabe zu erreichen. Der Ozonverbrauch kann dadurch gegenüber der volumenproportionalen Steuerung reduziert werden. Außerdem werden durch eine Regelung nach dem eta SAK_{254} erhöhte Ozonbedarfe infolge von erhöhten Nitrit-Werten im Zulauf der Ozonanlage automatisch berücksichtigt, da durch die schnell ablaufende Reaktion von Nitrit mit Ozon zu Nitrat (ca. $4 \times 10^5\ M^{-1}s^{-1}$; (Schaar, 2015)) automatisch weniger Ozon für die Reaktion mit organischen Stoffen zur Verfügung steht und der eta SAK_{254} daher geringer ausfällt (Abegglen, et al., 2018).

Um eine Regelung nach dem eta SAK_{254} umsetzen zu können, ist es daher notwendig, dass die o.g. Korrelationen bestehen und für den zu behandelnden Abwasserstrom nachgewiesen werden. **Bild 98** zeigt die an den Probenahmetagen ermittelte spezifische Ozondosis als 24-h-Mittelwert aufgetragen über den Mittelwert des anhand der 24-h-Mischprobe ermittelten eta SAK_{254} und die mittlere Spurenstoffelimination der in AdOx Köln gemessenen 11 Stoffe über den eta SAK_{254}. Für beide Zusammenhänge ist eine eindeutige Korrelation erkennbar, sodass eine Regelung nach dem eta SAK_{254} möglich ist.

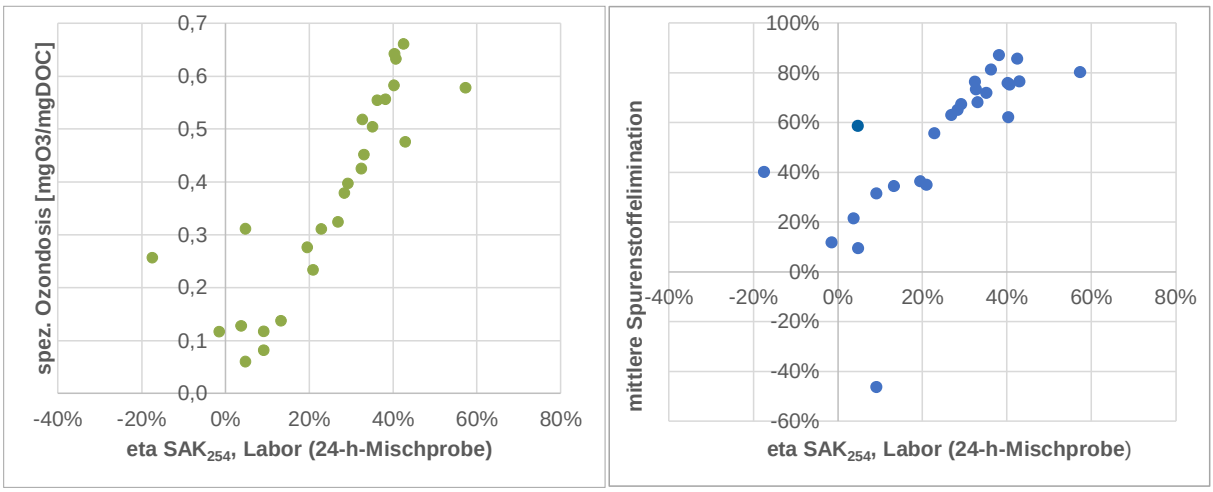


Bild 98: links: Korrelation der spezifischen Ozondosis mit dem eta SAK_{254}; rechts: Korrelation der mittleren Spurenstoffelimination (11 Stoffe) mit dem eta SAK_{254}

Bild 99 zeigt die Korrelation zwischen dem eta SAK_{254}, der aus den Labormessungen (24-h-Mischprobe) berechnet wurde und dem über 24-h gemittelten eta SAK_{254}, der Online-SAK_{254}-Messung (Mittelwert von 15-min-Werten).

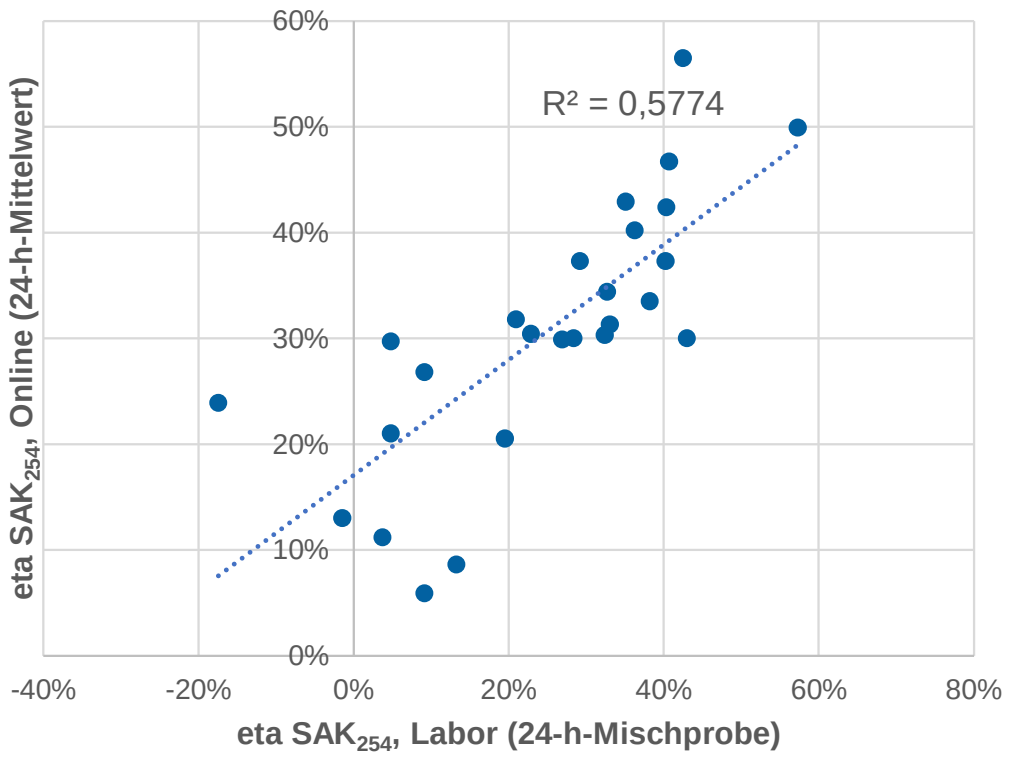


Bild 99: Eta SAK_{254} als 24-h-Mischprobe gemessen im Labor (Abszisse) und Mittelwert der Online-Messungen (Ordinate)

Auch an dieser Stelle zeigt sich, wie bereits in **Kapitel 3.3.2** dargestellt, die Korrelation zwischen der Online- und der Labormessung. Jedoch sind die Abweichungen deutlich größer als bei den Messungen anhand von Stichproben. Es zeigt sich ein rechtsschiefer Verlauf, was bedeutet, dass sich aus den Online-Messungen häufig höhere eta SAK_{254}-Werte ergeben als aus den Labor-Messungen. Dies spricht für eine Abweichung der Online-Messsonden. Rückschlüsse auf die Spurenstoffelimination werden im weiteren Verlauf des Forschungsberichts immer auf den aus den Labormessungen ermittelten eta SAK_{254} bezogen, der hier auf der Abszisse dargestellt ist. Außerdem ist geplant, die SAK_{254}-Online-Messsonden weiter zu optimieren, um zukünftig anhand von Online-Messwerten die Spurenstoffelimination abschätzen zu können.

4.2.5.3 Energie- und Betriebsmittelbedarf

Der Energie- und Betriebsmittelbedarf der Ozonung ergibt sich durch die Ozonung selber, durch die biologische Nachbehandlung im „Filter-1" sowie anteilig durch die Einbindung innerhalb der Filtration.

Die Energieverbräuche der Filtration wurden für die gesamte Verfahrensstufe ausgewertet. In der Zeit von 2018-03-20 bis 2018-11-14 („2018") hatte die Verfahrenstufe Filtration einen Energiebedarf von 46 Wh/m^3 für das im Teilstrom behandelte Abwassser.

Zur Filtration als Verfahrenstufe gelten die unter **Kapitel 4.2.6.2** getroffenen Aussagen.

Einzelner Filter 1 zur biologischen Nachbehandlung im Ablauf der Ozonung

Bei der biologischen Nachbehandlung der Ozonung im Filter 1 erwies sich die Filtration über gebrochenen Blähton über einen längeren Zeitraum als sehr gleichmäßig, ausgewiesen durch die geringsten Streuungen für den Filtrationsdruck (Variationskoeffizient VK 3,7%), die Absenkzeit (Variationskoeffizient VK 15,7%) sowie den erforderlichen Spüldruck (VK 51,7%). In „2018" waren dafür 2 Spülungen pro Woche ausreichend. Dafür war 3,5% der filtrierten Abwassermenge als Spülwasser erforderlich; 5,6% fielen als Spülabwasser an. Zwischen den Spülungen stieg der Filtrationsdruck regelmäßig an. Über die Laufzeit gemittelt, betrug der Filtrationsdruck 518 mbar. Der für eine Spülung erforderliche Druck lag im Mittel bei 576 mbar. Gemessen am Referenzfilter verliefen die Drücke auf einem sehr moderaten Niveau, allerdings etwas höher als für die Aktivkohle.
Nach Ablauf der Projektes AdOx Köln wurde die Ozonung von 2019-02-08 bis 2019-09-12 („2019") weiter betrieben. In dieser Zeit konnte der Bedarf des Filters 1 sowohl für Spülwasser wie auch Spülabwasser noch einmal halbiert werden, bei unverändeter Spülhäufigkeit. Betriebsdrücke und Absenkzeit nahmen in „2019" ähnliche Werte an wie in „2018". Die über 8 Monaten Betrieb in 2018 ausgewiesenen, guten Eigenschaften des gebrochenen Blähtons mittlerer Dichte „FILTRALITE® NC") der Körnung 1,5-2,5 mm als Filtermaterial im Aufstrom betriebenen BIOFOR-Filter haben sich in 2019 über weitere 7 Monate bestätigt.

Ozonung

Die Auswertung der Betriebsdaten für beispielhaft ausgewählte Betriebsphasen der Ozonung ist in **Tabelle 79** und **Tabelle 80** (siehe Anhang) gelistet. In den Betriebsphasen mit einer Dosis von 3-7 mg erzeugten Ozon pro Liter lag der spezifische Energiebedarf der Ozonung bei 20-23 kWh pro kg erzeugten Ozons. Davon benötigt die eigentliche Erzeugung des Ozons mit 11-14 Wh/kgO3 knapp die Hälfte. Die Betriebsphasen wurden im Sommer aufgenommen. In der warmen Jahreszeit und bei der Größe der Pilotanlage macht der Energiebedarf für Kühlung und Nebenaggregat einen erheblichen Anteil aus. Bei Heraufsetzung der Kühlmitteltemperatur von 11 auf 17 °C wurden für eine Dosis von 3,4-3,7 mgO3/l ebenfalls 22,2 kWh/kgO3 benötigt. Der Minderaufwand in der Kühlung wurde durch die ungünstigere Bedingung für die Ozonerzeugung egalisiert.

Die Ozonkonzentration im Produktgas konnten in diesen Betriebsphasen gleichmäßig eingestellt werden, so dass keine großen Unterschiede im spezifischen Sauerstoffverbrauch auftraten. Bei konstanter Dosis von 3-7 mgO3/l lag die Ozonkozentration im Produktgas im Mittel bei 170-180 gO3/Nm^3 und streute in einem engen Band (VK 10-14%). Nach dem Sondenwechsel in 2019 konnte die Regelung über den Wirkungsgrad für den trübungskorrigierten SAK_{254} stabil eingestellt werden. Bei einem eta_$SAK_{254korr}$ von 24,4-24,6% lag die Konzentration mit 161 und 171 gO3/Nm^3 etwas niedriger; die Streuung etwas höher (VK 31 und 20%).

In der Betriebsphase mit einer geringen Ozondosis von 1,5 mgO3/l wurde der Gasregelbereich der Pilotanlage unterschritten. Die Regelung setzte die Ozonkonzentration im Produktgas im Mittel auf 129 gO3/Nm^3 herab, mit entsprechend höherem Sauerstoffbedarf. Die 15-min-Werte für den spezifischen Energiebedarf erhöhten sich auf 33 kWh/kgO3.

Für die Ozonung der Spurenstoffe ist eine spezfische Dosis von 0,41 mgO3/mgDOC (**Bild 177**) erforderlich, bei 10 mgDOC/l also eine Dosis von 4,1 mgO3/l. Die Regelung für den eta_SAK_{254} wurde in der warmen Jahreszeit gefahren. Zeiten mit winterlichen Nitritgehalten wurden von den Betriebsphasen nicht abgedeckt. Zur Abschätzung wird von 0,5 mgNO2_N/l an 30 Tagen im Jahr ausgegangen, welche an diesen Tagen 1,8 mgO3/l erfordern. Im Jahresmittel sind als Nitritkorrektur 0,15 mgO3/l zusätzlich erforderlich. Diese Abschätzung ergänzt für das Jahr die Messergebnisse in **Tabelle 46** . Damit beträgt die zu erzeugende Dosis 4,25 mgO3/l. Der Energie und Betriebsmittelbedarf für diese Dosis wird aus den Betriebsphasen für 3 und 5,5 mgO3/l interpoliert.

Für die Ozonung in der Pilotanlage mit der Größenordnung von 30.000 EW ist ein Energiebedarf von 80 Wh/m³ sowie ein Sauerstoffbedarf von 4,6 kgO_2/h erforderlich. Zur Beschickung und für die biologische Nachbehandlung sind weitere 46 Wh/m³ erforderlich. In der Summe sind dies 126 Wh/m³ für das im Teilstrom behandelte Abwasser. Der spezifische Sauerstoffbedarf beträgt 27 gO_2/m³ behandeltes Abwasser. Die Kühl-last ist für einzelne Betriebsphasen in **Tabelle 80** (siehe Anhang) ausgewiesen. Bei mittlerer Ozondosis betrug sie 12,7 kW thermisch und 4,1 kW elektrisch.

Skalierung der Ozonung für Stammheim

Die Pilotanlage für die Ozonung mit der Größenordnung von 30.000 EW hat bei einer Dosis von 1,5 mgO_3/l ihren optimalen Bereich verlassen. Bei der Skalierung für Stammheim sind die Verbrauchsdaten dieser Betriebsphase nicht zu berücksichtigen. In Stammheim kann der Ablauf der Nachklärung die Kühllast der Ozonerzeugung ganz oder teilweise übernehmen. Die Aufteilung ist für den Jahresverlauf zu optimieren. Der Energiebedarf für die Restozonvernichtung kann für Stammheim ebenfalls nur anteilig skaliert werden.

Mit geschätzten Skalierungsfaktoren von 50% für die Kühlung und 10% für die Restozonvernichtung sind für eine Ozonung in Stammheim 58 Wh/m³ erforderlich. Mit 46 Wh/m³ zur Beschickung und für die biologische Nachbehandlung sind es 104 Wh/m³ für das im Teilstrom behandelte Abwasser. Der spezfische Sauerstoffbedarf beträgt 27 gO_2/m³ behandeltes Abwasser.

Bei einer biologischen Nachbehandlung durch Filtration über gebrochenen Blähton sind für das behandelte Abwassser 4% Spülwasser erforderlich und es fallen 6% Spülabwasser an.

4.2.5.4 Standardparameter

Nachfolgend werden die, im Rahmen der großtechnischen Untersuchungen zur Spurenstoffelimination mittels Ozonung erlangten, Ergebnisse zu den Standardparametern $CSB_{filtriert}$ und DOC sowie zum spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK_{254} und SAK_{366}) dargestellt. Zur Differenzierung der Wirkung zwischen Ozonanlage und biologischer Nachbehandlung sind jeweils die Konzentrationen im Zulauf zur Versuchsanlage, im Ablauf der Ozonanlage und im Ablauf der biologischen Nachbehandlung angegeben. Zur besseren Einordnung werden in den Diagrammen ebenfalls die, im Labor in der 24-h-Mischprobe ermittelten, Werte für die elektrische Leitfähigkeit und die spezifische Ozondosis angegeben. Die Untersuchungen an der großtechnischen Ozonungsstufe erfolgten im Zeitraum vom 04.06.2018 bis 05.11.2018. Im genannten Zeitraum wurden verschiedene Versuchseinstellungen untersucht, die zu spezifischen Ozondosen zwischen 0,06 und 0,66 mg O_3/mg DOC führten.

CSB

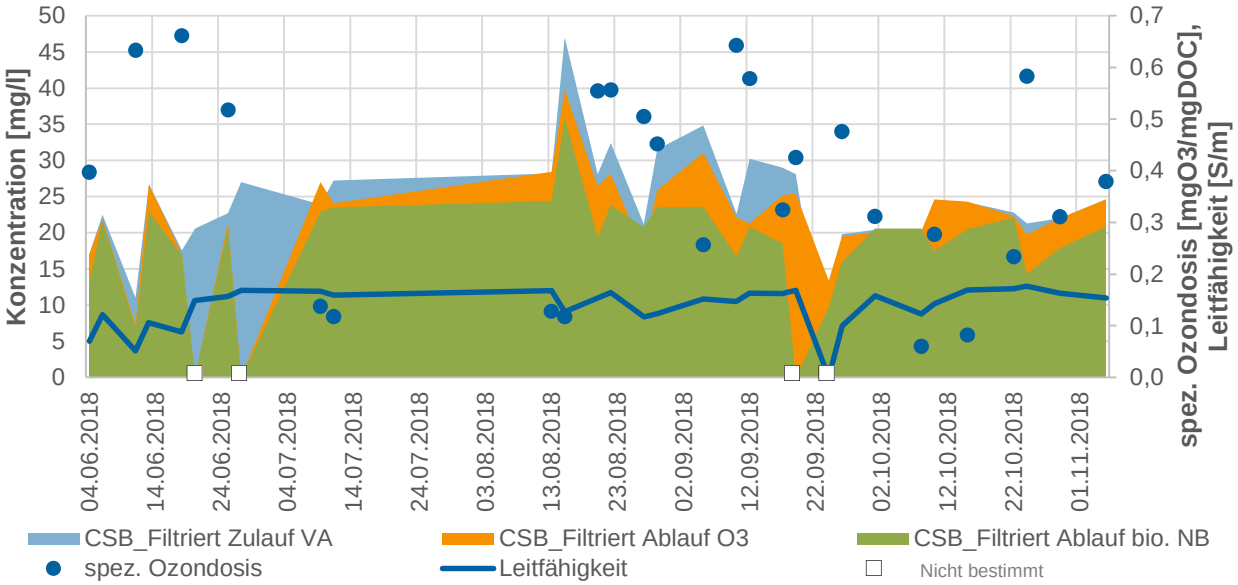


Bild 100: Konzentration des filtrierten CSB im Zulauf der Versuchsanlage (Zulauf VA), Ablauf der Ozonanlage (O_3) und Ablauf der biologischen Nachbehandlung (Ablauf bio. NB)

Die Konzentration von $CSB_{filtriert}$ im Zulauf der Versuchsanlage liegt meist zwischen 20 und 35 mg/l. An den Regenwettertagen, erkennbar am Absinken der Leitfähigkeit unter 0,1 S/m, sinkt der $CSB_{filtriert}$ auf minimal 11 mg/l (11.06.2018). Die $CSB_{filtriert}$-Konzentration im Ablauf der großtechnischen Ozonanlage ist nur wenig geringer als im Zulauf der Versuchsanlage, sodass die mittlere $CSB_{filtriert}$-Elimination in der Ozonanlage 6 % beträgt. Die CSB-Konzentration im Ablauf der biologischen Nachbehandlung ist geringer als im Ablauf der Ozonanlage. Insgesamt wird im Mittel durch die Ozonungsstufe eine Elimination des $CSB_{filtriert}$ von 18 % erzielt, sodass die Auswirkungen der Abwasserozonung auf den filtrierten CSB, wie bereits von (Lester, et al., 2013) festgestellt, eher als gering einzuschätzen sind.

DOC

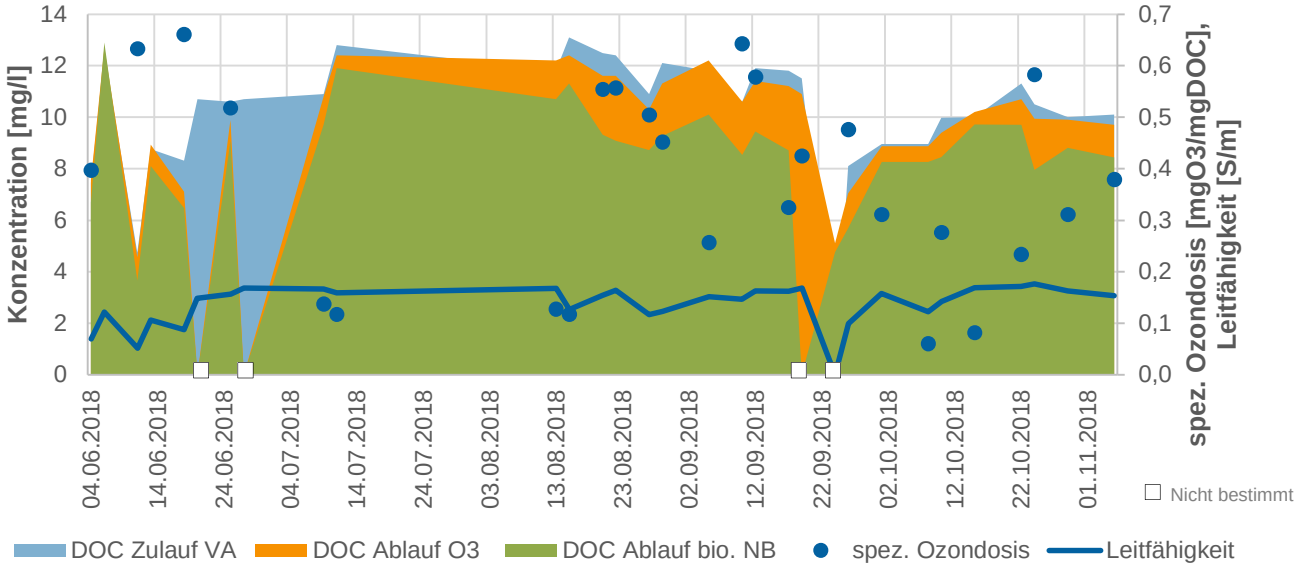


Bild 101: Konzentration von DOC im Zulauf der Versuchsanlage (Zulauf VA), Ablauf der Ozonanlage (O_3) und Ablauf der biologischen Nachbehandlung (Ablauf bio. NB)

Der DOC spielt, als maßgeblicher Parameter für die organische Hintergrundbelastung, bei der Ozonung von Abwasser eine große Rolle, da er maßgeblich für die Zehrung des Ozons verantwortlich ist (Buffle, et al., 2006) (Lee, et al., 2013) (Altmann, et al., 2014). Daher wird die Ozondosis auf den DOC bezogen und eine spezifische Ozondosis ausgewiesen, anstatt die Ozonmenge pro Volumenstrom anzugeben. Die DOC-Konzentration im Zulauf der Versuchsanlage unterliegt bei Trockenwetter nur geringen Schwankungen (zwischen 8 und 13 mg/l), wohingegen an Regenwettertagen deutlich geringere mittlere DOC-Konzentrationen gemessen werden (z.B. 4,7 mg/l am 11.06.2018). Obwohl der DOC nach (Schaar, 2015) maßgeblich für die Zehrung des Ozons verantwortlich ist, lässt sich kaum eine Verringerung des DOC im Ablauf der Ozonanlage gegenüber dem Zulauf zur Versuchsanlage feststellen (im Mittel 3 %). Wie schon beim CSB zeigt sich jedoch eine Verringerung des DOC in der biologischen Nachbehandlung, was durch verschiedene biologische Abbauvorgänge erklärbar ist. Die Mittlere Elimination im gesamten Versuchszeitraum der Ozonungsstufe beträgt 16 %.

SAK$_{254}$

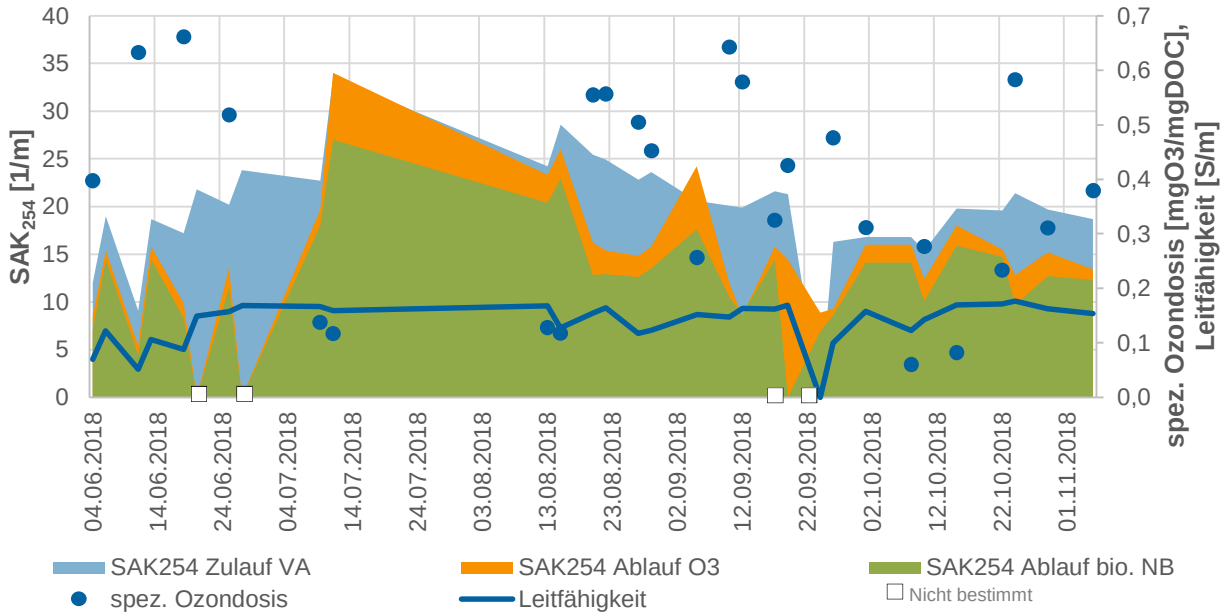


Bild 102: SAK$_{254}$ im Zulauf der Versuchsanlage (Zulauf VA), Ablauf der Ozonanlage (Ablauf O$_3$) und Ablauf der biologischen Nachbehandlung (Ablauf bio. NB)

Bild 102 zeigt, dass der SAK$_{254}$ im Zulauf der Versuchsanlage zwischen 9 und 33 1/m schwankt. Wie beim CSB$_{filtriert}$ und DOC wird der minimale Wert am 11.06.2018 erreicht (Regenwetter). Im Ablauf der großtechnischen Ozonanlage zeigen sich geringere Werte für den SAK$_{254}$ als im Zulauf und es ist eine Abhängigkeit von der Ozondosis zu erkennen. So ist im Zeitraum 09.07. bis 15.08.2018 (spez. Ozondosis < 0,15 mg O$_3$/mg DOC) kaum ein Rückgang des SAK$_{254}$ gegenüber dem Zulauf der Versuchsanlage erkennbar. Bei hohen spezifischen Ozondosen, z.B. 20.08. bis 29.08.2018, wird eine mittlere SAK$_{254}$-Reduktion von 36 % erreicht. Der über alle Versuchstage gemittelte SAK$_{254}$-Wirkungsgrad liegt für die Ozonung bei 24 %. Durch die biologische Nachbehandlung kann eine zusätzliche Elimination des SAK$_{254}$ von 11 % erreicht werden.

SAK366

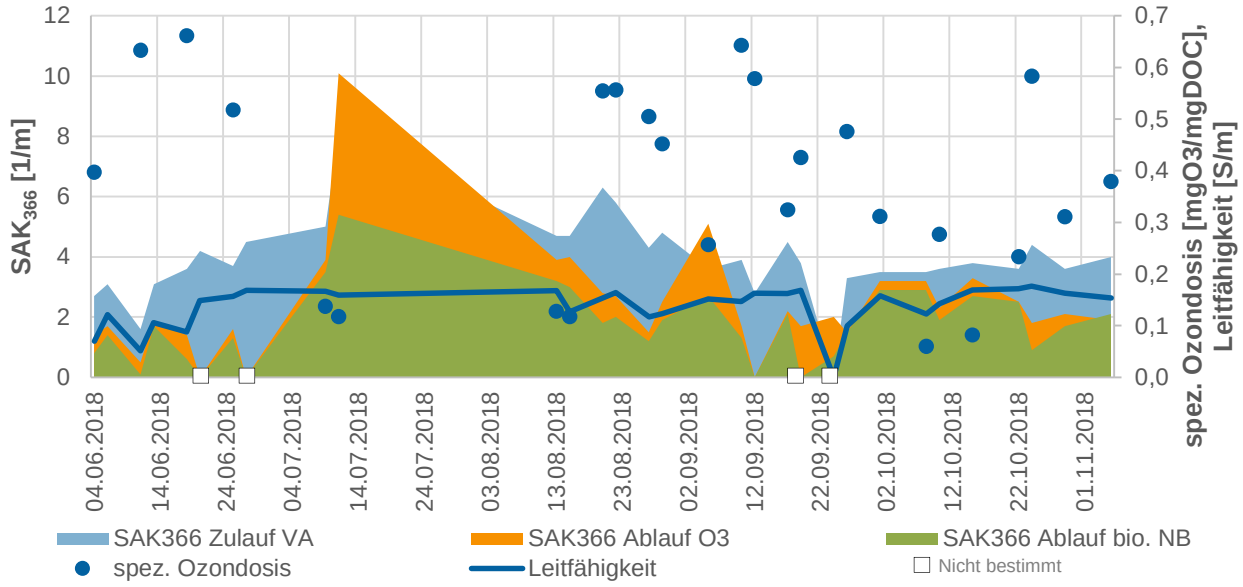


Bild 103: SAK366 im Zulauf der Versuchsanlage (Zulauf VA), Ablauf der Ozonanlage (Ablauf O3) und Ablauf der biologischen Nachbehandlung (Ablauf bio. NB)

Neben der Messung des SAK254 ist nach (Wittmer, et al., 2013) auch der SAK366 potentiell geeignet, um die Spurenstoffelimination in einer 4. Reinigungsstufe zu überwachen. Im Vergleich zu **Bild 102** fällt in **Bild 103** auf, dass die Absolutwerte im Zulauf zur Versuchsanlage beim SAK366 deutlich niedriger liegen als beim SAK254 (im Mittel 4,1 1/m zu im Mittel 20,5 1/m). Im Ablauf der Ozonanlage zeigt sich jedoch, dass der SAK366 prozentual stärker abnimmt als der SAK254, und auch bei niedrigen spez. Ozondosen z.B. am 08.10.2018 oder 15.10.2018 verringert sich die Konzentration im Ablauf. Die mittlere Elimination des SAK366 über alle Versuchstage in der Ozonanlage liegt bei 39 %, und durch die biologische Nachbehandlung werden im Mittel weitere 14 % des SAK366 eliminiert.

Neben den „klassischen", bereits vorgestellten, Abwasserparametern sind im Rahmen der Überprüfung der Verfahrenseignung und dem Betrieb der Ozonung einige spezifische Parameter relevant. Deshalb werden nachfolgend die Parameter Nitrit, welches ozonzehrend wirkt, Bromid welches zum kanzerogenen Bromat oxidiert werden kann und der Scavanger Hydrogencarbonat näher betrachtet. Eine Untersuchung dieser Parameter ist nach (Wunderlin, et al., 2015) (Wunderlin, et al., 2017) und (KomS NRW, 2016) bereits vor der Implementierung einer Abwasserozonung empfohlen. Für die Ozonanlage auf dem Klärwerk Köln-Rodenkirchen erfolgt die Abschätzung während des Versuchsbetriebs und je nach Ergebnis sind eventuelle Schritte zur Anpassung des Anlagenbetriebes zu unternehmen. Des Weiteren findet die Auswertung erster Probenahmen des Großklärwerks Stammheim und ein Abgleich mit den am Klärwerk Köln-Rodenkirchen ermittelten Werten statt.

Nitrit

Nitrit, welches als Zwischenprodukt bei der Nitrifikation entsteht, ist leicht durch Ozon oxidierbar. Für die Oxidation zu Nitrat werden 3,43 g O_3/g NO_2-N benötigt (Böhler, et al., 2013). Durch diesen zusätzlichen Ozonbedarf wird die Elimination der Spurenstoffe negativ beeinflusst, da insgesamt weniger Ozon für die Reaktion mit den Spurenstoffen zur Verfügung steht (Schaar, 2015). Im Rahmen der biologischen Abwasserreinigung kann es immer wieder zur Entstehung von Nitrit kommen (im Bereich von bis zu 0,3 - 0,5 mg/l

(Schaar, 2015)), wodurch die Ozondosis um den zusätzlichen Bedarf für die Nitrit-Oxidation korrigiert werden muss. Aufgrund dessen sind ein stabiler Kläranlagenbetrieb und die regelmäßige Überwachung der Nitrit-Konzentration im Zulauf der Ozonanlage eine Vorrausetzung für den effizienten Betrieb einer Ozonung.

Tabelle 46 zeigt die, anhand der Online-Messdaten ermittelte, mittlere Ozondosis je Probenahmetag, die daraus ermittelte DOC-spezifische Ozondosis sowie den Einfluss von Nitrit auf die spezifische Ozondosis. An insgesamt 21 der 26 dargestellten Probenahmetage wurde Nitrit im Zulauf der Versuchsanlage gemessen. Die Nitritwerte lagen dabei zwischen 0,0 und 0,11 mg/l; im Mittel ergab sich eine Nitritkonzentration im Zulauf von 0,05 mg/l. Berechnet man den Einfluss des Nitrits auf die spezifische Ozondosis, ergibt sich, dass die spezifische Ozondosis an 16 Probenahmetagen zwischen 0 und 5 % durch die Nitritoxidation verringert wird. An drei Tagen kommt es zu einer Verringerung zwischen 7 und 10 % und an zwei Tagen findet eine Verringerung um bis zu 29 % statt. Die Tage mit hohen Nitriteinflüssen sind einerseits durch hohe Nitritwerte im Zulauf zu erklären, z. B. 0,11 mg/l am 15.08.2018, andererseits auch durch sehr niedrige spezifische Ozondosen, wie z. B. am 08.10.2018. Im Mittel ergab sich im Versuchszeitraum ein Einfluss durch Nitrit auf die spezifische Ozondosis von 6 %.

Tabelle 46: Auswirkungen der Nitrit-Konzentration im Zulauf der Versuchsanlage auf die spezifische Ozondosis

Probenahmetag (0.00 bis 24.00)	Ozondosis	spez. Ozondosis	NO2-N (24h-Mischprobe)	DOC	nitritkorrigierte spez. Ozondosis	Beitrag an spez. Ozondosis
nn.mm.Jahr	[mgO3/L]	$mgO_3/mgDOC$	mg/l	mg/l	$mgO_3/mgDOC$	%
04.06.2018	2,96	0,40	-	7,45	0,40	-
11.06.2018	3,00	0,63	-	4,74	0,63	-
18.06.2018	5,50	0,66	-	8,32	0,66	-
25.06.2018	5,49	0,52	0,04	10,60	0,50	3%
09.07.2018	1,50	0,14	0,02	10,90	0,13	5%
11.07.2018	1,50	0,12	-	12,80	0,12	-
13.08.2018	1,51	0,13	0,04	11,80	0,12	8%
15.08.2018	1,54	0,12	0,11	13,10	0,09	25%
20.08.2018	6,93	0,55	0,06	12,50	0,54	3%
22.08.2018	6,90	0,56	0,05	12,40	0,54	2%
27.08.2018	5,50	0,50	0,04	10,90	0,49	2%
29.08.2018	5,47	0,45	0,04	12,10	0,44	2%
05.09.2018	3,03	0,26	0,09	11,80	0,23	10%
10.09.2018	6,81	0,64	0,06	10,60	0,62	3%
12.09.2018	6,88	0,58	0,07	11,90	0,56	3%
17.09.2018	3,83	0,32	0,04	11,80	0,31	3%
19.09.2018	4,89	0,43	0,04	11,50	0,41	2%
26.09.2018	3,86	0,48	0,03	8,11	0,46	3%
01.10.2018	2,79	0,31	0,03	8,96	0,30	3%
08.10.2018	0,54	0,06	0,05	8,96	0,04	29%
10.10.2018	2,76	0,28	0,05	9,98	0,26	7%
15.10.2018	0,82	0,08	-	10,00	0,08	-
22.10.2018	2,64	0,23	0,02	11,30	0,23	3%
24.10.2018	6,12	0,58	0,05	10,50	0,57	3%
29.10.2018	3,11	0,31	0,04	10,00	0,30	4%
05.11.2018	3,83	0,38	0,00	10,10	0,38	0%
Mittelwert	3,84	0,37	0,05	10,50	0,36	6%

Da Nitrit im Tagesverlauf stark schwanken kann (Böhler, et al., 2013) ist es sinnvoll weitere Probenahmen (Stichproben) durchzuführen, um den zusätzlichen Ozonverbrauch durch die Nitrit-Oxidation besser beziffern zu können. Dasselbe gilt für saisonale Schwankungen der Nitritkonzentration. (Böhler, et al., 2013) haben gezeigt, dass erhöhte Nitritkonzentrationen vor allem im Winter-/Frühjahr auftreten. Um diesem Effekt Rechnung zu tragen, wäre ein erneutes Nitrit-Monitoring zu einer anderen Jahreszeit sinnvoll. Sollten sich die gezeigten Nitrit Werte bestätigen, muss über die Anwendung einer nitritkompensierten Ozondosierung oder eine bedarfsgerechte Ozondosierung nach dem eta SAK_{254} nachgedacht werden.

Bromid und Bromat

Bromat kann während der Ozonung durch die Oxidation von Bromid gebildet werden. Bromat gilt als potentiell kanzerogen und wird deswegen in der Trinkwasserverordnung mit einem Grenzwert von 10 µg/l aufgeführt (EU-Richtlinie, 2015). Seitens des Ökozentrums der EAWAG wird jedoch eine Umweltqualitätsnorm von 50 µg/l vorgeschlagen, die neuen Erkenntnissen zur Toxizität und der Verdünnung im Vorfluter Rechnung trägt (Ökotoxzentrum, 2019). Eine zu hohe Bromatbildung würde das Verfahren der Ozonung zur Spurenstoffelimination ausschließen, da eine negative Beeinflussung des Vorfluters und des Menschen (falls Trinkwassergewinnung aus dem Wasser des Vorfluters stattfindet) nicht ausgeschlossen werden könnte (KomS NRW, 2018). Die Bromatbildung korreliert positiv mit der spezifischen Ozondosis. Die Höhe der vorhandenen Bromid-Konzentration ist dabei maßgeblich für das Ausmaß der Bromatbildung, aber auch der pH-Wert und die organische Abwasserzusammensetzung haben einen Einfluss. Bezüglich des Bromatbildungspotenzials gibt das Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW die in **Tabelle 47** gezeigten Empfehlungen an.

Tabelle 47: Schwellenwerte für die Bromidkonzentrationen im Zulauf einer Ozonanlage (KomS NRW, 2016)

$c_{Bromid} \leq 100$ µg/l	Keine Limitierung bis $z_{spez} \leq 0{,}7$ $gO_3/gDOC$
100 µg/l < $c_{Bromid} \leq 150$ µg/l	Keine limitierung bis $z_{spez} \leq 0{,}5$ $gO_3/gDOC$, für höhere z_{spez} sollte die Bromatbildung vorab untersucht werden
$c_{Bromid} > 150$ µg/l	Einzelfallbewertung der Bromatbildung

Bild 104 zeigt, dass die Bromid-Konzentration im Zulauf der Versuchsanlage zwischen 60 und 200 µg/l liegt. Am 05.09.2018 wurden 300 µg/l im Zulauf zur Versuchsanlage gemessen. Verglichen mit den Empfehlungen des KomS NRW, gibt es Tage, an denen eine Ozonung bis zu einem Schwellenwert von 0,7 $mgO_3/mgDOC$ problemlos möglich ist. Es gibt jedoch auch Tage, an denen eine Einzelfallbetrachtung der Bromatbildung notwendig ist. Allgemein ist erkennbar, dass die Bromidkonzentration im Zulauf zur Versuchsanlage über die Probenahmetage ansteigt. Um diesen Effekt weiter zu verfolgen und die Ursachen zu identifizieren, wären weitere Messungen erforderlich. Ein Abgleich der Bromid-Konzentrationen mit der Leitfähigkeit zeigt, dass evt. eine Korrelation vorhanden ist. Die Bromid-Konzentrationen sind bei niedriger Leitfähigkeit (Regenwetter) zumeist ebenfalls niedriger (vgl. 26.09.2018). An weiteren Regenwettertagen liegen leider keine Bromidmessungen vor.

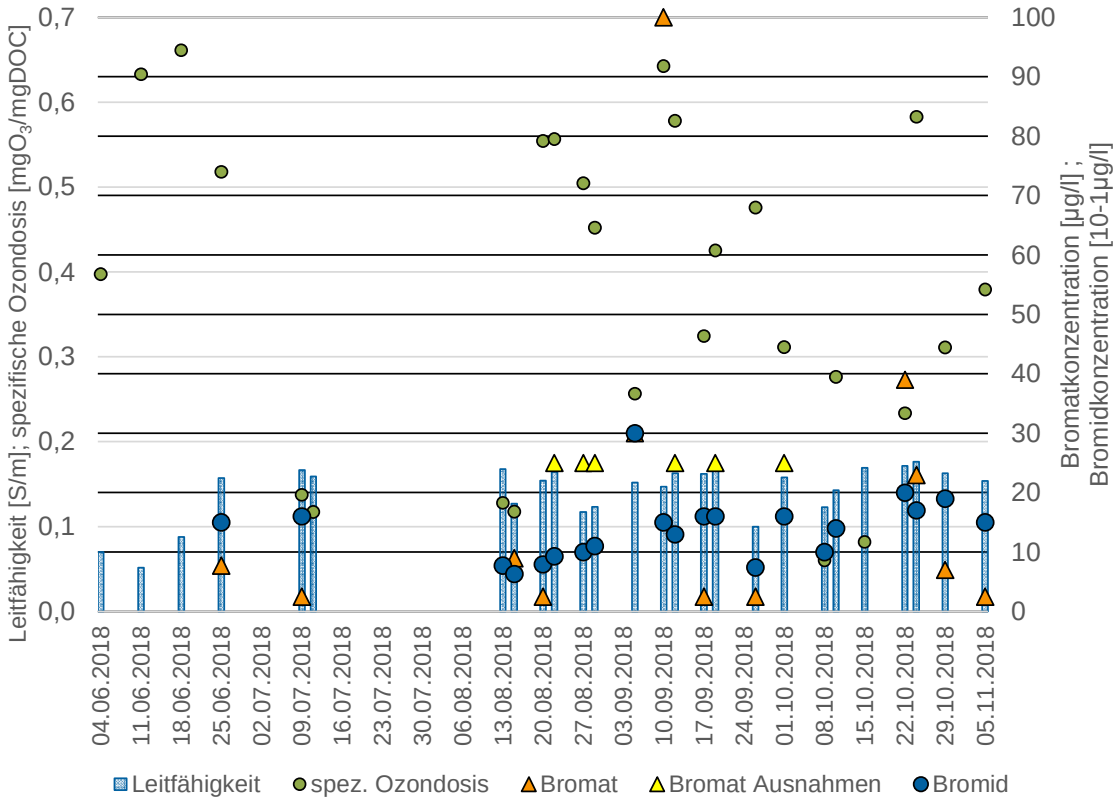


Bild 104: Leitfähigkeit, spezifische Ozondosis, Bromid-Konzentration im Zulauf der Ozonanlage und Bromat-Konzentration im Ablauf der Ozonanlage (gelb gekennzeichnete Bromatwerte wurden mit einer Bestimmungsgrenze < 25 µg/l gemessen)

Bild 104 und **Bild 105** zeigen die Bromatkonzentration im Ablauf der Ozonanlage, dargestellt über der Zeit bzw. in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis. In **Bild 105** ist außerdem die Bromatausbeute über der spezifischen Ozondosis angegeben. Jeweils angegeben sind Werte, die mit „Bromat Ausnahmen" benannt sind. Das externe Labor, in dem die Bromat-Ergebnisse ermittelt wurden, hatte kurzfristig und ohne Rücksprache während des Projektes die Bestimmungsgrenze von 2,5 auf 25 µg/l – und damit oberhalb des Grenzwerts der Trinkwasserverordnung – angehoben, sodass einige Werte mit dieser hohen Bestimmungsgrenze berichtet wurden. Die Bewertung der Bromat-Problematik ist aufgrund der relativ wenigen Messwerte unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze somit schwierig.

Bei der Betrachtung von **Bild 105** fällt auf, dass sich kein klarer Zusammenhang zwischen spezifischer Ozondosis und der Bromatkonzentration im Ablauf der Ozonanlage oder der Bromatausbeute beschreiben lässt, wie beispielsweise bei (Klaer, 2019) und (Soltermann, et al., 2016) angegeben. Deshalb werden die Tage mit Bromatkonzentrationen über dem Grenzwert der Trinkwasserverordnung nachfolgend gesondert betrachtet. So fällt auf, dass selbst bei sehr niedrigen spez. Ozondosen von 0,2 bis 0,3 mg O_3/mg DOC Bromatkonzentrationen von 30 bis 40 µg/l gemessen wurden, was deutlich über dem Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 10 µg/l liegt. Betrachtet man die zugehörigen Bromidwerte liegen diese mit ca. 200 und 300 µg/l ebenfalls relativ hoch, was sich auch in hohen Bromatausbeuten zeigt. (Soltermann, et al., 2016) haben jedoch bei einer Untersuchung an acht verschiedenen Kläranlagen festgestellt, dass eine relevante Bromatausbeute erst ab einer spezifischen Ozondosis > 0,4 bis 0,6 mg O_3/mg DOC zu beobachten ist. Von den acht durch (Soltermann, et al., 2016) betrachteten Kläranlagen wiesen vier Bromid-Konzentrationen im Zulauf auf, die mit den Bromid-Konzentrationen im Zulauf der KA Rodenkirchen vergleichbar sind. Auch (Bourgin, et al., 2018) und (Klaer, 2019) geben

an, dass erst ab spezifischen Ozondosen > 0,45 bzw. > 0,5 mg O_3/mg DOC eine Bromatbildung zu beobachten ist, bei Bromidkonzentrationen von 60 µg/l bzw. bei Bromid-Konzentrationen zwischen ca. 0,2 und 0,4 mg/l. (Kreuzinger, et al., 2015) geben an, dass bei mittleren Bromid-Konzentrationen von 200 µg/l spezifische Ozondosen von max. 0,7 mg O_3/mg DOC zu keiner Überschreitung des Trinkwassergrenzwertes führen.

Weitere hohe Bromatwerte im Ablauf der Ozonanlage treten bei hohen spezifischen Ozondosen (0,64 und 0,58 mg O_3/mg DOC) auf. Einer dieser Werte liegt mit 100 µg/l deutlich über der, durch das Ökozentrums der EAWAG empfohlenen Umweltqualitätsnorm von 50 µg/l, der andere überschreitet mit 21 µg/l den Grenzwert der Trinkwasserverordnung um das Doppelte. Selbst für diesen Bereich geben (Soltermann, et al., 2016) an, dass eine Bromatausbeute von ca. 0,05 mg Bromat pro mg Bromid zu erwarten sei.

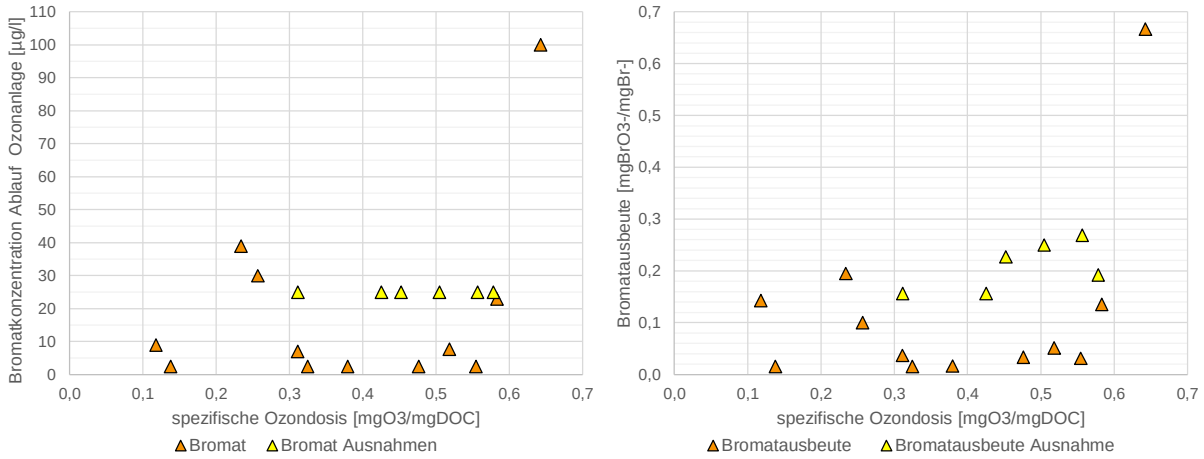


Bild 105: links: Bromatkonzentration im Ablauf der Ozonanlage in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis; rechts: Bromatausbeute dargestellt in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis. (Gelb gekennzeichnete Bromatwerte wurden mit einer Bestimmungsgrenze < 25 µg/l gemessen)

Bild 105 zeigt auch, dass von den zwölf auswertbaren Bromatmesswerten sechs unter der Bestimmungsgrenze von 2,5 µg/l lagen (bis zu einer spezifischen Ozondosis von 0,55 mg O_3/l) und zwei weitere Werte unterhalb des Grenzwerts der Trinkwasserverordnung lagen.

Auf Grundlage der vorliegenden Daten (problematische Laboranalytik) und dem Vergleich mit den umfangreich vorhandenen Literaturwerten kann keine abschließende Bewertung des Bromatbildungspotentials auf der Kläranlage Rodenkirchen vorgenommen werden.

Zu empfehlen sind weitere Untersuchungen, um einerseits die Bromid-Konzentration im Ablauf der Kläranlage besser einordnen zu können und um eventuelle jahreszeitliche Schwankungen darzustellen. Außerdem müsste eine neuerliche Bromat-Messkampagne mit regelmäßigen Probenahmen bei unterschiedlichen spezifischen Ozondosen erfolgen und eine Bestimmungsgrenze von 2,5 µg/l sichergestellt werden. Verschiedene Hinweise zum Vorgehen bei der Untersuchung des Bromatbildungspotentials finden sich bei (Wunderlin, et al., 2015) (Wunderlin, et al., 2017) und (KomS NRW, 2016). Die Auswertung der Literaturstellen zeigt jedoch, dass bei den vorliegenden Bromid-Konzentrationen und spezifischen Ozondosen < 0,6 mg O_3/mg DOC keine Bromat-problematik beobachtet wurde.

Vergleich mit dem GKW Köln Stammheim

Um die Eignung des Verfahrens der Ozonung für das Großklärwerk Köln Stammheim abzuschätzen, wurden an acht Tagen im November und Dezember 2018 24-h-Mischproben genommen und auf die für die Ozonierbarkeit des Abwassers relevanten Parameter hin untersucht. Von den acht untersuchten Tagen sind vier anhand der Leitfähigkeit als Regenwettertage einzustufen (siehe **Bild 106**), wohingegen für das Klärwerk Köln Rodenkirchen nur Ergebnisse von Trockenwettertagen vorliegen (Leitfähigkeit > 100 mS/m).

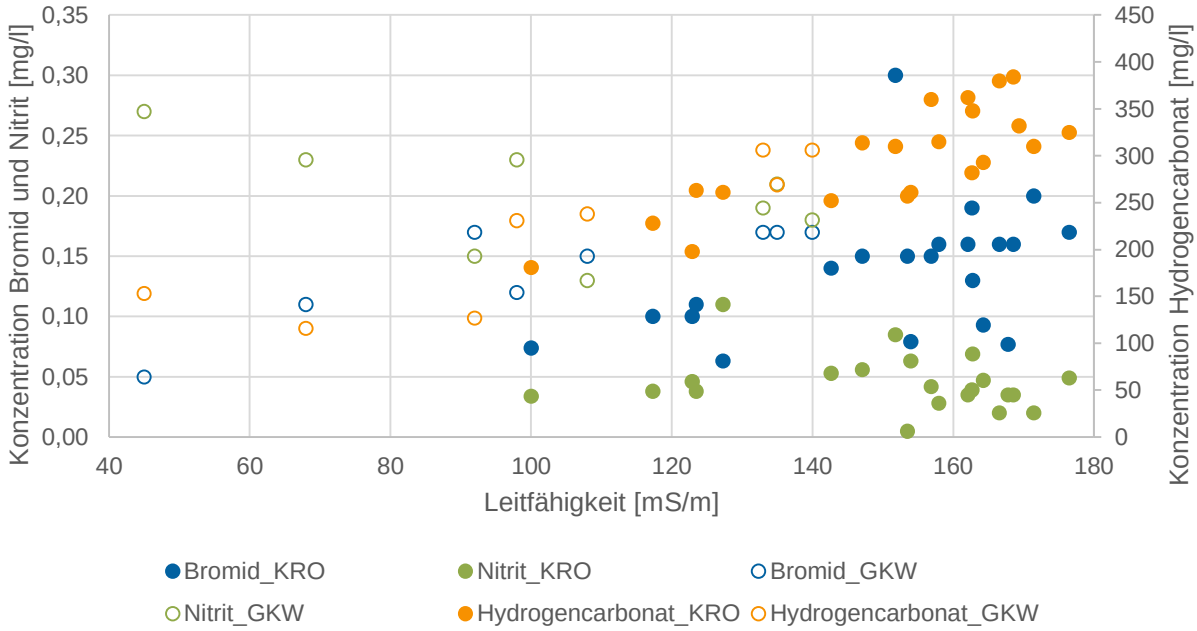


Bild 106: Nitrit, Bromid und Hydrogencarbonat im Ablauf des GKW Köln Stammheim und des Klärwerks Köln Rodenkirchen in Abhängigkeit der Leitfähigkeit

Für Nitrit, welches stark ozonzehrend wirkt und bei der Planung der benötigten Ozonmenge berücksichtigt werden muss, finden sich im Zulauf des Großklärwerks Köln Stammheim Konzentrationen zwischen 0,13 und 0,27 mg/l. Diese Werte liegen alle über der höchsten, in Rodenkirchen gemessenen Konzentration von 0,11 mg/l (vgl. **Tabelle 48**). Bei der Implementierung einer Ozonanlage auf dem GKW Köln Stammheim wäre nach derzeitigem Stand mit einem erhöhten Ozonbedarf infolge der Nitritoxidation von im Mittel 0,69 mg O_3/l zu rechnen.

Die Bromidkonzentration, die - wie bereits gezeigt - eine relevante Einflussgröße für das Bromatbildungspotential darstellt, liegt im Ablauf des GKW Köln Stammheim bei 0,05 bis 0,17 mg/l. Mit im Mittel 0,14 mg/l liegt im Großklärwerk insgesamt eine ähnliche Bromidkonzentration vor wie im Klärwerk Köln Rodenkirchen. Ob die ermittelte Bromidkonzentration in Bezug auf die Bromatbildung problematisch ist, konnte im Rahmen der Untersuchungen nicht abschließend geklärt werden, sodass weitere Untersuchungen diesbezüglich unbedingt zu empfehlen sind. (Wunderlin, et al., 2015) empfehlen vor der Planung einer Ozonanlage ein umfangreiches Bromid/Bromat-Monitoring-Programm, um das Risiko der Bromatbildung abschätzen zu können.

Tabelle 48: Zusammenfassung der für die Ozonung relevanten anorganischen Parameter

	Einheit	Mittelwert	Anzahl	Standard-abweichung	Min	Max
	Klärwerk Köln Rodenkirchen					
DOC	mg/l	10,5	30	1,8	4,7	13,1
NO2-N	mg/l	0,05	21	0,02	0,00	0,11
Bromid	mg/l	0,14	21	0,05	0,06	0,30
Hydrogencarbonat	mg/l	296	21	56	181	384
	Großklärwerk Köln Stammheim					
NO2-N	mg/l	0,20	8	0,05	0,13	0,27
Bromid	mg/l	0,14	8	0,04	0,05	0,17
Hydrogencarbonat	mg/l	218	8	77	116	306

Ein weiterer Parameter, der für die Eignung der Ozonung als Verfahren zur weitergehenden Abwasserreinigung relevant ist, ist die Konzentration an Hydrogencarbonat. Hydrogencarbonat reagiert mit bei der Ozonung gebildeten Hydroxylradikalen und wird deshalb als Scavenger bezeichnet. Bei der Reaktion von Spurenstoffen mit Hydroxylradikalen kann es also zu Konkurrenzreaktionen kommen (Schaar, 2015). (Schuhmacher, 2006) und (Lee, et al., 2013) sowie (Lee, et al., 2014) zeigen, dass der Anteil des Scavangings durch Hydrogencarbonat bei üblichen Konzentrationen gegenüber dem Scavanging durch die organische Hintergrundmatrix jedoch von untergeordneter Bedeutung ist, sodass Hydrogencarbonat im Ablauf der Kläranlage für die Abwasserozonung i.d.R. nicht von maßgeblicher Bedeutung ist (Schaar, 2015). Vergleicht man die in **Tabelle 48** aufgeführten Konzentrationen von Hydrogencarbonat im Ablauf des GKW Köln Stammheim und des Klärwerks Köln Rodenkirchen zeigt sich im Mittel eine höhere Konzentration in Rodenkirchen (296 zu 218 mg/l). Weitere Untersuchungen müssten zeigen, ob die Unterschiede in der Hydrogencarbonat-Konzentration evt. durch das unterschiedliche Niederschlagsgeschehen während der Probenahmen verursacht wurde.

4.2.5.5 Spurenstoffe

Im folgenden Kapitel wird zunächst die Konzentration der Spurenstoffe im Zulauf der Versuchsanlage, sowie im Ablauf der Ozonanlage und im Ablauf der biologischen Nachbehandlung dargestellt. Zur besseren Einordnung der gezeigten Konzentrationen ist auch der Wert der elektrischen Leitfähigkeit im Zulauf der Versuchsanlage und der Mittelwert der, über die Probenahmezeit applizierten, Ozondosis dargestellt. In späteren Abschnitten wird die Elimination der Spurenstoffe für verschiedene Einstellungen der Ozonungsstufe dargestellt, um Aussagen über die optimale Betriebsweise zu generieren.

Untersucht wurden dieselben 12 Spurenstoffe, die bereits im Zuge der halbtechnischen GAK-Versuche analysiert wurden, (s. **Kapitel 4.2.3.5**) und auch die Auswertung wurde unter den gleichen Kriterien durchgeführt. Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden nach dem Merkblatt des BLAK Arbeitskreises (BLAK, 2008) bei der Auswertung wie folgt berücksichtigt:

- Wenn ≥ 10 % der Messwerte einer Messstelle über der Bestimmungsgrenze (BG) liegen, wurden alle Messwerte kleiner BG mit der halben BG eingerechnet.
- Wenn < 10 % der Messwerte einer Messstelle über der Bestimmungsgrenze liegen, wurden alle Messwerte kleiner BG mit 0 eingerechnet.

Die Konzentration von N-Acetyl-Sulfamethoxazol lag im Zulauf der großtechnischen Versuchsanlage während des gesamten Untersuchungszeitraums unterhalb der Bestimmungsgrenze, weshalb nachfolgend nur elf Spurenstoffe aufgeführt werden und die mittlere Spurenstoffelimination nur elf Spurenstoffe mit einbezieht.

Carbamazepin

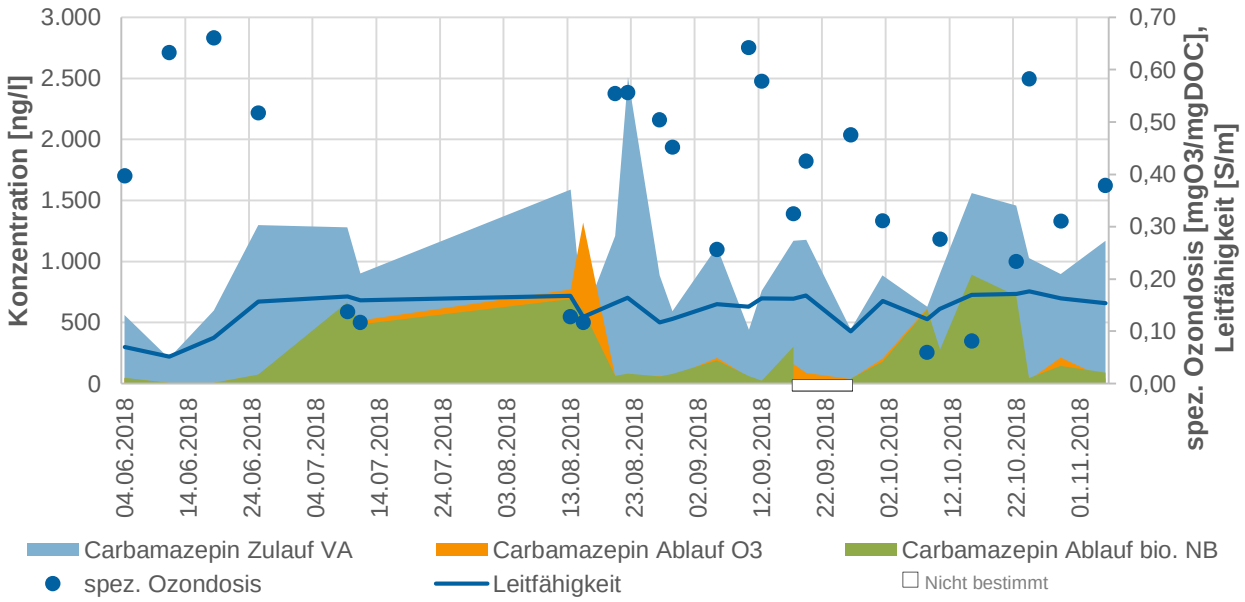


Bild 107: Konzentration von Carbamazepin im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung

Die Konzentration von Carbamazepin im Zulauf der Versuchsanlage schwankt zwischen 250 ng/l an einem Regenwettertag (11.06.) und bis zu 2.500 ng/l an Trockenwettertagen (22.08.). Außerdem ist allgemein erkennbar, dass die Zulaufkonzentration von Carbamazepin von der Leitfähigkeit, das heißt von der Verdünnung

des Abwassers, abhängig ist. Im Ablauf der Ozonanlage findet sich Carbamazepin in Konzentrationen zwischen < 5 ng/l (Bestimmungsgrenze) und 1.320 ng/l. Dabei zeigt die Ablaufkonzentration eine Abhängigkeit von der applizierten spezifischen Ozondosis. An den Probenahmetagen mit geringen spezifischen Ozondosen (< 0,2 mg O_3/mg DOC; 09.07.-15.08., 08.10. und 15.10.) finden sich deutlich höhere Carbamazepin-Konzentrationen im Ablauf der Ozonanlage als an den anderen Versuchstagen.

Einzige Ausnahme stellt der 15.08. dar, an dem eine Zunahme der Konzentration in der Ozonungsstufe zu erkennen ist. Einerseits wurde am 15.08.2018 nur eine geringe Menge Ozon (0,12 mg O_3/mg DOC) zudosiert, was zu einem geringen bis nicht vorhandenen Spurenstoffabbau geführt haben kann. Andererseits tritt dieses Phänomen auch bei allen anderen untersuchten Spurenstoffen auf, sodass eine nicht korrespondierende Probenahme ebenfalls der Grund sein könnte.

Gegenüber der Ozonanlage scheint die biologische Nachbehandlung im Blähton-Filter nur eine untergeordnete Rolle bei der Entfernung von Spurenstoffen zu spielen. Die Konzentration im Ablauf des Filters sind vergleichbar mit den Konzentrationen im Ablauf der Ozonanlage.

Diclofenac

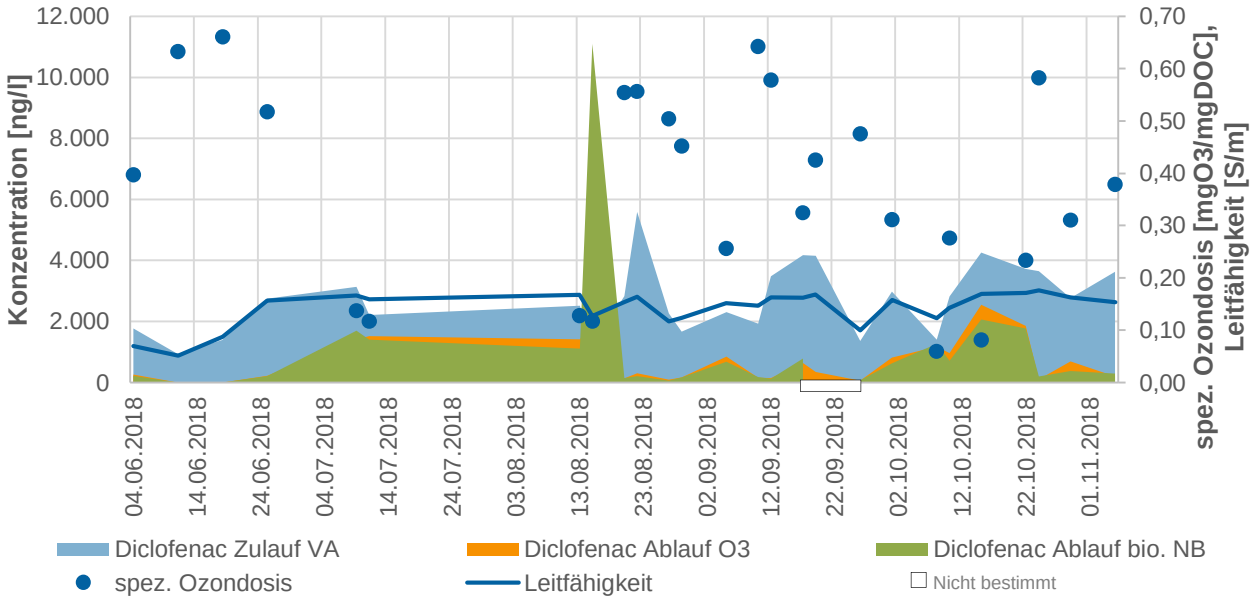


Bild 108: Konzentration von Diclofenac im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung

Auch für Diclofenac zeigt sich eine Schwankung der Konzentration im Zulauf der Versuchsanlage die mit der Leitfähigkeit korreliert. Die mittleren Konzentrationen von Diclofenac im Zulauf der Ozonanlage sind im Gegensatz zu den Konzentrationen der anderen Spurenstoffe mit 1.000 bis 5.500 ng/l relativ hoch. Die maßgebliche Reduktion der Diclofenac-Konzentration kann in der Ozonanlage selbst beobachtet werden, in deren Ablauf, abhängig von der spezifischen Ozondosis, noch Konzentrationen zwischen 2.000 ng/l und Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze vorliegen. Im Gegensatz zur Ozonung zeigt sich durch die biologische Nachbehandlung kaum eine Verringerung der Diclofenac-Konzentration. Die mittlere Ablaufkonzentration von Diclofenac liegt bei 1.020 ng/l. Ohne Berücksichtigung des Ablaufwertes vom 15.08.2018 (11.000 ng/l) ergibt sich eine mittlere Ablaufkonzentration von 600 ng/l.

Metoprolol

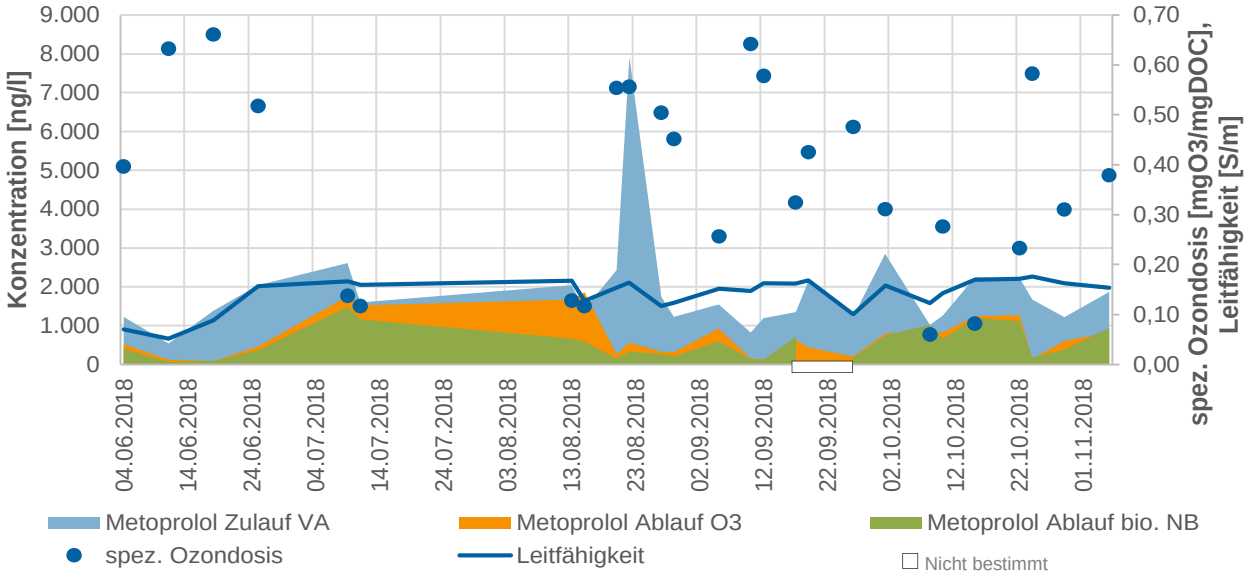


Bild 109: Konzentration von Metoprolol im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung

Für Metoprolol sind Schwankungen im Zulauf der Versuchsanlage ebenfalls auf das Wetter zurückzuführen. Der Minimumwert im Zulauf lag für Metoprolol bei 550 ng/l am 11.06. (Regenwettertag) und ein sehr hoher Maximalwert von über 7.900 ng/l am 22.08. (Trockenwettertag). Die Konzentrationen von Metoprolol im Ablauf der Ozonanlage liegen zwischen 88 und 1.860 ng/l. Ein guter Abbau wird auch hier bei hohen spez. Ozondosen erreicht (z.B. am 22.08., 93 % bei einer spez. Ozondosis von 0,56 mg O_3/mg DOC). Die Ablaufkonzentration der Nachbehandlung ist um ca. 10 % niedriger als die Ablaufwerte der Ozonanlage, wodurch die Nachbehandlung bei Metoprolol einen etwas größeren Einfluss auf die Elimination hat als bei Diclofenac oder Carbamazepin. Durchschnittlich wird über die gesamte Anlage eine Elimination von 67 % erreicht.

Sulfamethoxazol

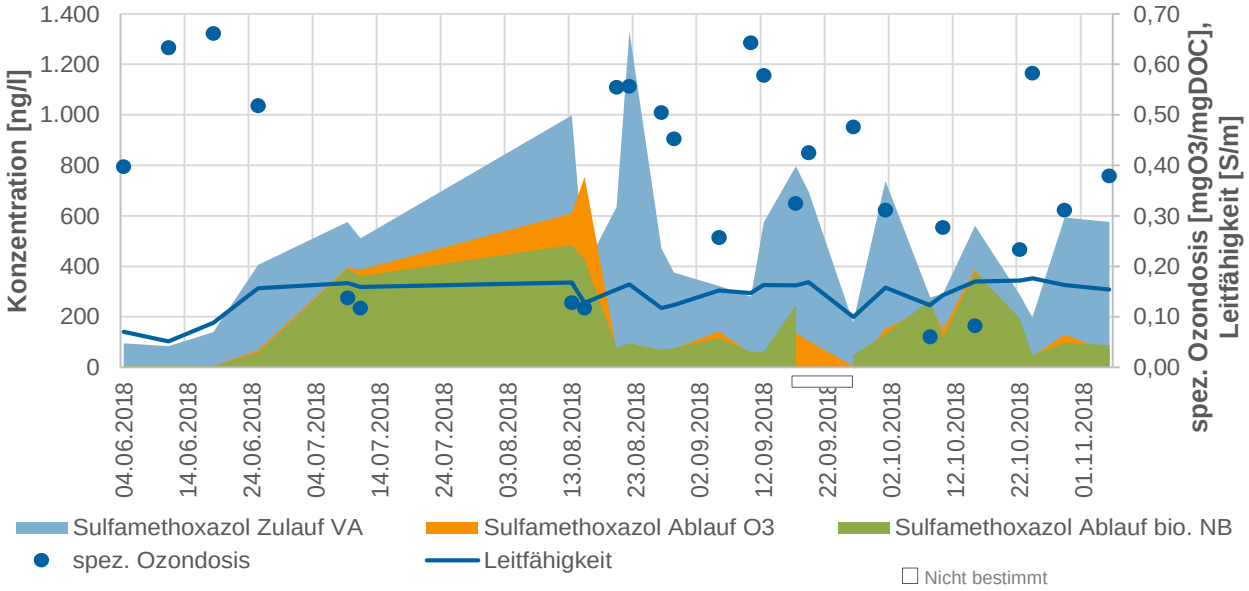


Bild 110: Konzentration von Sulfamethoxazol im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung

Die Zulaufkonzentrationen von Sulfamethoxazol schwanken zwischen 80 ng/l bei Regenwetter (11.06.) und 1.300 ng/l bei Trockenwetter (22.08.). Insgesamt sind starke Schwankungen der Zulaufkonzentration im September und Oktober zu erkennen. Der Mittelwert der Elimination innerhalb der Ozonanlage lag bei 65 %. Die Konzentrationen im Ablauf der Nachbehandlung für Sulfamethoxazol waren nur unwesentlich geringer als die Konzentrationen im Ablauf der Ozonanlage (mittlere Elimination 66 %), jedoch unterliegen diese ebenfalls starken Schwankungen. Insbesondere an Tagen mit niedrigen spez. Ozondosen (< 0,15 mg O_3/mg DOC am 13.08. und 15.08.) sind größere Differenzen der Ablaufwerte von Ozonanlage und Nachbehandlung zu erkennen.

Atenolol

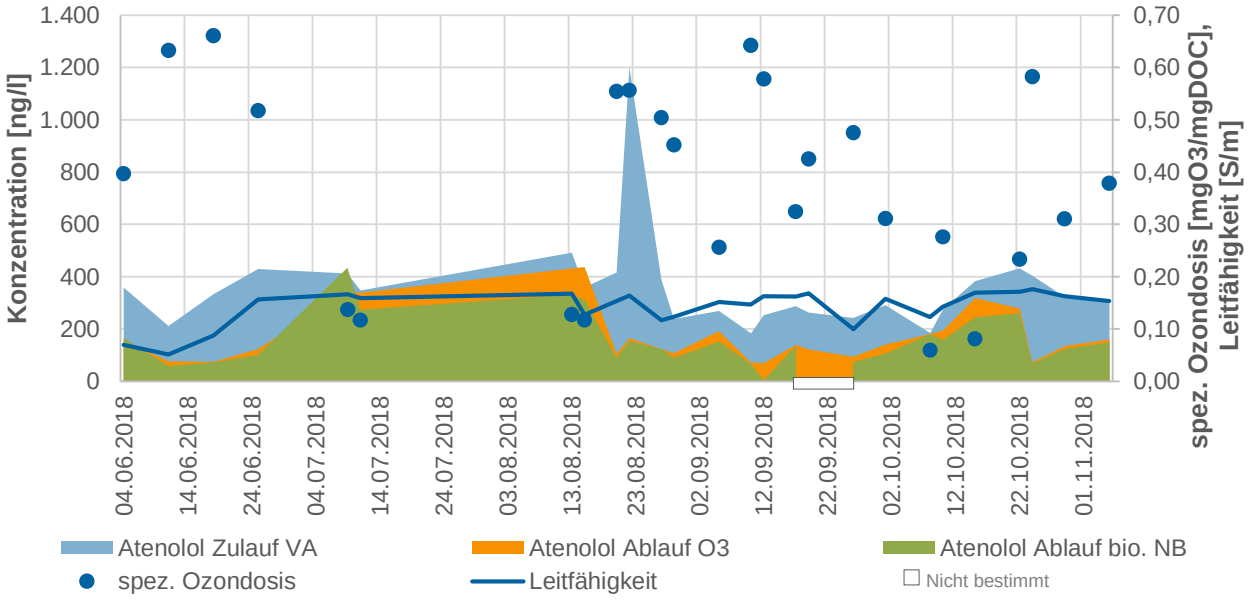


Bild 111: Konzentration von Atenolol im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung

Atenolol weist im Gegensatz zu Sulfamethoxazol wesentlich geringere Schwankungen der Zulaufkonzentration auf und auch die Abhängigkeit von der Leitfähigkeit ist weniger stark ausgeprägt als bei anderen Spurenstoffen. Der Minimumwert der Atenololkonzentration lag bei 180 ng/l am 10.09.2018 und der Maximalwert lag bei 1.200 ng/l am 22.08.2018. Der Abbau von Atenolol ist innerhalb der Versuchsanlage geringer als bei Diclofenac, Carbamazepin, Metoprolol und Sulfamethoxazol. Bei spez. Ozondosen < 0,15 mg O_3/mg DOC (am 09.07.; 11.07. und 13.08.) wurde eine durchschnittliche Gesamtelimination von lediglich 10 % ermittelt. Im gesamten Untersuchungszeitraum lag die Elimination der Ozonanlage im Mittel bei 47 % und durch die Ozonanlage samt Nachbehandlung bei 54 %.

Sotalol

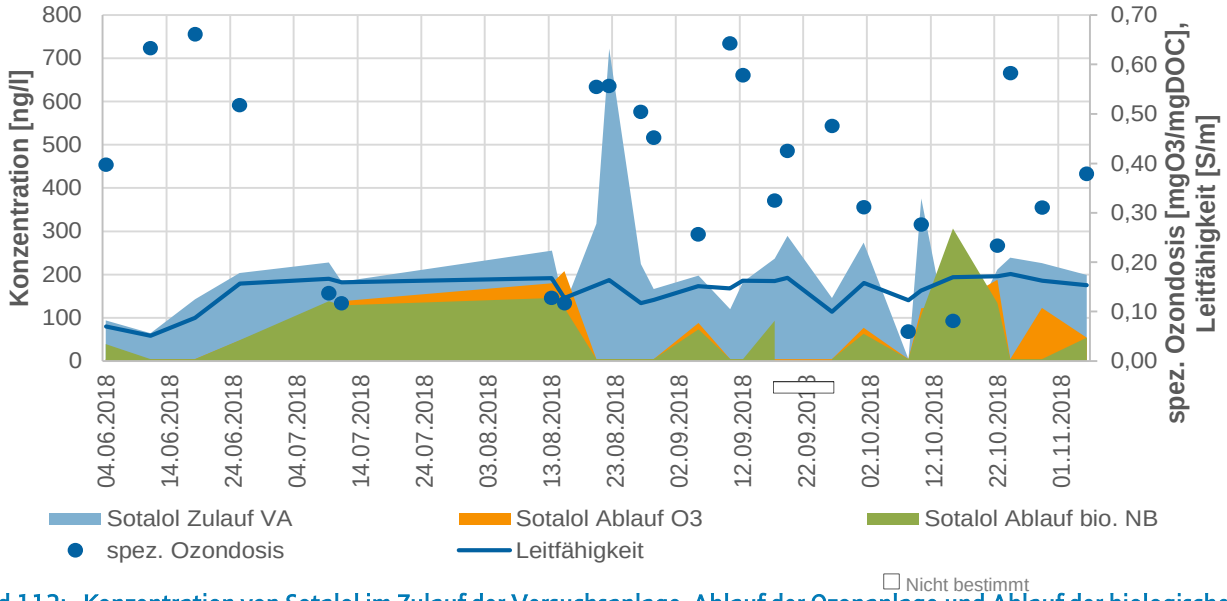


Bild 112: Konzentration von Sotalol im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung

Sotalol zeigt dieselbe Abhängigkeit von der Leitfähigkeit, wie sie bei den anderen Pharmaka beobachtet werden kann. Das Konzentrationsniveau liegt mit < 5 bis 720 ng/l im Zulauf geringer als bei den anderen Pharmaka. Sotalol ist gut mit Ozon eliminierbar, sodass an 14 von 26 Probenahmetagen im Ablauf der Ozonanlage Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze gemessen wurden. Für diese 14 Tage wurde eine mittlere Elimination von mindestens 97 % erreicht. Über den gesamten Versuchszeitraum ergibt sich in der Ozonanlage eine mittlere Elimination von 68 % und in der Ozonungsstufe (Ozonanlage samt Nachbehandlung) von 71 %. Auch bei Sotalol ist daher kaum ein Einfluss der Nachbehandlung auf die Spurenstoffelimination zu erkennen.

Clarithromycin

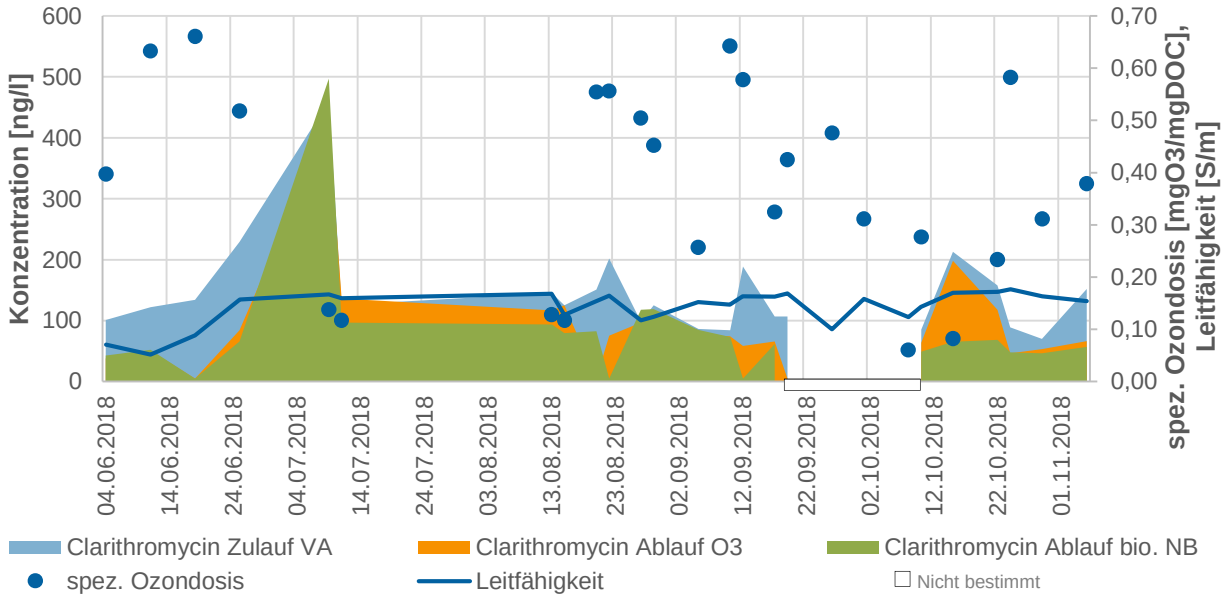


Bild 113: Konzentration von Clarithromycin im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung

Clarithromycin liegt von den betrachteten Spurenstoffen in der geringsten Konzentration im Zulauf der Versuchsanlage vor (MW: 146 ng/l). Die geringste im Zulauf der Versuchsanlage gemessene Konzentration ist 70 ng/l und das 75 %-Quantil liegt bei 155 ng/l. Insgesamt ist die Konzentration an Clarithromycin damit als relativ konstant zu bewerten. Die Ablaufkonzentration von Clarithromycin nach der Ozonanlage schwank stark (Min: < 5 ng/l (BG); Max: 424 ng/l) und liegt durchschnittlich bei 91 ng/l, was in einer mittleren Eliminationsleistung von 39 % in der Ozonung selbst resultiert. Insbesondere bei niedrigen spezifischen Ozondosen von < 0,2 mg O_3/mg DOC liegt die mittlere Elimination durchschnittlich nur bei 5 %. Diese für Clarithromycin ungewöhnlich niedrige Abbaubarkeit mit Ozon lässt sich möglicherweise auf die geringen Zulaufkonzentrationen und die insgesamt, im Vergleich zu anderen Studien, relativ niedrigen getesteten spezifischen Ozondosen zurückführen. Die Eliminationsleistung der Ozonung samt Nachbehandlung unterscheidet sich mit durchschnittlich 44 % nur unwesentlich von der Elimination der reinen Ozonung. Im Gegensatz dazu stehen die Probenahmen am 15.10.2018 und 22.10.2018, an denen allein die Nachbehandlung eine mittlere Elimination von 62 % erreicht hat.

Ibuprofen

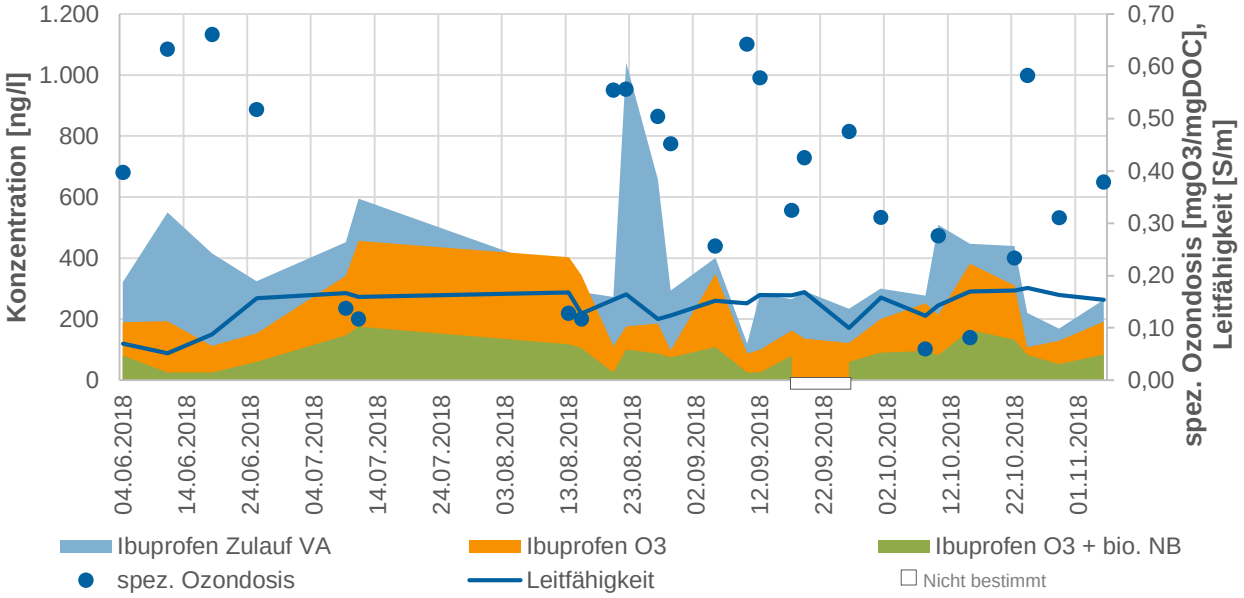


Bild 114: Konzentration von Ibuprofen im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung

Ibuprofen liegt im Zulauf der Versuchsanlage in ähnlichen Konzentrationen vor wie Atenolol und Sulfamethoxazol (Min: 120 ng/l, Max: 1.040 ng/l, MW: 380 ng/l). Die Korrelation mit der Leitfähigkeit stellt sich aber anders da und verläuft teilweise gegenläufig, sodass am 11.06.2018, einem Regenwettertag, eine Konzentration von 550 ng/l gemessen wird und diese an einem darauffolgenden Trockenwettertag (25.06.2018) nur noch bei 330 ng/l liegt. Mit Ozon lässt sich Ibuprofen, in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis, mäßig eliminieren. Für die Probenahmetage mit einer spezifischen Ozondosis > 0,2 mg O_3/mg DOC ergibt sich eine mittlere Elimination von 49 %. Bei der Betrachtung aller Versuchstage kann eine Mittlere Elimination von 39 % erreicht werden. Eine weitere Reduktion der Ibuprofenkonzentration findet in der biologischen Nachbehandlung statt, in der eine zusätzliche Elimination von 37 % bezogen auf alle Versuchstage erreicht wird, sodass sich eine mittlere Gesamtelimination von 76 % ergibt.

Naproxen

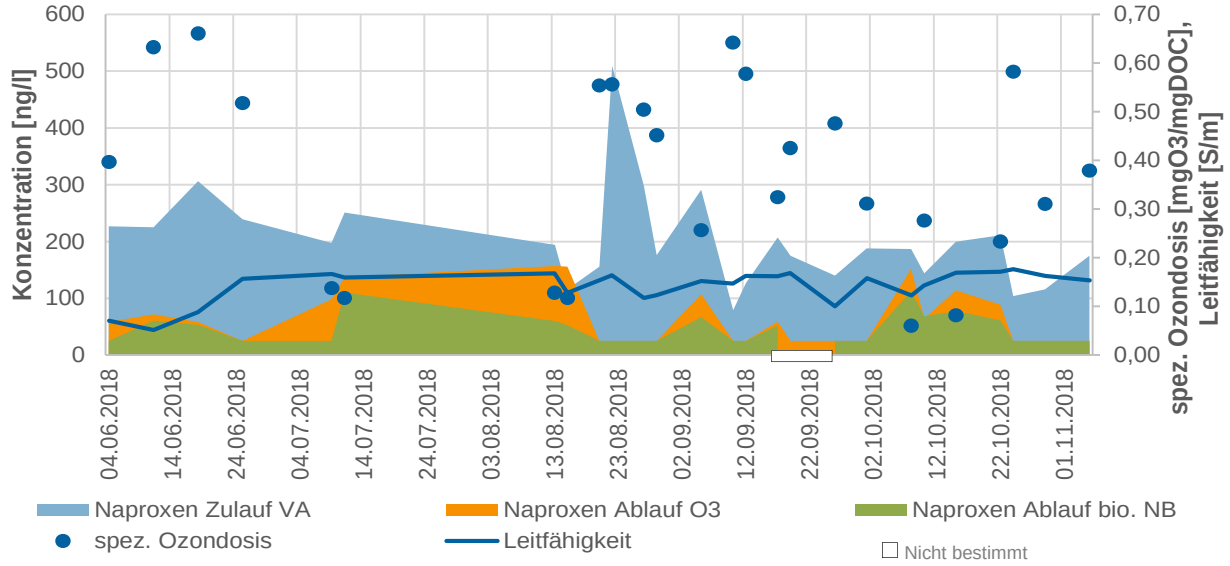


Bild 115: Konzentration von Naproxen im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung

Die Konzentration von Naproxen im Zulauf der Versuchsanlage ist mit 80 bis 510 ng/l eher gering (MW: 200 ng/l). Im Ablauf der Ozonanlage liegt Naproxen regelmäßig in Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze von 25 ng/l vor (13 von 26 Probenahmetagen). Für diese 13 Tage ergibt sich eine Mindestelimination von 84 %. Insgesamt ergibt sich für Naproxen in der Ozonanlage eine mittlere Elimination von 65 %. An den Probenahmetagen an denen nicht bereits in der Ozonanlage eine Elimination von Naproxen bis unter die Bestimmungsgrenze stattgefunden hat, wird Naproxen in der biologischen Nachbehandlung noch weiter eliminiert. Insbesondere bei niedrigen Ozondosen (< 0,2 mg O_3/mg DOC) erhöht sich die Elimination in der biologischen Nachbehandlung von 24 auf 61 %, sodass in der gesamten Ozonungsstufe Naproxen im Mittel zu über 76 % eliminiert wird und im Ablauf der biologischen Nachbehandlung nur an 11 Tagen über der Bestimmungsgrenze vorliegt (mittlere Konzentration von 70 ng/l).

Methyl-Benzotriazol

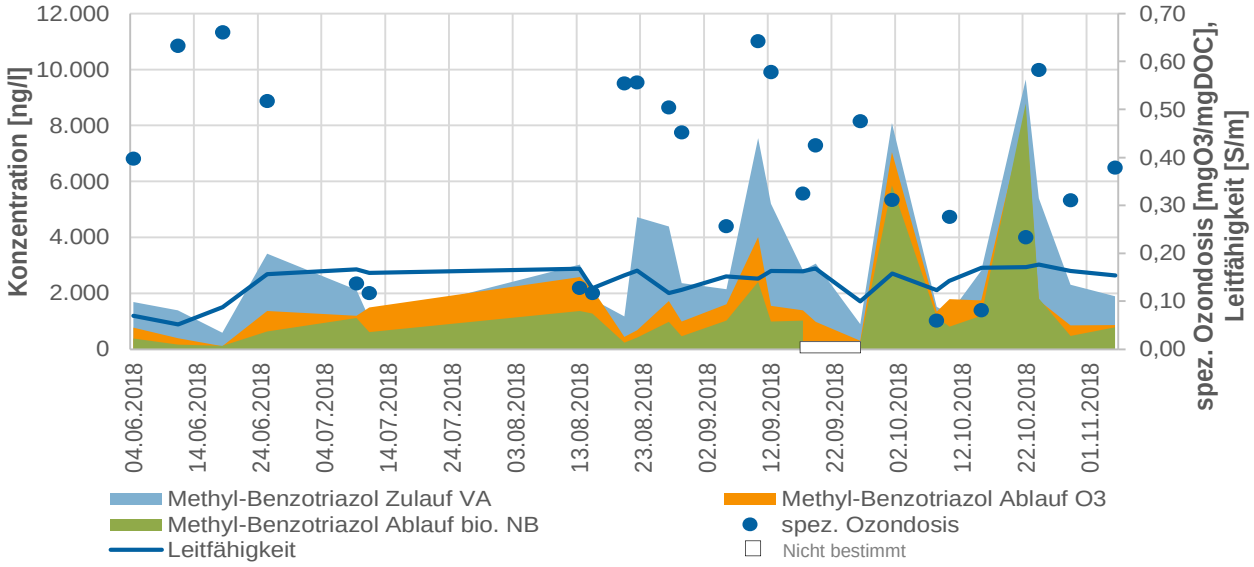


Bild 116: Konzentration von Methyl-Benzotriazol im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung

Bei Methyl-Benzotriazol handelt es sich im Gegensatz zu den anderen bisher betrachteten Spurenstoffen nicht um einen Arzneimittelwirkstoff, sondern um eine Industriechemikalie, wodurch Methyl-Benzotriazol in deutlich höheren Konzentrationen im Zulauf zur Versuchsanlage vorliegt (bis zu 9.640 ng/l am 22.10.2018). Der Zulauf zeigt außerdem stark schwankende Konzentrationen, die insbesondere ab Ende August 2018 auftreten. Methyl-Benzotriazol kann durch die Ozonung im Mittel um 42 % eliminiert werden, ist also durch Ozon nicht leicht oxidierbar. Die Ozonanlage samt Nachbehandlung erreicht eine mittlere Elimination von 61 %. Die Nachbehandlung hat in diesem Fall einen relevanten Einfluss auf die Spurenstoffelimination. Immissionsseitig ist zu beachten, dass die Konzentration von Methyl-Benzotriazol im Ablauf der biologischen Nachbehandlung ebenfalls stark schwankt und deshalb Konzentrationen von 130 bis 8.780 ng/l im Ablauf der Kläranlage zu finden sind.

1-H-Benzotriazol

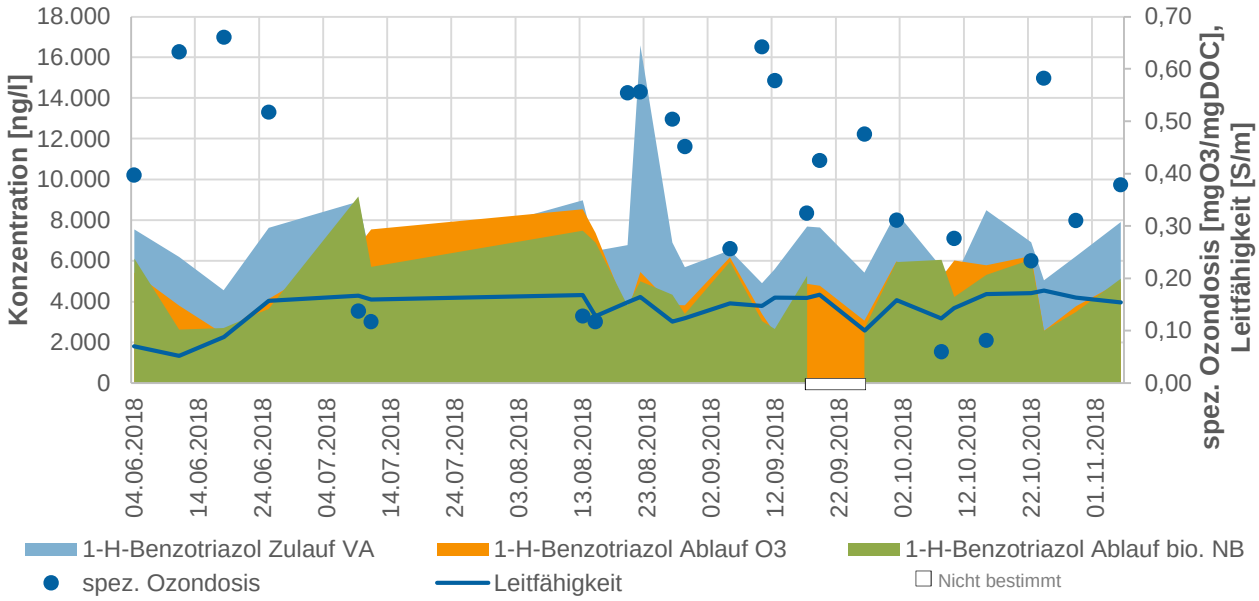


Bild 117: Konzentration von 1-H-Benzotriazol im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung

1-H-Benzotriazol ist wie Methyl-Benzotriazol ein Stoff aus der Gruppe der Benzotriazole und findet in ähnlicher Weise Verwendung. 1-H-Benztrizaol weist im Zulauf hohe Konzentrationen von 4.500 bis 16.600 ng/l auf und im Gegensatz zu den meisten Pharmaka gibt es keine Korrelation zwischen der Leitfähigkeit und der Zulaufkonzentration. Ähnlich wie bei Methyl-Benzotriazol sind ab Ende August 2018 stärkere Schwankungen der Zulaufkonzentration zu erkennen, diese sind jedoch nicht so stark ausgeprägt. Die mittlere Elimination durch die Ozonanlage liegt bei 28 %, was bedeutet, dass 1-H-Benzotriazol von allen untersuchten Spurenstoffen am schlechtesten mit Ozon zu eliminieren ist. Auch die biologische Nachbehandlung kann die Eliminationsleistung nicht signifikant verbessern.

Nachdem nun das Verhalten der einzelnen Spurenstoffe in der Ozonanlage und der biologischen Nachbehandlung betrachtet wurde, wird nachfolgend auf die unterschiedlichen Versuchseinstellungen eingegangen und die Spurenstoffelimination in Abhängigkeit der gewählten Steuer- bzw. Regelkonzepte bewertet. Nachfolgend wird immer auf die Elimination der Ozonungsstufe, das heißt Ozonanlage und biologische Nachbehandlung eingegangen.

Versuchsreihe 1: Volumenproportionale Steuerung

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Versuchsreihe mit volumenproportionaler Steuerung der Ozondosierung vorgestellt. Wie in **Kapitel 4.1.4.2** zu sehen ist, fanden in dieser Versuchsreihe insgesamt 15 Probenahmen der Spurenstoffe bei vier verschiedenen vorgegebenen Ozondosen statt. **Bild 118** zeigt exemplarisch die Elimination von vier Spurenstoffen, aufgetragen über die Ozondosis. Die Elimination der anderen Spurenstoffe kann **Bild 236** bis **Bild 238** im Anhang entnommen werden. Für alle Spurenstoffe sind in **Bild 118** bei einer geringen Ozondosis von 1,5 mg O3/l starke Schwankungen der Elimination zu sehen, diese können dadurch erklärt werden, dass insbesondere bei niedrigen Ozondosen die Zehrungseffekte durch die organische Hintergundmatrix und auch Nitrit stärker ins Gewicht fallen. Von den dargestellten Spurenstoffen ist Diclofenac am besten mit Ozon eliminierbar. Für diesen Spurenstoff ergibt sich schon bei einer niedrigen Ozondosis von 3 mg/l eine Elimination von 70 bis 100 %. Ebenfalls sehr gut mit Ozon eliminierbar sind die Spurenstoffe Carbamazepin, Metoprolol, Sulfamethoxazol und Ibuprofen. Sie weisen alle bei einer Ozondosis von 3 mg/l eine Elimination von > 60 % und ab einer Ozondosis > 5,5 mg/l eine Elimination > 80 % auf.

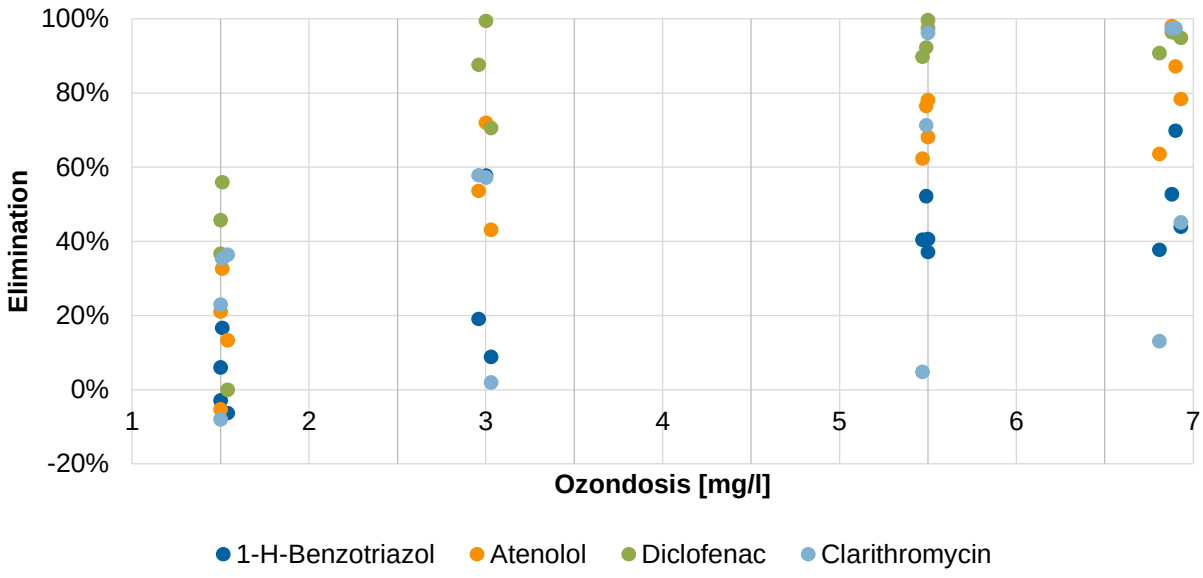


Bild 118: Spurenstoff aufgetragen über die Ozondosis

Die Spurenstoffe Sotalol, Naproxen und Methyl-Benzotriazol weisen ähnliche Eliminationsverläufe auf, wie das in **Bild 118** dargestellte Atenolol. Bei Ozondosen < 3 mg/l zeigen sich Eliminationen zwischen 40 % (Atenolol) und 90 %. Für Clarithromycin stellt sich der Zusammenhang zwischen Spurenstoffelimination und Ozondosis nicht so klar dar wie für die anderen Spurenstoffe. Niedrige Eliminationen treten dabei eher auf, wenn auch nur geringe Clarithromycin-Werte im Zulauf der Versuchsanlage gemessen werden.

1-H-Benzotriazol gehört zu den Stoffen, die mit Ozon nur mäßig zu eliminieren sind; so ist selbst mit der höchsten getesteten Ozondosis von 7 mg/l nur eine maximale Elimination von 70 % erreichbar. Die mäßige Eliminierbarkeit von 1-H-Benzotriazol liegt zum einen an der sehr hohen Konzentration im Zulauf der Versuchsanlage (im Mittel 7.071 ng/l) und zum anderen daran, dass 1-H-Benzotriazol eine langsame Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit Ozon aufweist. Allgemein zeigen die Ergebnisse, dass auf der Kläranlage Köln Rodenkirchen bei einer volumenproportional zugegebenen Ozondosis zwischen 3 und 5,5 mg/l ein Großteil der untersuchten Spurenstoffe zu über 80 % eliminiert werden können.

Einige Spurenstoffe werden teilweise bis unter die Bestimmungsgrenze eliminiert, so dass die angegebene Elimination als Mindestelimination zu verstehen sind.

Da neben den Spurenstoffen, wie in **Kapitel 4.2.5.4** gezeigt, auch andere organische Substanzen mit Ozon reagieren, ist es sinnvoll, eine spezifische Ozondosis (bezogen auf den DOC) anzugeben, die die Hintergrundbelastung des Abwassers berücksichtigt und somit eine Vergleichbarkeit der Angaben zwischen verschiedenen Ozonanlagen mit verschiedenen Abwassercharakteristika ermöglicht.

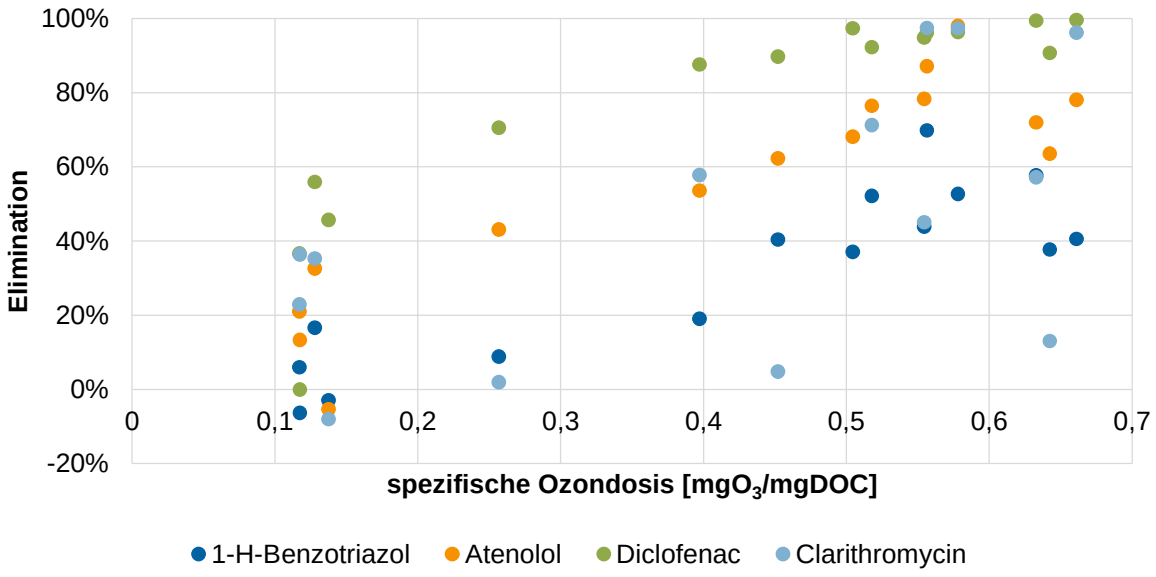


Bild 119: Spurenstoffelimination aufgetragen über die spezifische Ozondosis

Bild 119 zeigt die Ergebnisse der Spurenstoffelimination der 15 Versuchstage der Versuchsreihe mit volumenproportionaler Ozondosierung aufgetragen über die spezifische Ozondosis. Durch das Ausgleichen der durch die organische Hintergrundmatrix verursachten Effekte sieht man einen noch deutlicheren Zusammenhang zwischen Spurenstoffelimination und (spezifischer) Ozondosis. Die Abbildungen der weiteren untersuchten Spurenstoffe sind in **Bild 239** bis **Bild 241** im Anhang dokumentiert.

Es zeigt sich, dass die meisten gut mit Ozon eliminierbaren Spurenstoffe bei spezifischen Ozondosen von 0,45 bis 0,55 mg O_3/mg DOC sicher zu über 80 % eliminiert werden können. Für Clarithromycin und 1-H-Benzotriazol findet auch bei der höchsten, gestesteten spezifischen Ozondosis von 0,66 mg O_3/mg DOC nur eine Elimination zwischen 20 und 60 % statt. Insgesamt scheint eine spezifische Ozondosis von 0,55 mg O_3/mg DOC jedoch ausreichend, um einen Großteil der Spurenstoffe zu eliminieren.

Zusammenfassung Spurenstoffelimination Versuchsreihe 1 (volumenproportionale Steuerung)

Tabelle 49 fasst die Ergebnisse der Versuchsreihe zur volumenproportionalen Steuerung der Ozondosis zusammen. Dargestellt sind neben dem Mittelwert und der Standardabweichung für die Elimination in der Ozonungsstufe (Ozonung + biologische Nachbehandlung) auch der Mittelwert und die Standardabweichung für die Spurenstoffelimination in der Ozonanlage ohne biologische Nachbehandlung.

Tabelle 49: Mittelwert, Standardabweichung und Anzahl der Werte für die Spurenstoffelimination bei verschiedenen Einstellungen der volumenproportionalen Steuerung

		1,5 mg/l		3,0 mg/l		5,5 mg/l		7,0 mg/l	
		O_3	O_3+NB	O_3	O_3+NB	O_3	O_3+NB	O_3	O_3+NB
Carbamazepin	MW	-1%	34%	91%	91%	94%	93%	95%	94%
	s	99%	32%	8%	7%	4%	5%	4%	5%
	n	4	4	3	3	4	4	4	4
Diclofenac	MW	17%	-176%	83%	86%	94%	95%	94%	95%
	s	54%	443%	18%	15%	4%	5%	2%	3%
	n	4	4	3	3	4	4	4	4
Metoprolol	MW	7%	49%	58%	72%	81%	86%	88%	91%
	s	27%	18%	19%	14%	9%	6%	5%	5%
	n	4	4	3	3	4	4	4	4
Sulfamethoxazol	MW	0%	26%	82%	84%	86%	87%	89%	87%
	s	63%	25%	22%	18%	7%	7%	6%	6%
	n	4	4	3	3	4	4	4	4
Atenolol	MW	2%	15%	50%	56%	68%	71%	74%	82%
	s	17%	16%	19%	15%	10%	7%	10%	15%
	n	4	4	3	3	4	4	4	4
Sotalol	MW	9%	29%	81%	71%	92%	92%	98%	98%
	s	49%	18%	22%	18%	10%	10%	2%	2%
	n	4	4	3	3	4	4	4	4
Clarithromycin	MW	5%	22%	44%	39%	92%	92%	98%	98%
	s	12%	21%	29%	32%	10%	10%	2%	2%
	n	4	4	3	3	4	4	4	4
Ibuprofen	MW	3%	67%	40%	81%	66%	84%	59%	88%
	s	24%	3%	26%	12%	9%	8%	23%	6%
	n	4	4	3	3	4	4	4	4
Naproxen	MW	20%	67%	69%	80%	87%	87%	82%	82%
	s	39%	15%	6%	8%	5%	4%	11%	11%
	n	4	4	3	3	4	4	4	4
Methyl-Benzotriazol	MW	0%	44%	50%	72%	65%	79%	66%	80%
	s	36%	11%	23%	18%	11%	2%	16%	9%
	n	4	4	3	3	4	4	4	4
1-H-Benzotriazol	MW	-2%	3%	24%	29%	43%	43%	51%	51%
	s	21%	10%	17%	26%	7%	7%	15%	14%
	n	4	4	3	3	4	4	4	4

In **Bild 120** ist die Zusammenfassung der oben gezeigten Ergebnisse zu sehen. Für alle Spurenstoffe ist die Zunahme der Elimination mit steigender Ozondosis zu erkennen. Außerdem wird die verhältnismäßig schlechte Elimination von 1-H-Benzotriazol mit Ozon deutlich. Insbesondere für Ibuprofen, Methyl-Benzotriazol, Atenolol und Metoprolol ist die zusätzliche Elimination durch die biologische Nachbehandlung feststellbar, wohingegen bei den anderen Spurenstoffen kaum Effekte durch die biologische Nachbehandlung erkennbar sind.

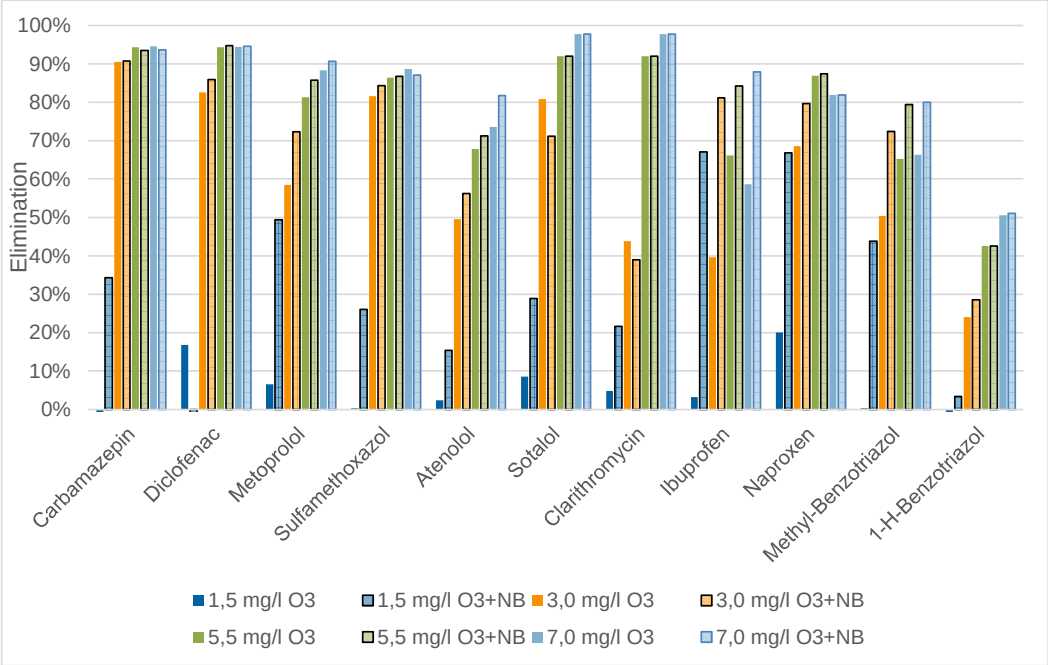


Bild 120: Elimination der Spurenstoffe bei unterschiedlichen Einstellungen der volumenproportionalen Steuerung jeweils dargestellt für die Ozonanlage (O_3) und die Ozonungsstufe bestehend aus Ozonanlage und biologischer Nachbehandlung (O_3 + NB)

Insgesamt scheint bei der Anwendung einer volumenproportionalen Steuerung zur Ozondosierung eine Ozondosis zwischen 3 und 5,5 mgO_3/l für eine Spurenstoffelimination zielführend zu sein. Da die benötigte Ozondosis stark vom geforderten Reinigungsziel abhängt, wird an dieser Stelle auf **Kapitel 6.1** verwiesen in dem die erforderliche Ozondosis für eine vorgegebene Spurenstoffelimination ermittelt wird.

In **Bild 121** ist die Elimination der Spurenstoffe über den eta SAK_{254} aufgetragen. Anhand dieser Abbildung wurden im Vorfeld der Versuchsreihe zur Regelung der Ozondosierung nach dem eta SAK_{254} (Versuchsreihe 2) vielversprechende Versuchseinstellungen festgelegt. Es zeigt sich, dass abgesehen von Clarithromycin und 1-H-Benzotriazol ab einem eta SAK_{254} von 30 % alle Spurenstoffe zu über 60 % eliminiert werden. Bei einem eta SAK_{254} von 43 % werden bis auf 1-H-Benzotriazol alle Spurenstoffe zu über 80 % eliminiert. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden im Rahmen der 2. Versuchsreihe eta SAK_{254}-Einstellungen von 30 und 40 % erprobt. Außerdem wurde die Einstellung 20 % gewählt um die Datenbasis in diesem Bereich zu verbessern.

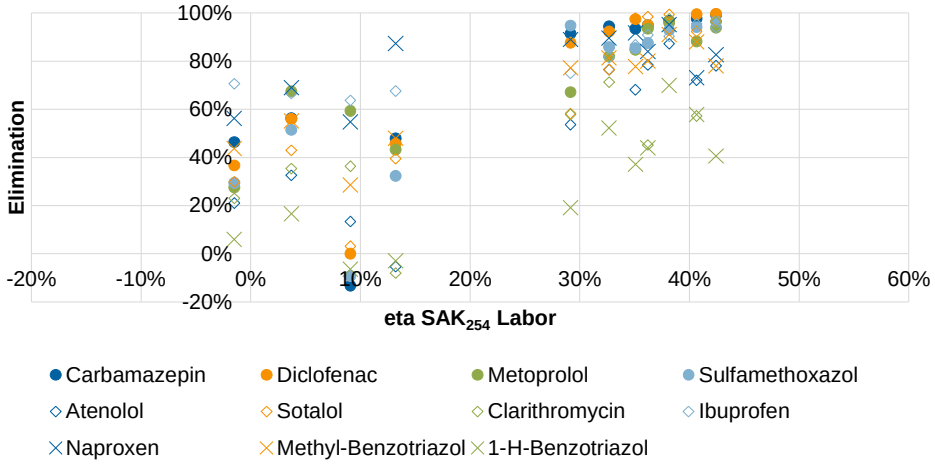


Bild 121: Elimination der Spurenstoffe aufgetragen über den eta SAK_{254} zur Ermittlung der Einstellungen für die zweite Versuchreihe

Versuchsreihe 2: Regelung nach eta SAK_{254}

Insgesamt wurden während der 2. Versuchsreihe an 10 Versuchstagen Proben für die Spurenstoffanalytik genommen. Dabei wurden vier Tage mit einer eta SAK_{254}-Einstellung von 30 % und jeweils drei Tage mit einer Einstellung von 20 bzw. 40 % beprobt. Wie bereits vorgestellt, gab es während des Versuchsbetriebs einige Störungen, z.B. einen defekten Schieber, und auch die Online-Messung des SAK_{254} funktionierte nicht immer zufriedenstellend, sodass nachfolgend nicht die Werte der Online-Messung sondern die aus den Laborwerten ermittelten eta SAK_{254}-Werte betrachtet werden. Allgemein zeigt **Tabelle 45** dass der geplante maximale Sollwert von 40 % an keinem Versuchstag erreicht wurde. Am 24.10.2018 wurde der maximale in dieser Versuchsreihe untersuchte mittlere eta SAK_{254}-Wert mit 37,3 % erreicht. An den beiden anderen Probenahmetagen mit einem eta SAK_{254}-Sollwert von 40 % wurden nur 26,8 bzw. 31,8 % durch die Regelung erreicht. Dies muss bei der Auswertung der Ergebnisse berücksichtigt werden.

Bild 122 und **Bild 123** stellen dieselben Zusammenhänge dar wie **Bild 118** und **Bild 119**, sind jedoch um die Ergebnisse der 2. Versuchsreiche (Regelung nach dem eta SAK_{254}) erweitert worden. Die Ergebnisse für die weiteren Spurenstoffe sind in **Bild 242** bis **Bild 244** und in **Bild 245** bis **Bild 247** im Anhang dargestellt.

Bild 122 zeigt, dass sich die Ergebnisse der 2. Versuchsreihe gut in die Ergebnisse der 1. Versuchsreihe einfügen. Das zeigt, dass unabhängig von der gewählten Steuer- bzw. Regelstrategie die Spurenstoffelimination mittels Ozonung eine starke Abhängigkeit von der Ozondosis aufweist. Ergänzt durch die Daten der 2. Versuchsreihe sind für die spezifische Ozondosis Aussagen für den Bereich zwischen 0,35 und 0,4 mg O_3/mg DOC möglich. Dieser Bereich war im Rahmen der 1. Versuchsreihe nicht abgedeckt.

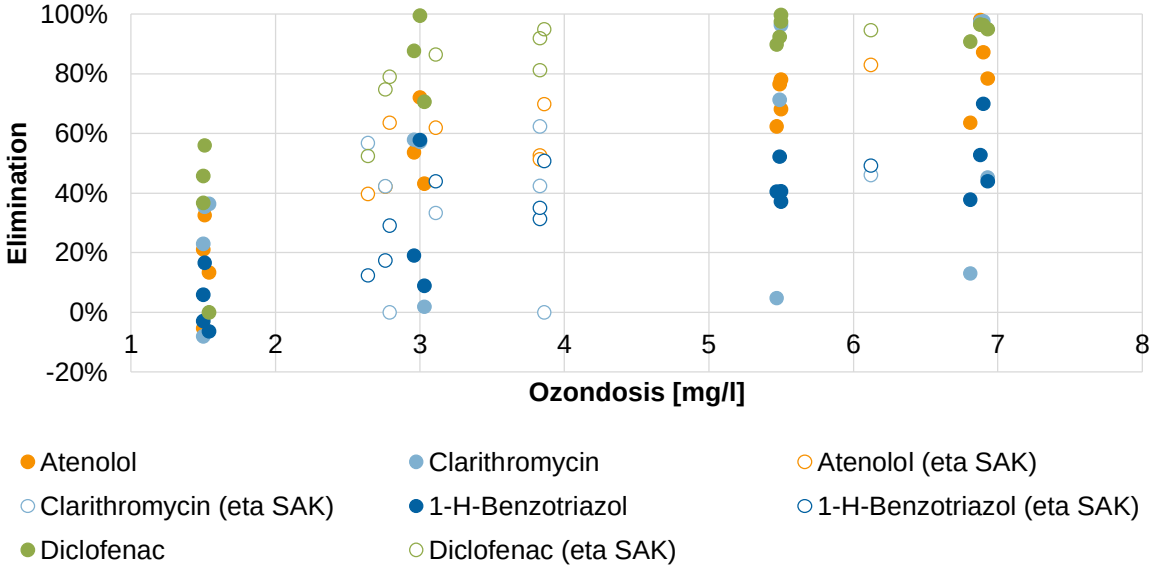


Bild 122: Spurenstoffelimination aufgetragen über die Ozondosis, erweitertet um die Ergebnisse der Versuchsreihe 2 (Regelung nach eta SAK_{254})

Insgesamt lassen sich die in Versuchsreihe 1 erzielten Ergebnisse bestätigen. Gut eliminierbare Spurenstoffe wie Diclofenac lassen sich ab einer spezifischen Ozondosis von 0,3 mg O_3/mg DOC zu über 80 % eliminieren, wohingegen für die 80 %-ige Elimination bei einem mäßig mit Ozon eliminierbaren Spurenstoff spezifische Ozondosen von ca. 0,45 mg O_3/mg DOC notwendig sind. Für die Spurenstoffe 1-H-Benzotriazol und Clarithromycin bestätigt sich der bereits in Versuchsreihe 1 aufgefallene Trend: 1-H-Benzotrazol kann mit keiner der erprobten spez. Ozondosen zu mehr als 60 % eliminiert werden, und für die Elimination von Clarithromycin lässt sich keine eindeutige Korrelation mit der spezifischen Ozondosis feststellen.

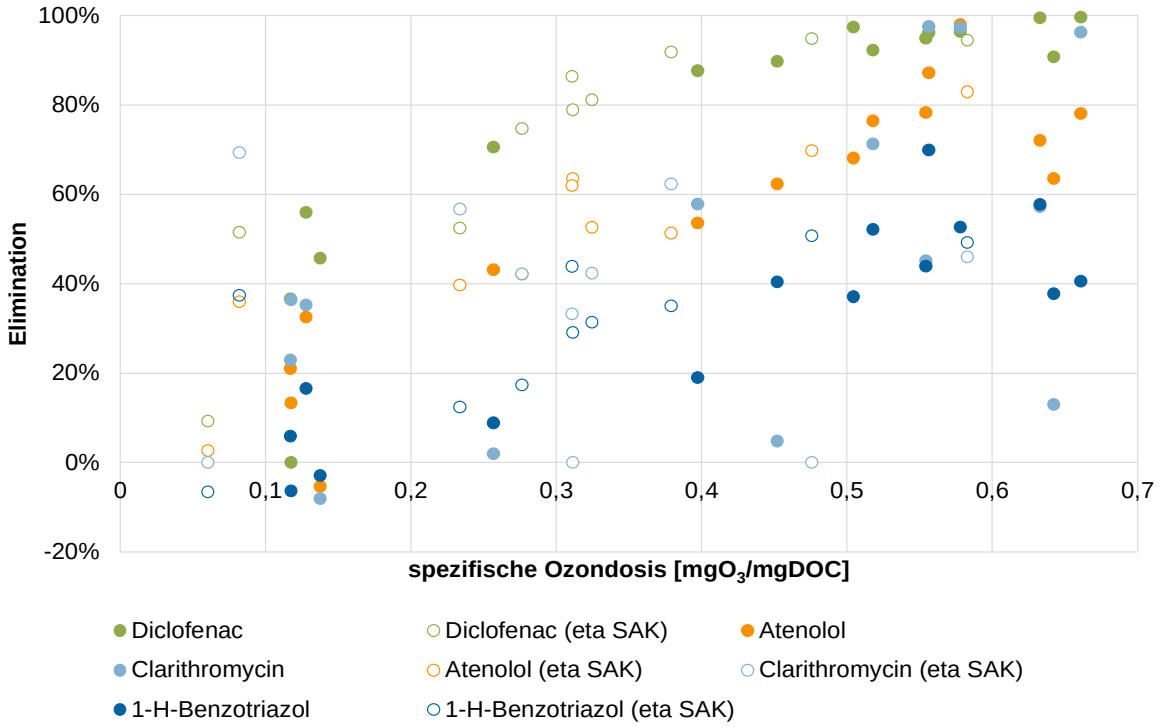


Bild 123: Spurenstoffelimination aufgetragen über die spezifische Ozondosis erweitertet um die Ergebnisse der Versuchsreihe 2 (Regelung nach eta SAK_{254})

Bild 123 zeigt auch, dass im Rahmen der 2. Versuchsreihe durchschnittlich geringere spezifische Ozondosen getestet wurden als in Versuchsreihe 1 und im Mittel somit auch niedrigere Spurenstoffeliminationen erreicht wurden.

Zusammenfassung Spurenstoffelimination Versuchsreihe 2 (eta SAK_{254})

Tabelle 50 fasst die Ergebnisse der Versuchsreihe 2 zur Regelung der Ozondosierung nach dem eta SAK_{254} zusammen. Dargestellt sind neben dem Mittelwert und der Standardabweichung für die Elimination in der Ozonungsstufe (Ozonung + biologische Nachbehandlung) auch der Mittelwert und die Standardabweichung für die Spurenstoffelimination in der Ozonanlage ohne biologische Nachbehandlung. Die Mittelwerte wurden jeweils über einen Bereich an Einstellungen für den eta SAK_{254} gebildet, da durch Schwankungen in der Regelung (vgl. **Kapitel 4.2.5.2**) die gebildeten Mittelwerte des eta SAK_{254} teilweise von den Sollwerten abwichen. Insgesamt wurden in der 2. Versuchsreihe geringere Ozondosen verwendet als in Versuchsreihe 1 was sich in geringeren Eliminationen der Spurenstoffe und im Mittel geringeren Ozondosen zeigt. Diese lagen für Versuchsreihe 1 bei 1,5, 3, 5,5 und 7 mg O_3/l wohingegen während der 2. Versuchsreihe mittlere Ozondosen von 1,6, 3,2 und 4,5 mg O_3/l eingesetzt wurden. Außerdem muss beachtet werden, dass für die Bereiche 20 - 25 % eta SAK_{254} und 30 -37 % eta SAK_{254} jeweils nur zwei Versuchstage ausgewertet wurden.

Tabelle 50: Mittelwert, Standardabweichung und Anzahl der Werte für die Spurenstoffelimination bei verschiedenen Einstellungen der Regelung nach dem eta SAK_{254}

		20-25%		25-30%		30-37%	
		O_3	O_3+NB	O_3	O_3+NB	O_3	O_3+NB
Ozondosis	MW	1,6 mg/l		3,2 mg/l		4,5 mg/l	
	s	1,5 mg/l		1,4 mg/l		2,3 mg/l	
eta SAK_{254} Labor	MW	12%		23%		31%	
	s	10%		14%		14%	
Carbamazepin	MW	38%	37%	79%	74%	77%	73%
	s	51%	46%	16%	19%	28%	32%
	n	2	2	6	5	2	2
Diclofenac	MW	41%	42%	76%	79%	74%	73%
	s	35%	46%	20%	16%	33%	30%
	n	2	2	6	5	2	2
Metoprolol	MW	24%	24%	64%	64%	67%	69%
	s	15%	34%	16%	17%	34%	28%
	n	2	2	6	5	2	2
Sulfamethoxazol	MW	31%	31%	76%	68%	66%	54%
	s	25%	40%	23%	21%	17%	31%
	n	2	2	6	5	2	2
Atenolol	MW	16%	22%	49%	57%	58%	61%
	s	19%	28%	16%	13%	33%	31%
	n	2	2	6	5	2	2
Sotalol	MW	34%	36%	82%	83%	55%	67%
	s	48%	51%	23%	18%	61%	43%
	n	2	2	5 *	4 *	2	2
Clarithromycin	MW	-	-	41%	48%	37%	51%
	s	-	-	38%	19%	16%	8%
	n	-	-	4	3	2	2
Ibuprofen	MW	34%	75%	35%	69%	40%	66%
	s	34%	13%	15%	4%	15%	5%
	n	2	2	6	5	2	2
Naproxen	MW	37%	46%	75%	77%	67%	74%
	s	26%	9%	16%	10%	13%	3%
	n	2	2	6	5	2	2
Methyl-Benzotriazol	MW	-15%	31%	50%	61%	40%	38%
	s	37%	9%	21%	21%	39%	41%
	n	2	2	6	5	2	2
1-H-Benzotriazol	MW	-5%	5%	39%	17%	31%	-25%
	s	18%	17%	9%	10%	26%	14%
	n	2	2	5	6	2	2

* Werte vom 15.10.2018 wurden aufgrund extremer Abweichung nicht berücksichtigt

In **Bild 124** ist die Elimination der Spurenstoffe zusammengefasst. Es zeigt sich eine Zunahme der Spurenstoffelimination mit steigendem eta SAK_{254} (20-25 % auf 25-30 %). Die Probenahmen zu den eta SAK_{254}-Werten > 30 % fanden am 22. und 24.10.2018 statt. In diesem Zeitraum kam es durch einen defekten Schieber zu einer Beeinflussung der Ozonanlage. Diese Betriebsstörung erklärt die Abnahme der Spurenstoffelimination bei steigendem eta SAK_{254}.

Auch in den Ergebnissen der Versuchsreihe 2 zeigt sich, dass 1-H-Benzotriazol mit Ozon verhältnismäßig schlecht zu eliminieren ist und dass insbesondere für Ibuprofen, Methyl-Benzotriazol, Atenolol und Metoprolol eine zusätzliche Elimination durch die biologische Nachbehandlung erkennbar ist. Allgemein konnte im Rahmen der Einstellungen für die Versuchsreihe 2 kein Spurenstoff zu über 80 % eliminiert werden. Eine Erweiterung des Datensatzes um die Ergebnisse der 1. Versuchsreihe (vgl. **Bild 127** bis **Bild 129**) zeigt jedoch, dass ab eta SAK_{254} Werten > 40 % einige der untersuchten Spurenstoffe zu über 80 % eliminiert werden können.

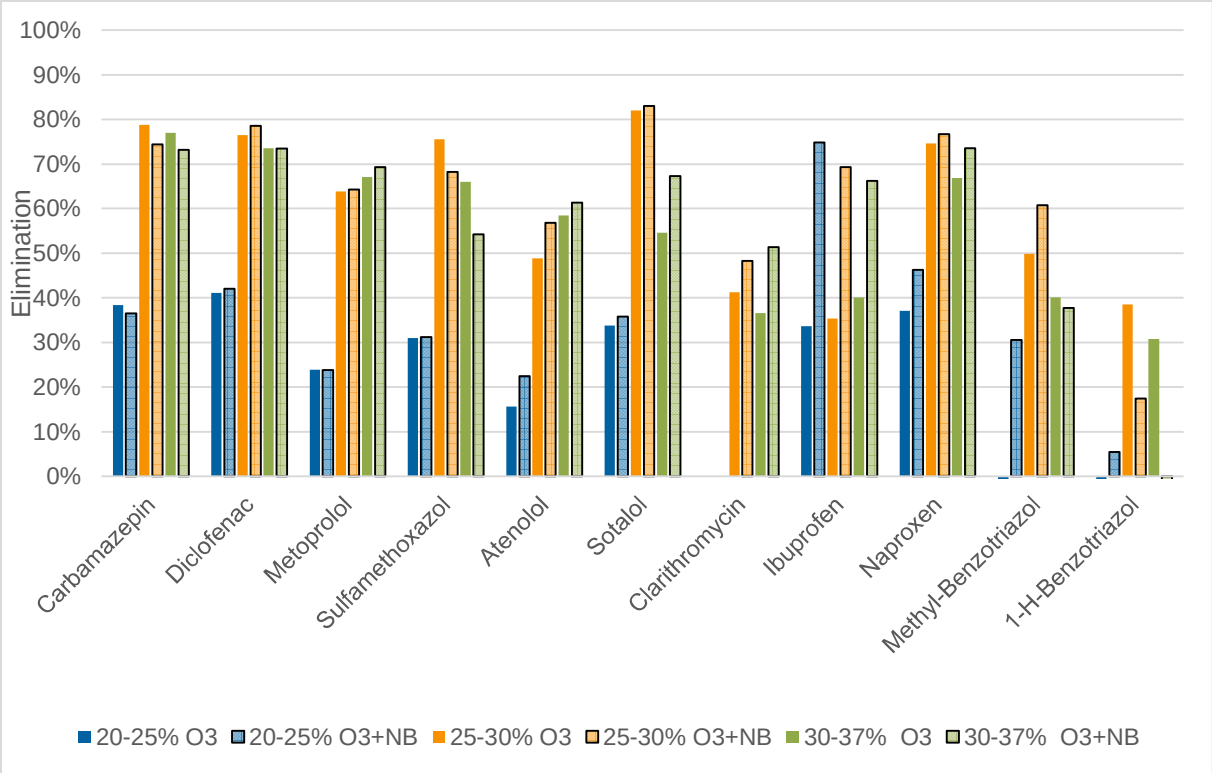


Bild 124: Elimination der Spurenstoffe bei unterschiedlichen Einstellungen der Regelung nach dem eta SAK_{254}

Insgesamt sind die im Rahmen der 2. Versuchsreihe getesteten eta SAK_{254}-Werte für die Bewertung der Spurenstoffelimination alleine nicht ausreichend. Die zusammengefasste Betrachtung der Ergebnisse der 1. und 2. Versuchsreihe legt jedoch nahe, dass die Regelung nach dem eta SAK_{254} bei höheren vorgegebenen Sollwerten erfolgsversprechend ist. Für die Festlegung eines eta SAK_{254}-Sollwerts wird jedoch zunächst die Festlegung eines Reinigungsziels benötigt. Deshalb wird an dieser Stelle auf **Kapitel 6.1** verwiesen, in dem das Reinigungsziel festgelegt wird. Die Korrelation zwischen Spurenstoffelimination und eta SAK_{254} wird in **Kapitel 4.2.5.6** detailliert betrachtet.

Verschiedene Einstellungen der Kammerbegasung bei eta SAK_{opt}

Aufgrund verschiedener Defekte am ursprünglichen Anlagenbestand der Kläranlage Köln Rodenkirchen musste die Versuchsreihe zu unterschiedlichen Einstellungen der Kammerbegasung nach nur einem Probenahmetag am 05.11.2018 eingestellt werden. Die Versuche zu unterschiedlichen Einstellungen der Kammerbegasung sollen nach Ende des Forschungsprojektes und Reparatur der Anlagentechnik nachgeholt werden. Der Probenahmetag wird in der folgenden Auswertung bei der 2. Versuchsreihe (Regelung nach dem eta SAK_{254}) mitberücksichtigt, da der Versuch mit einem Soll-eta SAK_{254}-Wert von 30 % betrieben wurde.

Zusammenfassung Spurenstoffelimination

Nachfolgend werden die Ergebnisse der beiden vorgestellten Versuchsreihen nochmals kurz zusammengefasst und die Steuer- bzw. Regelstrategien bezüglich ihrer Eignung zur Spurenstoffelimination hin bewertet.

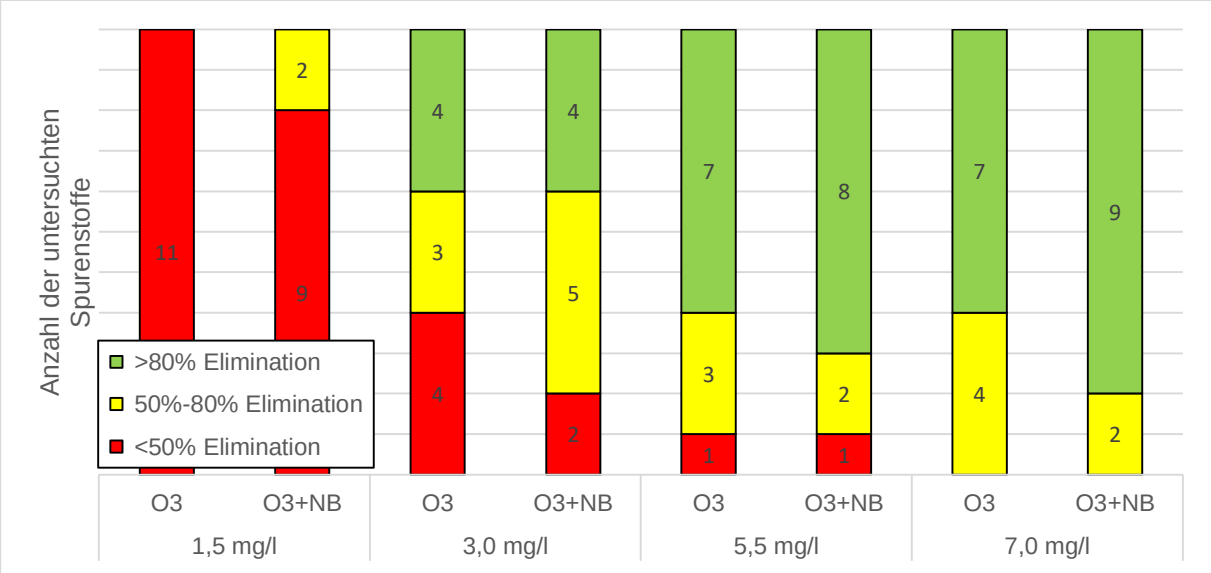


Bild 125: Anzahl der untersuchten Spurenstoffe, die zu < 50 %, 50 – 80 % bzw. > 80 % eliminiert wurden

Bild 125 zeigt die Anzahl der Spurenstoffe, die im Mittel während der dargestellten Einstellung zu über 80 % eliminiert wurden (grün), die Spurenstoffe, die im Mittel zu 50 bis 80 % eliminiert wurden (gelb) und die Spurenstoffe, die im Mittel zu weniger als 50 % eliminiert wurden (rot). Es zeigt sich, dass eine volumen-proportionale Ozondosis von 1,5 mg/l für die Spurenstoffelimination definitiv nicht ausreichend ist. Bei einer Ozondosis von 5,5 mg/l können acht der elf untersuchten Spurenstoffe zu über 80 % eliminiert werden. Bei zwei Spurenstoffen liegt eine Elimination zwischen 50 und 80 % vor und ein Spurenstoff wird zu weniger als 50 % eliminiert. Für eine Ozondosis von 7 mg/l verbessert sich das Ergebnis leicht auf neun Stoffe, die zu über 90 % eliminiert werden und nur zwei Stoffe, die maximal zu 80 % eliminiert werden. Eine leichte Verbesserung durch die biologische Nachbehandlung ist auch in dieser Darstellung für alle Ozondosen erkennbar.

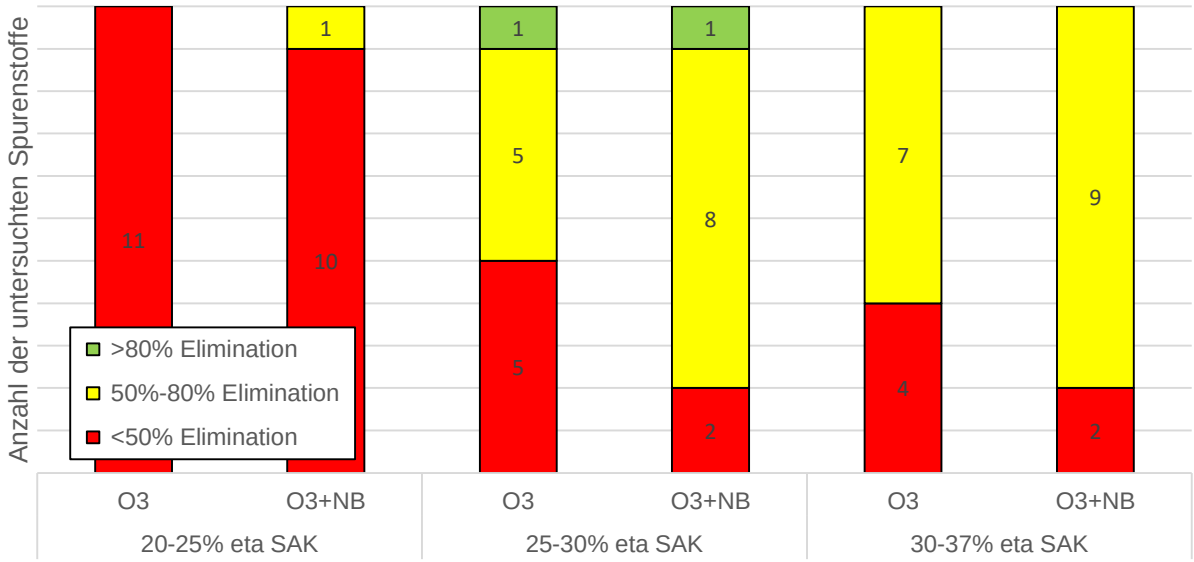


Bild 126: Anzahl der untersuchten Spurenstoffe, die zu < 50 %, 50 – 80 % bzw. > 80 % eliminiert wurden

Bild 126 zeigt die mittlere Elimination, die für die elf untersuchten Spurenstoffe während der 2. Versuchsreihe ermittelt wurde. Auch hier ist die weitere Verbesserung der Elimination durch die biologische Nachbehandlung klar auszumachen. Allgemein wirkt es, als wäre die Spurenstoffelimination bei der Regelung nach dem eta SAK_{254} deutlich schlechter als bei der volumenproportionalen Steuerung (**Bild 125**). Dies liegt aber insbesondere daran, dass während der Regelung nach dem eta SAK_{254} im Mittel geringere spezifische Ozondosen zugegeben wurden als in der 1. Versuchsreihe (vgl. **Bild 123**). Insgesamt sind die bei der Regelung nach dem eta SAK_{254} getesteten Sollwerteinstellungen für eine mittlere Elimination der getesteten Spurenstoffe > 80 % nicht ausreichend. Daher sollten weitere Versuche zur Regelung nach dem eta SAK_{254} mit höheren Sollwerteinstellungen erfolgen.

4.2.5.6 Eignung des SAK zur Bewertung der Spurenstoffelimination

Bild 127 bis **Bild 129** stellen die Elimination der einzelnen Spurenstoffe, aufgetragen über den eta SAK_{254}, der anhand der im Labor ermittelten SAK_{254}-Werte der 24-h-Mischproben bestimmt wurde, dar. Um eine größere Datenbasis zu haben, sind die Messwerte der 1. und 2. Versuchsreihe dargestellt. Für die bedarfsgerechte Dosierung von Ozon mit Hilfe des Regelkonzepts eta SAK_{254} ist es notwendig, dass eine Korrelation zwischen Spurenstoffelimination und eta SAK_{254} besteht. Dass diese vorliegt, wurde bereits in **Kapitel 4.2.5.1** gezeigt. Neben der Eignung zur Regelung kann anhand des eta SAK_{254}, wie (Wittmer, et al., 2013), (Wunderlin, et al., 2017) und (Hubaux, et al., 2017) bereits dokumentiert haben, die Spurenstoffelimination in einer Ozonanlage abgeschätzt werden. Durch die Abschätzung der Spurenstoffelimination über die Messung des SAK_{254} im Zu- und Ablauf der Ozonanlage und die anschließende Berechnung des eta SAK_{254} kann auf aufwändige Einzelstoffanalytik verzichtet werden.

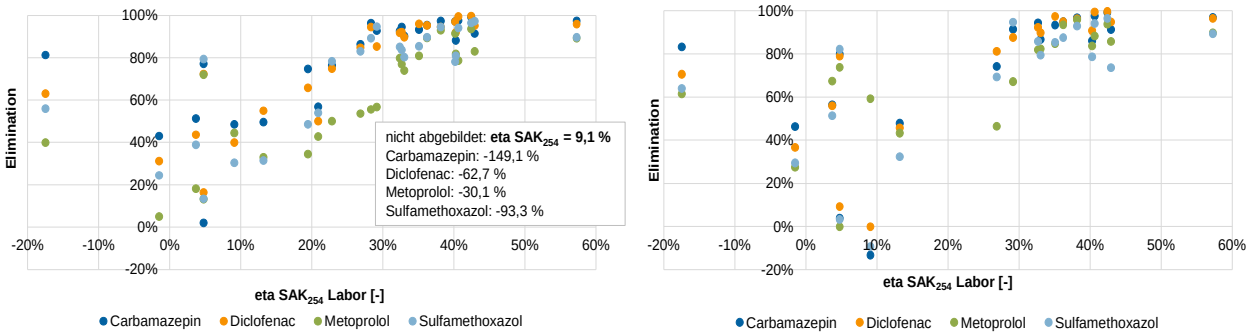


Bild 127: Elimination gut eliminierbarer Spurenstoffe aufgetragen über den im Labor gemessenen eta SAK_{254} (Versuchsreihe 1 und 2); links: in der Ozonanlage; rechts: in der Ozonungsstufe

Bild 127 zeigt die Elimination der gut mit Ozon zu eliminierenden Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac Metoprolol und Sulfamethoxazol in der Ozonanlage (links) und in der Ozonungsstufe (O_3 + biol. NB, rechts). Die Korrelation zwischen der Spurenstoffelimination und dem eta SAK_{254} ist in beiden Diagrammen gut erkennbar, jedoch ergeben sich für die Betrachtung der Ozonungsstufe im Bereich niedrigerer eta SAK_{254}-Werte stärkere Streuungen als bei der Betrachtung der Ozonanlage. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass bei geringen eta SAK_{254}-Werten auch geringere spezifische Ozondosen zudosiert werden und bei geringen Ozondosen biologische Effekte einen stärkeren Einfluss auf die Spurenstoffelimination haben.

Für die Regelung nach dem eta SAK_{254} ist ein Sollwert von 30 % bis 35 % zielführend, da ab diesem Wert die gut eliminierbaren Stoffe zuverlässig zu mindestens 80 % umgesetzt werden können.

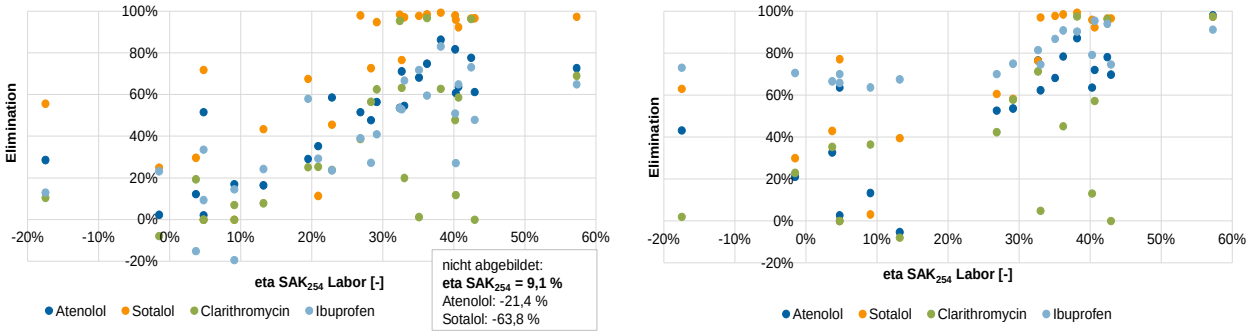


Bild 128: Elimination mäßig bis gut eliminierbarer Spurenstoffe aufgetragen über den im Labor gemessenen eta SAK (Versuchsreihe 1 und 2); links: in der Ozonanlage; rechts: in der Ozonungsstufe

Auch für die Spurenstoffe Atenolol, Sotalol, Clarithromycin und Ibuprofen zeigt sich ein Anstieg der Elimination in der Ozonanlage bei steigendem eta SAK_{254} (vgl. **Bild 128**, links). Die Korrelation ist jedoch nicht so eindeutig wie für die in **Bild 127** gezeigten Spurenstoffe. Für Sotalol zeigt sich bei niedrigen eta SAK_{254}-Werten keine klare Abhängigkeit, ab einem eta SAK_{254} von 35 % kann Sotalol jedoch zuverlässig zu über 80 % eliminiert werden. Auch für Ibuprofen ist der Zusammenhang zwischen eta SAK_{254} in der Ozonanlage und Elimination nicht ganz eindeutig. Auffällig ist jedoch die zusätzliche Wirkung der biologischen Nachbehandlung auf die Elimination von Ibuprofen. So kann durch biologische Effekte, unabhängig vom eta SAK_{254}, eine Ibuprofenelimination von mindestens 60 % erreicht werden. Die Elimination von Clarithromycin schwankt stark und selbst bei hohen eta SAK_{254}-Werten von > 40 % kann keine Elimination von Clarithromycin sichergestellt werden. Insbesondere bei niedrigen eta SAK_{254} Werten kann auch ein Effekt der biologischen Nachbehandlung auf die Elimination von Clarithromycin beobachtet werden. Für die Elimination von Atenolol zeigt sich eine gute Korrelation zum eta SAK_{254}, eine Elimination von über 80 % kann jedoch nur in Einzelfällen beobachtet werden. Bei einem eta SAK_{254} > 30% kann Atenolol sicher zu 60 % eliminiert werden.

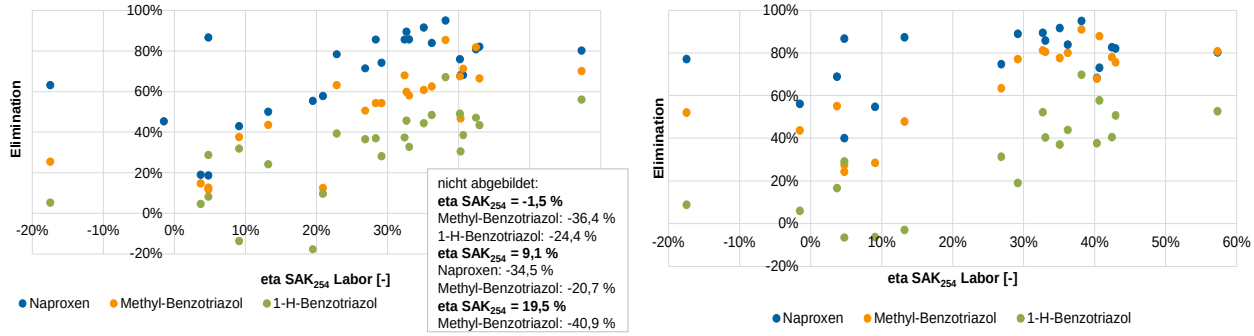


Bild 129: Elimination mäßig bis gut eliminierbarer Spurenstoffe aufgetragen über den im Labor gemessenen eta SAK_{254} (Versuchsreihe 1 und 2); links: in der Ozonanlage; rechts: in der Ozonungsstufe

Die Elimination der Spurenstoffe Naproxen, Methyl-Benzotriazol und 1-H-Benzotriazol korreliert gut mit dem eta SAK_{254} (siehe **Bild 129**, links). Zusätzliche Effekte durch die biologische Nachbehandlung spielen insbesondere im Bereich niedriger eta SAK_{254}-Werte eine Rolle. Für Naproxen lässt sich, wie auch für Diclofenac, Metoprolol, Carbamazepin und Sulfamethoxazol, ab einem eta SAK_{254} von > 30 % eine Elimination von > 80 % feststellen. Methyl-Benzotriazol und 1-H-Benzotriazol können bei den getesteten eta SAK_{254}-Werten nur zu maximal 70 bzw. 50 % eliminiert werden.

Allgemein zeigt sich, dass eine Korrelation zwischen dem eta SAK_{254} und der Elimination einzelner Spurenstoffe festgestellt werden kann, was die Voraussetzung für die Abschätzung der Spurenstoffelimination über den eta SAK_{254} ermöglicht. Unabhängig von der gewählten Steuer- bzw. Regelstrategie kann zukünftig anhand von Messungen des eta SAK_{254} die erreichte Spurenstoffelimination abgeschätzt werden. Außerdem unterstützen die gezeigten Ergebnisse den in **Kapitel 4.2.5.1** vorgestellten Zusammenhang zwischen eta SAK_{254} und Spurenstoffelimination und bestätigen somit auch die Eignung des eta SAK_{254} als Regelgröße für eine bedarfsgerechte Ozondosierung.

4.2.5.7 Identifikation möglicher Transformationsprodukte mittels STS

Während der Ozonung von kommunalem Abwasser reagieren organische Spurenstoffe direkt mit Ozon bzw. mit Hydroxylradikalen. Dabei werden Spurenstoffe nicht vollständig mineralisiert, sondern es kommt zur Bildung sogenannter Transformationsprodukte (TP). Um das Entstehen dieser TP zu untersuchen, wurde im Rahmen des Projektes ein Suspected Target Screening (STS) durchgeführt. Dabei wurden der Zulauf der Versuchsanlage (PN-F), der Ablauf der Ozonung (PN-D) und der Ablauf der biologischen Nachbehandlung (PN-C) auf potentielle TP analysiert. Es wurden jeweils zwei Probenahmen bei festen Ozondosierungen von 1,5, 3,0, 5,5 und 7,0 mg/l sowie zwei Probenahmen bei Steuerung der Ozonanlage über eta-SAK (30 %) durchgeführt. Bei allen Proben handelte es sich um volumenproportionale 24 h-Mischproben.

Beim STS werden nach chromatographischer Trennung und massenspektrometrischer Detektion Substanzen gesucht, die mutmaßlich in einer Probe enthalten sein können (Suspects). Dazu werden als Ausgangsinformation zunächst die exakten Massen der entsprechenden Verbindungen benötigt. Basis für das STS innerhalb dieses Projektes war eine Datenbank mit insgesamt 188 Einträgen, die in Einzelstoffexperimenten in der Literatur als TP nach Ozonung detektiert und identifiziert wurden. Als Muttersubstanzen wurden diejenigen Spurenstoffe ausgewählt, die im Rahmen der Routinequantifizierungen detektiert wurden (z.B. Sulfamethoxazol, Metoprolol und Carbamazepin) und deren Vorkommen und somit das Potential zur Bildung von TP gesichert war. Zudem wurden die TP weiterer Substanzen aufgenommen, deren Präsenz im Abwasser als allgemein bekannt gilt (z.B. Tramadol, Propanolol und Aminoantipyrin). Eine vollständige Auflistung aller TP, sortiert nach ihren Muttersubstanzen, ist im Anhang zu finden.

Da zur Identifizierung der Suspects in der Regel keine Referenzstandards zur Verfügung stehen anhand derer eine eindeutige Identifizierung möglich ist, können die detektierten TP nur mit einer gewissen Sicherheit erfasst werden. Generell werden nur solche Peaks als potentielle TP betrachtet, die in mindestens zwei von drei Replikaten detektiert wurden und die nicht im Zulauf zur Versuchsanlage enthalten waren (vereinzelte Ausnahmefälle bei sehr stark unterschiedlichen Peakflächen). Die zulässige Abweichung zwischen der theoretischen Masse eines TP und der detektierten Masse darf maximal 5 ppm betragen. Als Identifikationskriterien finden folgende Punkte Anwendung:

- Plausibilität der Retentionszeit
- Isotopenmusterübereinstimmung
- Vorhandensein und Plausibilität von Fragmenten
- Übereinstimmung von Fragmenten mit Literaturwerten
- Vorhandensein der Muttersubstanz im Zulauf der Versuchsanlage

Dabei erhöhen insbesondere vorhandene Fragmente und deren Übereinstimmung mit Literaturdaten die Identifikationssicherheit erheblich. Sind beispielsweise Fragmente vorhanden, die nicht mit der Summenformel eines TPs in Übereinstimmung zu bringen oder die unplausibel im Hinblick auf die Struktur des TPs sind, wird der entsprechende Suspect als falsch positiv verworfen. Unterdessen ist die Übereinstimmung des Isotopenmusters zwar hilfreich, wird aber aufgrund von gerätetechnischen und softwarebedingten Einschränkungen insbesondere bei Verbindungen mit geringen Signalintensitäten nicht als „hartes" Ausschlusskriterium angewendet. Im Folgenden soll das Vorgehen zur Identifizierung einer Substanz anhand eines TPs exemplarisch gezeigt werden. Cla-01 ist ein TP des Antibiotikums Clarithromycin. Bei einer Retentionszeit von 19.2 min wurde in mehreren Proben ein Peak mit einer Masse detektiert, die im Rahmen der erlaubten Abweichung von 5 ppm der exakten Masse (764.4791 Da als protoniertes Molekül) dieses TPs entspricht. Die Retentionszeit von Cla-01, die etwas höher liegt als die der Muttersubstanz Clarithromycin, ist als plausibel einzustufen. Dies wird ebenfalls durch Untersuchungen von (Merel, et al., 2016) belegt, bei denen die Retentionszeit von Cla-01 bei ähnlichen chromatographischen Bedingungen ebenfalls etwas höher liegt als die des Clarithromycins. Das Isotopenmuster stimmte in manchen Fällen mit dem theoretisch generierten Muster überein und die Muttersubstanz Clarithromycin konnte in den Zuläufen zur Ozonanlage detektiert werden. Zusätzlich konnten in Fragmentierungsexperimenten ein Fragment des potentiellen TPs generiert werden. Das zugehörige Spektrum ist **Bild 130** dargestellt. Das Fragment bei m/z 606 ist plausibel, da es der Abspaltung eines modifizierten Oxanrings entspricht. Dieses Fragment wird auch in der Literatur von (Lange, et al., 2006) bei der Fragmentierung von Cla-01 beschrieben. Insgesamt ist die Identifikationssicherheit dieses TPs somit als hoch zu bewerten.

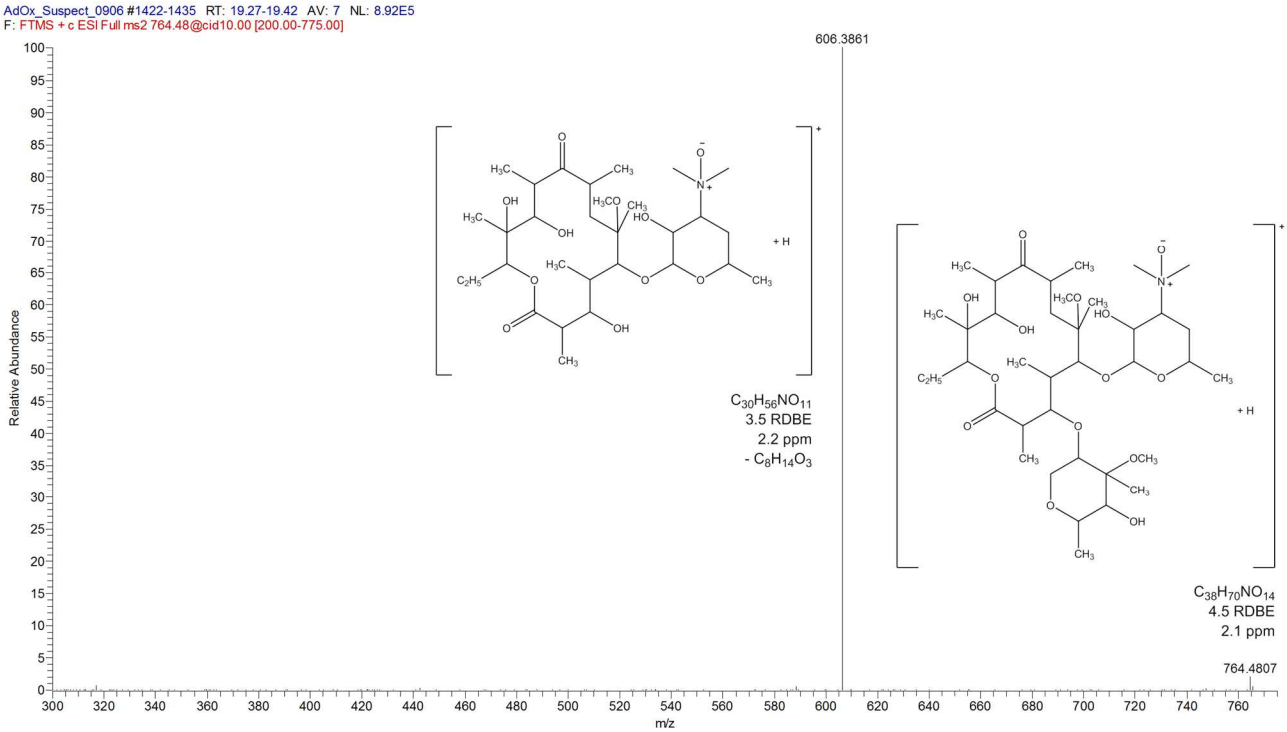


Bild 130: Fragmentspektrum von Cla-01.

Im Rahmen des STS konnten für insgesamt 60 Datenbankeinträge entsprechende Peaks in den analytischen Daten der Proben, die aus dem Ablauf der Ozonanalage genommen wurden, gefunden werden. Alle diese potentiellen TP sind, sortiert nach ihren Muttersubstanzen (s. **Tabelle 81** bis **Tabelle 104** im Anhang) aufgeführt. Zudem ist in dieser Tabelle ersichtlich, welche der zuvor beschriebenen Identifikationskriterien die einzelnen TP

erfüllen. Die gesamte Identifikationssicherheit der potentiellen TP ist über eine Farbkodierung dargestellt. Diese reicht von grün (hohe Identifikationssicherheit) über gelb (mittlerer Identifikationssicherheit) zu rot (niedrige Identifikationssicherheit). Die Einstufung zu einer hohen Identifikationssicherheit erfolgte, wenn ein TP durch einen Referenzstandard bestätigt wurde oder plausible Fragmente erzeugt wurden, die ebenfalls durch Literaturdaten bestätigt werden konnten. Insgesamt konnten für 60 Datenbankeinträge bei mindestens einer Probenahme ein Treffer erzielt werden. Von diesen 60 potentiellen TP konnten fünf Substanzen mit einer hohen Sicherheit identifiziert werden. Dabei konnte Met-03 als einziges TP durch einen Referenzstandard bestätigt werden (Übereinstimmung des TPs mit Retentionszeit und Fragmentspektrums der Referenzsubstanz). Für die Zuordnung einer mittleren Identifikationssicherheit mussten MS/MS Spektren mit Fragmenten, die für die vorgeschlagene Struktur des TPs plausibel sind, vorliegen. Im Gegensatz zur Kategorisierung als hohe Identifikationssicherheit lagen für diese Verbindungen keine Literaturdaten vor und es konnten in manchen Fällen nicht allen Fragmenten eine eindeutige Struktur zugeordnet werden. Insgesamt konnten 17 Verbindungen mit einer mittleren Identifikationssicherheit nachgewiesen werden. Für die TP mit geringer Identifikationssicherheit konnten keine Fragmentspektren generiert werden, sodass die lediglich die Identifikation über die Plausibilität der Retentionszeit, den Isotopenmustervergleich und das Vorhandensein der Muttersubstanz verbleibt.

Tabelle 51: Übersicht über die Rahmen des STS detektierten TP inklusive ihrer Identifikationskriterien und -sicherheit. Die Identifikationssicherheit wird über eine Farbkodierung angegeben: grün = hohe Identifikationssicherheit, gelb = mittlere Identifikationssicherheit, rot = geringe Identifikationssicherheit. ✓ = Kriterium erfüllt, ✗ / ✓ = Kriterium teilweise erfüllt, ✗ = Kriterium nicht erfüllt, ? = keine Aussage möglich.

Muttersubstanz	TP	Identifikationskriterien				
		Retentions-zeit	Isotopen-muster	Fragmente	Literatur-werte	Mutter-substanz
Aminoantipyrin	Aaa-01	?	✗	✗	✗	✓
	Aaa-02	✓	✗ / ✓	✗	✗	✓
	Aaa-03	✓	✗ / ✓	✓	✗	✓
	Aaa-04	?	✓	✓	✗	✓
	Aaa-07	?	✓	✗	✗	✓
	Aaa-08	✓	✗ / ✓	✓	✗	✓
	Aaa-09	✓	✗ / ✓	✗	✗	✓
	Aaa-10	✗	✗ / ✓	✗	✗	✓
Atenolol	Ate-02	✓	✗ / ✓	✗	✗	✓
	Ate-07	✓	✗ / ✓	✗	✗	✓
	Ate-10	✓	✓	✗	✗	✓
	Ate-11	✓	✗ / ✓	✗	✗	✓
	Ate-15	?	✗ / ✓	✗	✗	✓
	Ate-16	?	✗ / ✓	✗	✗	✓
Bisphenol A	Bpa-02	✓	✗	✗	✗	?
	Bpa-04	✓	✗	✗ / ✓	✓	?
Carbamazepin	Cbz-01	✓	✗ / ✓	✓	✓	✓
	Cbz-09	✓	✗ / ✓	✓	✗	✓
	Cbz-10	✓	✗ / ✓	✗	✗	✓
Clarithromycin	Cla-01	✓	✗ / ✓	✓	✓	✓
Coffein	Cof-06	✓	✓	✓	✗ / ✓	✗
Diclofenac	Dic-02	✓	✗	✗	✗	✓
	Dic-06	✓	✗ / ✓	✓	✗	✓
	Dic-09	✓	✗ / ✓	✓	✗	✓
Ethinyl-estradiol	Eth-01	?	✓	✗ / ✓	✓	?
	Eth-02	?	✗	✗	✗	?
Estron	Est-01	?	✓	✗ / ✓	✓	?
Formyl-aminoanti-pyrin	Faa-04	?	✓	✓	✗	✓
	Faa-06	?	✓	✗	✗	✓
	Faa-08	✓	✗ / ✓	✗	✗	✓
	Faa-09	✗	✗ / ✓	✗	✗	✓
Metoprolol	Met-01	✓	✗ / ✓	✓	✗	✓
	Met-02	?	✗ / ✓	✗	✗	✓
	Met-03	✓	✗ / ✓	✗ / ✓	✓	✓
	Met-04	✓	✗ / ✓	✗	✗	✓
	Met-07	?	✓	✗	✗	✓
	Met-09	✓	✗ / ✓	✗	✗	✓
	Met-13	✓	✓	✗	✗	✓
	Met-14	✓	✗	✗	✗	✓
	Met-16	✓	✗	✗	✗	✓

Muttersubstanz	TP	Identifikationskriterien				
		Retentions-zeit	Isotopen-muster	Fragmente	Literatur-werte	Mutter-substanz
	Met-17	✓	× / ✓	×	×	✓
Phenazon	Phe-03	?	✓	×	×	✓
	Phe-04	?	× / ✓	✓	×	✓
	Phe-05	✓	× / ✓	×	×	✓
	Phe-06	×	× / ✓	×	×	✓
Propanolol	Pro-02[1]	×	× / ✓	✓	×	×
	Pro-02[1]	✓	×	×	×	×
Propyphen-azon	Pph-05	?	✓	×	×	×[2] / ✓
	Pph-06	✓	? / ✓	✓	×	×[2]
	Pph-07	✓	× / ✓	×	×	×[2] / ✓
	Pph-08	×	× / ✓	×	×	✓
Sulfa-methoxazol	Smx-02	✓	× / ✓	× / ✓	✓	✓
	Smx-05	✓	?	✓	×	✓
	Smx-06	✓	×	×	×	✓
Tramadol	Tra-01	✓	× / ✓	✓	✓	✓
Triclosan	Tri-01	✓	× / ✓	×	×	?
β -Estradiol	β Es-01	?	✓	× / ✓	✓	?
4-Methyl-benzotriazol	4Mb-03	✓	× / ✓	×	×	✓
5-Methyl-benzotriazol	5Mb-04	✓	✓	×	×	✓
	5Mb-06	✓	× / ✓	×	×	✓

[1] Es wurden Peaks bei unterschiedlichen Retentionszeiten detektiert, die zu verschiedenen Isomeren gehören können.
[2] Propyphenazon konnte nicht detektiert werden. Allerdings ist die Bildung des TP trotzdem plausibel, da es aus anderen Muttersubstanzen gebildet werden kann.

Eine Übersicht, welches TP in welcher Probe gefunden werden konnte, ist in **Tabelle 52** dargestellt. Dabei wird ersichtlich, dass keine eindeutigen Muster für alle TP erkennbar sind. Für die Spurenstoffelimination ist bekannt, dass diese mit der Ozondosis, insbesondere mit der spezifischen Ozondosis, korreliert. **Bild 131** zeigt die Anzahl der detektierten TP von der spezifischen Ozondosis. Hierbei wurden die Proben berücksichtigt, bei denen eine feste Ozondosis beprobt wurde. Es ist ein Trend zur Zunahme der Gesamtzahl an detektierten TP mit Erhöhung der Ozondosis zu erkennen. Ob sich dieser allerdings mit weiterer Erhöhung der Ozondosis weiter fortsetzt, bleibt ungeklärt. Zudem sind die Konzentrationen der individuellen TP nicht erfassbar. Insgesamt hängt die Bildung eines TP nicht ausschließlich von der eingesetzten Ozondosis bzw. der spezifischen Ozondosis, sondern von mehreren Faktoren ab, was ebenfalls die Uneinheitlichkeit des Musters in Tabelle 52 erklärt. Weitere Faktoren, welche die TP-Bildung beeinflussen, sind die Ausgangskonzentration der Muttersubstanz, die Hydroxylradikal-exposition, die Zusammensetzung des DOC sowie die individuellen Reaktionswege, über die ein TP gebildet wird. Zudem hängt die Detektion eines TPs insgesamt stark vom gewählten analytischen Verfahren ab.

Tabelle 52: Vorkommen der detektierten TP bei unterschiedlichen Ozondosierungen bzw. bei Steuerung der Ozonanlage über eta-SAK

TP	Ozondosis [mg/l]								Eta SAK	
	1,5	1,5	3,0	3,0	5,5	5,5	7,0	7,0	30 %	30 %
Aaa-01							■			
Aaa-02									■	
Aaa-03								■		
Aaa-04				■	■					
Aaa-07				■	■		■	■	■	■
Aaa-08								■		
Aaa-09			■	■	■	■	■	■	■	■
Aaa-10			■			■				
Ate-02				■						
Ate-07*			■	■	■		■			
Ate-10							■			
Ate-11	■			■			■	■		■
Ate-15					■					
Ate-16		■		■		■	■		■	■
Bpa-02	■					■	■	■		
Bpa-04				■						
Cbz-01	■				■	■	■	■	■	■
Cbz-09							■			
Cbz-10							■	■		
Cla-01			■	■	■	■	■	■		
Cof-06				■						
Dic-02			■							
Dic-06									■	
Dic-09										■
Eth-01							■			■
Eth-02	■									
Est-01							■			■
Faa-04				■	■					
Faa-06				■	■		■	■	■	■
Faa-08			■	■	■	■	■	■	■	■
Faa-09			■			■				
Met-01								■		
Met-02	■			■			■	■		■
Met-03	■	■				■			■	■
Met-04								■		
Met-07				■						
Met-09*			■	■	■		■			
Met-13					■					
Met-14			■							
Met-16								■		

TP	Ozondosis [mg/l]								Eta SAK	
	1,5	1,5	3,0	3,0	5,5	5,5	7,0	7,0	30 %	30 %
Met-17							■			■
Phe-03				■	■		■	■	■	■
Phe-04								■		
Phe-05			■	■	■	■	■	■	■	■
Phe-06			■			■				
Pro-02*						■	■			
Pph-05				■	■		■	■	■	■
Pph-06								■		
Pph-07			■	■	■	■	■	■	■	■
Pph-08			■			■				
Smx-02		■					■	■	■	■
Smx-05			■							
Smx-06							■			
Tra-01			■	■			■	■	■	■
Tri-01		■	■	■	■	■	■			
β Es-01							■			■
4Mb-03							■	■	■	■
5Mb-04								■		
5Mb-06							■	■	■	■

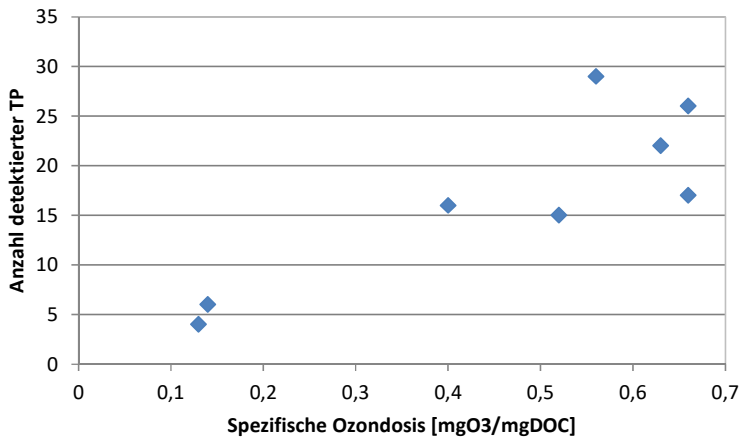


Bild 131: Anzahl detektierter TP in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis

Neben der Identifikation der einzelnen TP wurde ebenfalls ihr Verhalten in der biologischen Nachbehandlung mithilfe des STS untersucht. Um eine Eliminationsleistung der biologischen Nachbehandlung abschätzen zu können, wurden die Peakflächen der einzelnen Suspects im Zulauf und Ablauf der biologischen Nachbehandlung miteinander verglichen. Um die Peakflächen vergleichen zu können und Schwankungen im analytischen Prozess auszugleichen, wurden diese mithilfe von internen Standards, die den Proben während der Probenvorbereitung zugesetzt wurde, normiert. Aus den normierten Peakflächen wurde dann die Eliminationsrate bestimmt und die Eliminationsleistung in drei Kategorien eingeteilt. Diese sind keine/schlechte Elimination (< 25 %), mäßige Elimination (25 – 75 %) und gute Elimination (> 75 %). **Tabelle 53** zeigt die Ergebnisse dieser Betrachtung für jedes im Rahmen des STS detektierte TP. Für die Fälle, in denen ein TP in mehreren Proben gefunden und in unterschiedliche Kategorien bezüglich seines Verhaltens in der biologischen Nachbehandlung eingeordnet

wurde, wurde die Kategorie angegeben, in der es am häufigsten eingeordnet wurde. War diese Zuordnung nicht eindeutig, wurde die Kategorie mit der schlechteren Eliminationsleistung als konservative Betrachtungsweise gewählt. Insgesamt zeigt die biologische Nachbehandlung für die Mehrheit (ca. 40 %) der detektierten TP eine mäßige Eliminationsleistung. Etwa ein Drittel der TP können als gut eliminierbar eingestuft werden. Bei dieser Betrachtung wurden strukturidentische TP wie z.B. Aaa-04 und Faa-04 einfach gezählt. **Die in diesem Projekt angewendete biologische Nachbehandlung mit Blähton führt demnach zu einer Reduktion der meisten detektierten TP. Allerdings ist sie nicht für den Abbau aller TP geeignet und führt auch nicht zu einer hohen Eliminationsleistung für alle abbaubaren TP.**

Tabelle 53: Elimination der detektierten TP in der biologischen Nachbehandlung. Einteilung der Eliminationsleistung: + = hohe Elimination (> 75 %), +/- = mäßige Elimination (25 – 75 %), - = keine/schlechte Elimination (< 25 %)

TP	Elimination	TP	Elimination	TP	Elimination
Aaa-01	+/-	Cof-06	-	Met-17	-
Aaa-02	+	Dic-02	+/-	Phe-03	-
Aaa-03	+/-	Dic-06	+/-	Phe-04	+/-
Aaa-04	-	Dic-09	+	Phe-05	+/-
Aaa-07	-	Eth-01	+/-	Phe-06	+/-
Aaa-08	+/-	Eth-02	+/-	Pro-02	+/-
Aaa-09	+/-	Est-01	+/-	Pph-05	-
Aaa-10	+/-	Faa-04	-	Pph-06	+/-
Ate-02	-	Faa-06	-	Pph-07	+/-
Ate-07	-	Faa-08	+/-	Pph-08	+/-
Ate-10	+/-	Faa-09	+/-	Smx-02	+/-
Ate-11	+	Met-01	+	Smx-05	+
Ate-15	+/-	Met-02	+	Smx-06	+
Ate-16	+	Met-03	+	Tra-01	-
Bpa-02	+/-	Met-04	+	Tri-01	+/-
Bpa-04	-	Met-07	+	Es-01	+/-
Cbz-01	+	Met-09	-	4Mb-03	+/-
Cbz-09	-	Met-13	+	5Mb-04	+
Cbz-10	+	Met-14	+	5Mb-06	+/-
Cla-01	-	Met-16	+/-		

Insgesamt zeigen die Ergebnisse des STS, dass während der Ozonung wie erwartet TP gebildet und somit Spurenstoffe nicht vollständig mineralisiert werden. Das STS liefert rein qualitative Informationen, welche TP durch die Behandlung von Ozon entstehen. Konzentrationen können bedingt durch fehlende Referenzstandards nicht ermittelt werden. Zudem kann es zu falsch negativen Befunden kommen, da TP durch die gewählte analytische Methode ggf. nicht oder nicht sensitiv genug detektiert werden können. Zur Suche nach TP wurde eine Datenbank mit 188 Einträgen aus der Literatur verwendet. Für etwa ein Drittel dieser Einträge konnte in einer oder mehreren Proben das zugehörige TP detektiert werden. Von diesen detektierten TP konnten wiederum ca. ein Drittel mit einer mittleren oder hohen Identifikationssicherheit nachgewiesen werden. Inwiefern die Bildung dieser TP die Abwasserqualität und somit die Qualität des Gewässers positiv oder negativ beeinflussen, war nicht Gegenstand dieser Untersuchung. Ökotoxikologische Untersuchungen des Ablaufs der Ozonanlage im Rahmen dieses Projektes (vgl. **Kapitel 4.2.8**) deuten allerdings bislang auf keine negativen Effekte durch die Behandlung mit Ozon hin. Um TP nicht ins Gewässer einzutragen bzw. ihren Eintrag zu minimieren, wird eine biologische Behandlung der Ozonanlage nachgeschaltet. Die Ergebnisse des STS hinsichtlich der Wirksamkeit dieser Nachbehandlung zeigen, dass die meisten TP mäßig bis gut eliminiert werden können, jedoch für einige TP keine oder nur eine sehr geringe Elimination gewährleistet werden kann.

4.2.6 Großtechnische Untersuchungen: Aktivkohlefiltration

Der großtechnische GAK-Filter wurde im Zeitraum vom 14.08.2017 bis 05.11.2018 auf der KA Rodenkirchen mit der Aquasorb 5000-Aktivkohle betrieben und auf die Spurenstoffelimination untersucht. Der zeitliche Verlauf des Untersuchungszeitraums mit Darstellung der Probenahmetage kann dem **Bild 38** in **Kapitel 4.2.4.1** entnommen werden.

4.2.6.1 Betriebsparameter

Filtergeschwindigkeit, Kontaktzeit

Zur Vergleichbarkeit der drei Verfahren Ozonung, GAK-Filtration und dem Referenzfilter, wurden alle drei Verfahren unter den gleichen Bedingungen mit dem Ablauf der Nachklärung beschickt. Dabei betrug die mittlere Filtergeschwindigkeit im GAK-Filter 4,9 m/h, die mittlere Kontaktzeit in der Filterschicht lag bei 20 Minuten (Start mit 21 und Ende mit 19 Minuten).

Bettvolumina und Filterbetthöhe

In der folgenden Abbildung ist der Verlauf der durchgesetzten Bettvolumina durch den GAK-Filter sowie die Höhe der Filterschicht in Abhängigkeit der Versuchsdauer abgebildet. **Insgesamt erlangte der GAK-Filter im Versuchszeitraum vom 14.08.2017 bis 05.11.2018 einen Durchsatz von rd. 40.500 BV, was 32.400 BV pro Jahr entspricht.** Der Beprobungszeitraum beginnt erst ab 4.755 BV, da erst ab diesem Zeitpunkt ein störungsfreier Betrieb des GAK-Filters verzeichnet werden konnte. Aufgrund von Wartungsarbeiten an der dem Filter vorgeschalteten Siebtrommel, wurden im Zeitraum vom 26.02.2018 bis 11.04.2018 (23 Tage) nur 322 BV durchgesetzt. Zu Beginn der Versuchsdurchführung betrug die Filterschichthöhe 1,64 m. Über den Versuchszeitraum von 15 Monaten konnte ein Aktivkohleverlust von 10 cm festgestellt werden, sodass die Filterschichthöhe bei Versuchsende bei 1,54 m lag. Da im gesamten Versuchszeitraum kein Austausch der Kohle erfolge, ist der Schwund entweder auf geringfügige Auswaschungen der Aktivkohle aus dem Filter oder auf eine eventuelle Verdichtung der Kohle über die Zeit zurückzuführen.

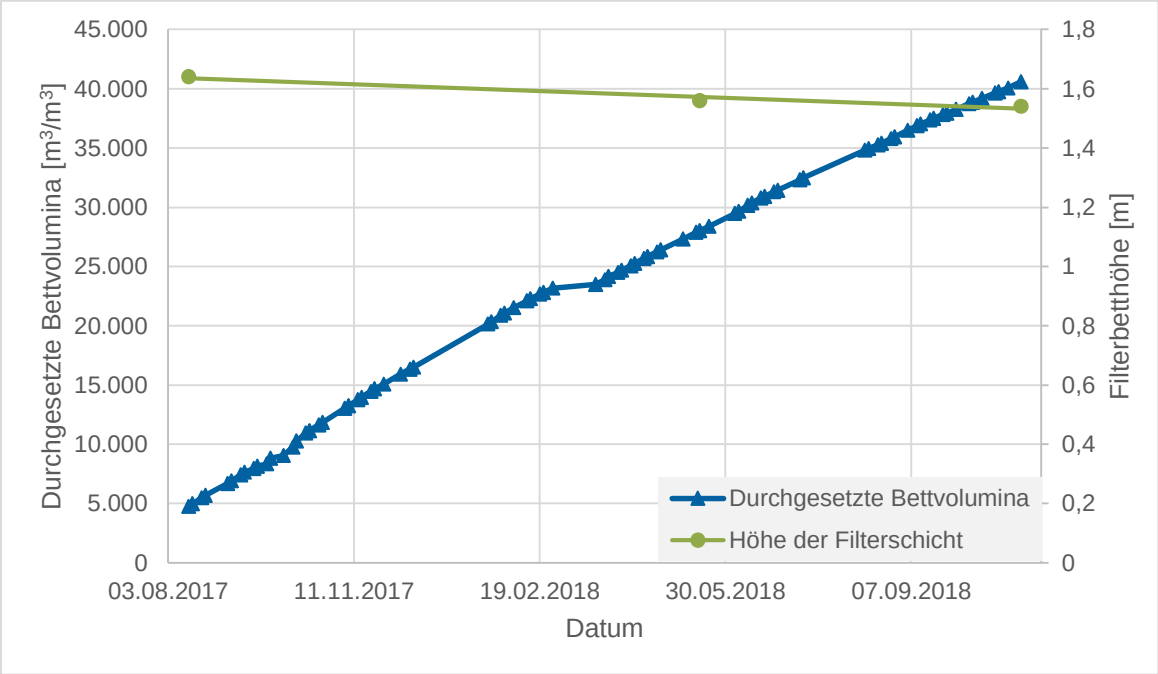


Bild 132: Durchgesetzte Bettvolumina und Höhe der Filterschicht

Bei der Inspektion des Düsenbodenraumes im Januar 2020 wurde nur eine geringe Menge von Ablagerungen augenfällig (s. **Bild 133**), geschätzt 100-200 Liter. Dies ist deutlich weniger, als von anderem Betreiber mit GAK im Biofor berichtet wird. Die Kombination aus „grober" Schlitzweite der Filterdüse von 2,5 mm mit Stützkohle 4*8 Mesh sowie das Spülprogramm mit Anfahrrampe und abgestuften Abfahrrampen hat sich darin bewährt, einen Durchschlag der Filterkohle 8*30 Mesh in den Düsenbodenraum zu vermeiden.

Bild 133: Kaum Ablagerung im Düsenbodenraum bei Revison im Januar 2020

Weiterhin sind gegenüber früheren Filtrationszeiten des BIOFOR keine Ablagerungen von Algen und Laub auffällig. In den Eintrittsöffnungen der Filterdüsen haben sich keine Blattstiele verfangen. Die vor dem AdOx-Betrieb vorgenommenen Umbauten an der Nachklärung (Optimierungen Einlaufbauwerk und Ablaufrinne, Abdeckung Ablaufrinnen) und der Austausch eines Rechens gegen ein Trommelsieb stellen eine offen sichtliche Verbesserung für den Filterbetrieb dar.

Spülintervall

Die automatische Spülung wurde im PLS zeitabhängig definiert. Der Aktivkohlefilter wurde zwei Mal wöchentlich automatisch gespült. Im nachstehenden Bild ist der Druckverlauf im GAK-Filter beispielhaft für eine Woche (KW 25) dargestellt. Die Druckmessung fand dabei im Düsenbodenraum statt. Die zwei Spülungen pro Woche, die am 19.06.2018 und 22.06.2018 erfolgten, können dem Diagramm sehr deutlich als Druckabfall entnommen werden. Der Druck schwankt außerdem in Abhängigkeit des Tages- und Nachtzuflusses. Der Druckverlauf im GAK-Filter zeigt jedoch deutlich, dass sich vor den Spülungen kein Druck aufbaut. Grund hierfür kann die geringe AFS-Konzentration im Ablauf des Trommelsiebes bzw. im Zulauf des Filters von im Mittel 2 mg/l sein und damit die geringe Feststoffraumbeladung des Filters. Das Ergebnis lässt darauf schließen, dass der GAK-Filter länger als

drei Tage ohne Spülung betrieben werden könnte. Die Ermittlung des theoretischen Spülintervalls kann der **Tabelle 54** entnommen werden. Demnach könnte der großtechnische GAK-Filter etwa 23 Tage ohne Spülung betrieben werden. Hierbei wurde eine maximale Beladung von 2 kg_{AFS}/m^3_{GAK} bis zur Spülung zu Grunde gelegt (Benstöm, et al., 2014).

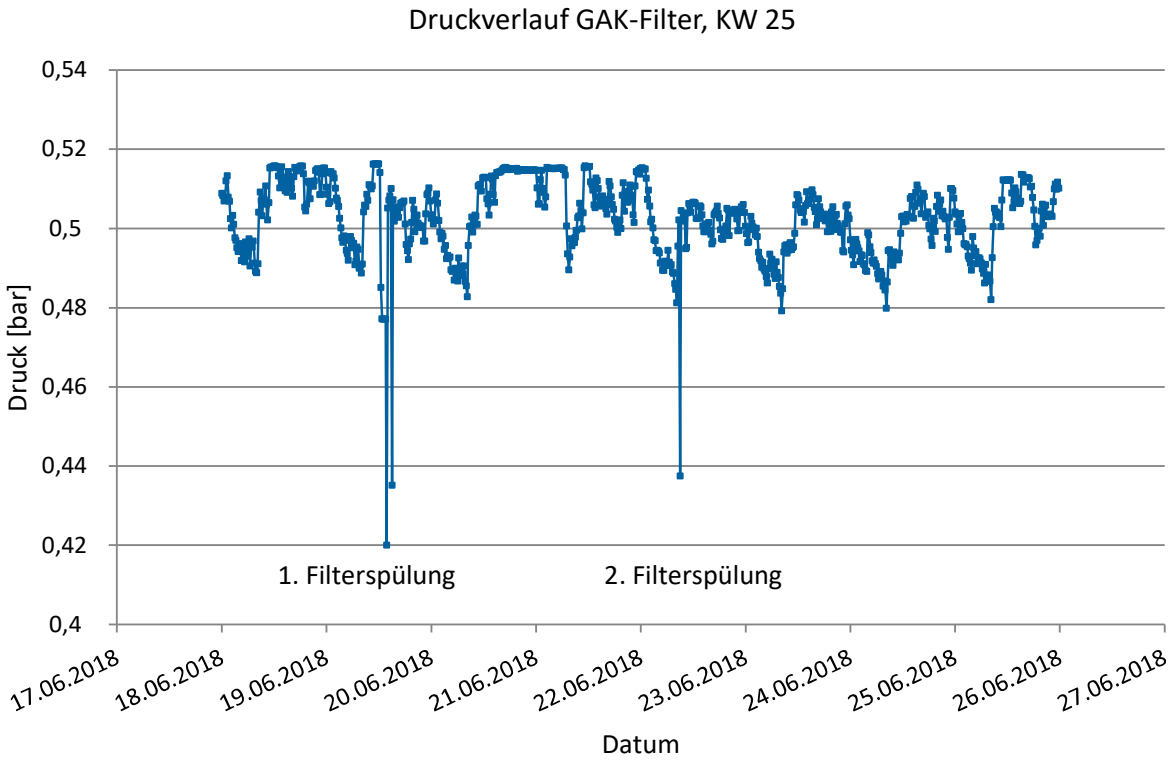


Bild 134: Druckverlauf im GAK-Filter beispielhaft für die KW 25

Tabelle 54: Ermittlung des Spülintervalls für den großtechnischen GAK-Filter

BV [m³/m³]	Betriebs-tage [d]	Zufluss [m³/d]	AFS_{Zulauf} [mg/l]	AFS_{Ablauf} [mg/l]	$AFS_{Differenz}$ [mg/l]	AFS-Fracht im Filter [kg/d]	Filtervol. [m³]	AFS-Beladung [kg/m^3_{GAK}]	Betriebstage ohne Spülung [d]
40.588	449	3.899	2,0	1,05	0,95	3,70	43,13	0,086	23,3

Spülgeschwindigkeit, Bettausdehnung

Bei der Spülung sind die im Filterbetrieb eingelagerten Feststoffe auszutragen, aber das Filterkorn selber nicht. Dafür sollte die Spülgeschwindigkeit so gewählt werden, daß sich das Filterbett bei der Spülung um etwa 20% ausdehnt. Für die Einstellung wurde auf die Ergebnisse der Halbtechnik zurückgegriffen, welche mit derselben Kohlesorte in einer Plexiglassäule ermittelt wurde (**Bild 48**). Die Datenblätter des Kohlelieferanten weisen für eine 20%ige Bettausdehnung deutlich höhere Spülgeschwindigkeiten aus. Für die Inbetriebnahmen des Filterspülung wären diese Datenblätter unpassend gewesen, wie sich bei der Kontrolle herausstellte. Zur Kontrolle der Bettausdehnung wurden verschiedene Methoden ausprobiert. **Die Streulicht-Trübungsmessung, welche bei den StEB Köln als „Seilsonde" zur Überwachung des Schlammspiegels in der Nachklärung mobil verfügbar ist, hat sich als trennscharf bewährt, um die Bettausdehung durch Detektion schwarzer Aktivkohlekörner im schwarzen Spülwasser zu erfassen. Als ein Ergebnis von AdOx Köln kann vor der Inbetriebnahme eines GAK-Filterbettes auf Basis von Herstellerangaben, ohne Kontrolle der Bettausdehnung für die gelieferte Charge, nur eindringlich gewarnt werden.**

4.2.6.2 Energie- und Betriebsmittelbedarf

Der Energie- und Betriebsmittelbedarf der Aktivkohlefiltration ergibt sich durch den Filter 2 mit Kornaktivkohle selber, sowie anteilig durch die Einbindung innerhalb der Verfahrensstufe Filtration.

Verfahrensstufe Filtration

Die Aussagen zum Bedarf der Verfahrensstufe Filtration gelten gleichlautend für alle in den Filtern 1 bis 3 eingesetzten Filtermaterialien, also für gebrochenen Blähton, Kornaktivkohlefilter und Biolit. Im Filtrationsbetrieb fällt mehr Spülabwasser an, als an Spülwasser eingespeist wird: Bei der Entleerung des Filters zu Beginn der Spülung, durch Anfiltrieren mit Rohwasser statt mit Spülwasser. Um den Bedarf für das bereits einmal filtrierte Spülwasser zu reduzieren, wurde die Einstellung zum Anfiltrieren für einzelne Filter optimiert. Eine weitere Abwassermenge fällt bei Spülung des Trommelsiebes eingangs der Filtration an. Durch die Auswertung eines kurzen Zeitfensters ab dem Absenken eines Filters, dem Start einer Spülung, wurde der Betriebsmittelbedarf an Spülwasser und Spülabwasser den einzelnen Filtern zugeordnet. Der Energiebedarf durch Betrieb des Trommelsiebes, den Rohwasserpumpen zur Beschickung der Filter, den Spül(ab)wasserpumpen und den Spülluftgebläsen sowie der Steuerluftversorgung wurde summarisch erfasst und auf die filtrierte Abwassermenge umgelegt. Kurzum für alle Verbraucher der Filtration, welche nicht der Ozonung zuzuordnen sind. **Damit ergab sich von 2018-03-20 bis 2018-11-14 („2018") ein Energiebedarf der Filtration von 46 Wh/m3 behandeltes Abwassser.** Kenndaten zum Bedarf der Filtration als Verfahrensstufe sowie zu den einzelnen Filtern sind im Anhang in **Tabelle 77** und **Tabelle 78** aufgeführt.

Skalierung der Filtration für Stammheim

Bei der Skalierung der Filtration aus der Pilotanlage Rodenkirchen auf Stammheim sind a) abweichende geometrische Verhältnisse vom Ablauf der Nachklärung über eine Siebung bis zum Pumpenschacht für die Beschickung der Filtraton zu berücksichtigen. Für den Energiebedarf der Pilotanlage sind als Optimierungspotentiale b) der Energiebedarf für die Förderhöhe des Rohwassers sowie c) der Energiebedarf für die Steuerluft auffällig.

a) Anbindung an den Ablauf der Nachklärung

In Stammheim werden die Nachklärbeckern derzeit umgebaut und die Ablaufschwellen erhöht. Nach Festlegung für die Art der Siebung ist die Hydraulik neu zu rechnen, die Höhenstände im Pumpensumpf und die Förderhöhe für die Rohwasserpumpen sind neu festzulegen.

b) Optimierung Förderhöhe der Rohwasserpumpen

Dabei sind die Druckniveaus im Filter 2 zu beachten, bei den Höhenkoten in **Bild 25** bezogen auf Meter Anlagen-Null „mAN" (Sohle des Düsenbodenraumes). Die Sonde und somit die Bezugshöhe für den Filtrationsdruck und den Spüldruck befindet sich auf 0,5 mAN. Ein Filtrationsdruck von 504 mbar entspricht 5,61 mAN. Der Wasserspiegel liegt während der Filtraton bei 5,40 mAN. Im Filtrationsbetrieb liegt der mittlere Druckverlust also bei 21 cm. Die Beschickung erfolgt aus der Rohwasserverteilerrinne über eine Zahnschwelle in den Rohwasserfallschacht bei 8,4 mAN, ausreichend für einen Druckverlust von 3 m. Im BIOFOR-Filter erfolgt die Beschickung permanent für den baulich maximal möglichen Druckverlust, ob er nun aktuell benötigt wird oder nicht. Wenn nicht, dann verfällt die Förderhöhe der Rohwasserpumpe im Rohwasserfallschacht – als Wasserfall. Mit der konstant druckverlustarmen Aktivkohle könnten bei anderer baulicher Konfiguration knapp 3 m Fördehöhe eingespart werden. Von diesem Potential können in Stammheim etwa 1,5m aktiviert werden, bei Ergänzung zusätzlicher Schwellen für die Rohwasserverteilung. Das sich die Stammheimer Rohwasserverteilerrinnen zum Ablauf an den äußeren Kanten des Filtergebäudes nach oben verziehen, ist für diese Optimierung der innere

Bereich aller vier Filterflügel zu nutzen. Die ursprüngliche Planung zur Anordnung der Filtration (GAK oder Ozonung) auf zwei der vier Filterflügel ist damit nicht möglich.

c) Steuerluft

Die in die Jahre gekommene Steurluftversorgung hat mit 14% einen sehr hohen Anteil am Energiebedarf der Filtration. Nach einer Revison der Maschinentechnik ist der Bedarf neu aufzunehmen.

Die möglichen Auswirkungen von a) bis c) wurden nicht beziffert. In der Hochrechnung der Betriebskosten von der Pilotanlage auf Stammheim wurde der Energiebedarf für die Filtration unverändert übernommen.

Einzelner Filter-2 zur Filtration über Kornaktivkohle (GAK)

Im Vergleich der drei eingesetzten Filtermaterialien weist Kornaktivkohle die besten Filtereigenschaften für den im Aufstrom betriebenen BIOFOR-Filter auf. Die Filtration über Aktivkohle hat mit 504 mbar den niedrigsten Filtrationsdruck, welcher sich in der Laufzeit bis zur nächsten Spülung kaum merklich verändert (Variationskoeffizient VK 2,1%). Die Streuungsmaße der Absenkzeit (Variationskoeffizient VK 22,1%) sowie für den erforderlichen Spüldruck (VK 4,8%) liegen etwas höher als für den gebrochenen Blähton. Das ist einer ungleichmäßigeren Kornverteilung der Aktivkohle geschuldet, welche sich aber im Aufstrom-Betrieb positiv auf die Adsorption auswirkt. In 2018 zeigte sich der Filtrationsdruck für den Aktivkohlefilter auch bei stürmischem Wetter unbeeinflußt von den höheren Feststoffgehalten im Ablauf der Nachklärung, im Unterschied zu den anderen Filtermaterialien (**Bild 135**).

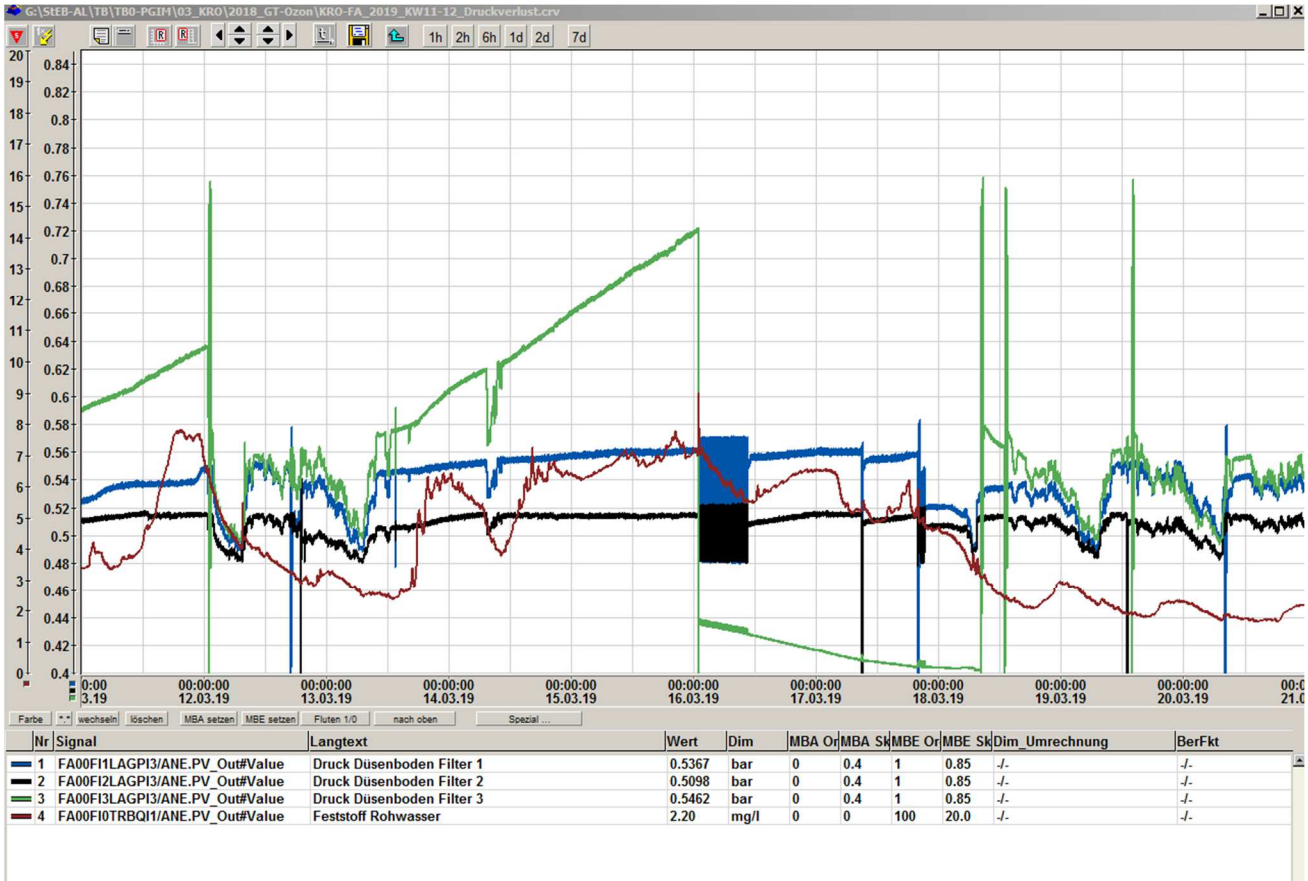


Bild 135: Druckverläufe Filter 1 bis 3 und Online-TS bei Sturm Eberhard inklusive Nachlauf, März 2019

In „2018" waren 2 Spülungen pro Woche ausreichend. Dafür war 0,6% der filtrierten Abwassermenge als Spülwasser erforderlich; 2,3% fielen als Spülabwasser an. Die Diskrepanz ist duch das Anfiltrieren des frisch gespülten Filtrationsbettes bedingt, welche bei der größeren Kornspreizung der GAK sowie deren adsorptiven Eigenschaft länger eingestellt wurde, als für die anderen Filtermaterialien. Der für eine Spülung erforderliche Druck lag im Mittel bei 550mbar.

Nach Ablauf der Projektes AdOx Köln wurde die Ozonung von 2019-02-08 bis 2019-09-12 („2019") weiter betrieben. In dieser Zeit nahmen Betriebsdrücke und Absenkzeit ähnliche Werte an wie in „2018" (**Bild 191**). In einer einzigen Betriebsphase im Juni/Juli 2019 hätte jedoch Veranlassung bestanden, in den automatisch gesteuerten Spülzyklus manuell einzugreifen: Durch Erhöhung der Spülfrequenz sowie durch Kontrolle der Bettausdehnung und ggf. Anpassung der Spülgeschwindigkeit für die GAK und den gebrochenem Blähton.

Die in über 8 Monaten Betrieb in 2018 ausgewiesenen, sehr guten Eigenschaften der Kornaktivkohle als Filtermaterial im Aufstrom betriebenen BIOFOR-Filter haben sich in 2019 für weitere 7 Monate bestätigt. **Die mechanische Standzeit der Kornaktivkohle war zum Ende der Versuche noch nicht ausgereizt, eine mechanische Begrenzung der Laufzeit nicht absehbar – eine positive Überraschung gegenüber den Annahmen bei Start des Projektes.**

4.2.6.3 Standardparameter

Im Folgenden werden die Ergebnisse der großtechnischen Filteruntersuchungen für den Kohlenstoff ($CSB_{filtriert}$ und DOC) und den spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK_{254} und SAK_{366}) dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Groß- und Halbtechnik werden die Ergebnisse der halbtechnischen Untersuchungen mit der Vorzugsaktivkohle (Aquasorb 5000) in den nachstehenden Abbildungen aufgeführt. Die Untersuchung des großtechnisch betriebenen GAK-Filters erfolgte im Zeitraum vom 14.08.2017 bis 05.11.2018 und endete mit einem durchgesetzten BV von rd. 40.500. Die Analyse der Standardparameter begann ab etwa 4.800 BV. Alle weiteren untersuchten Standardparameter können dem Anhang entnommen werden.

<u>$CSB_{filtriert}$</u>

In der Darstellung der auf den Zulauf normierten Ablaufkonzentrationen des $CSB_{filtriert}$ c/c0 (s. **Bild 136**) wird deutlich, dass bereits ab Beginn der Beprobung (4.800 BV) ein CSB-Durchbruch von etwa 60 % (c/c0 = 0,6) vorlag. Ab etwa 10.000 BV wird der vollständige Durchbruch (c/c0 = 0,8) erreicht und es bleibt nur noch eine Restelimination bis zum Versuchsende (40.500 BV) zwischen 10 und 25 %. Vereinzelte Werte von c/c0 > 1,0 resultieren aus der Berechnungsmethode im Falle von sehr niedrigen Zulaufkonzentrationen. Der Verlauf der Durchbruchskurve des großtechnischen Filters weist unabhängig von der Kontaktzeit einen ähnlichen Verlauf wie die Durchbruchskurven der halbtechnischen Untersuchungen sowohl auf der KA Rodenkirchen als auch auf dem GKW Stammheim auf.

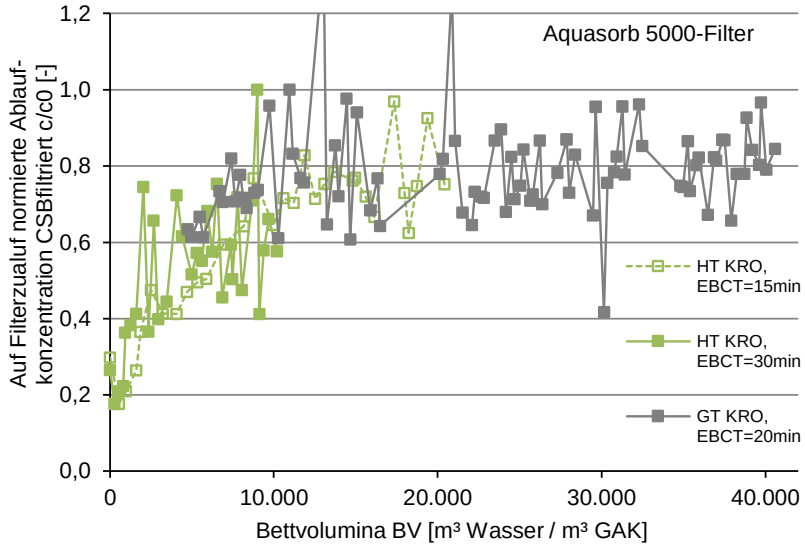


Bild 136: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration $CSB_{filtriert}$ für die Aquasorb 5000-Filter

DOC

Dem **Bild 137** kann die DOC-Ablaufkonzentration des Filters, normiert auf dessen Zulaufkonzentration, entnommen werden. Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass bei Start der Beprobung (4.800 BV) der DOC-Durchbruch bei bereits 75 % (c/c0 = 0,75) lag. Ab etwa 13.500 BV bis etwa 29.500 BV kann ein Durchbruch von 85 % verzeichnet werden. Ab 29.500 BV bewegt sich der Wert in einem Bereich von 80 %. Die Erhöhung der Eliminationsleistung gegenüber DOC lässt sich eventuell auf die Bildung von spezialisierten Mikroorganismen, die einen erweiterten DOC-Abbau vollführen, zurückführen. Im Rahmen des Forschungsprojektes konnte die genaue Ursache jedoch nicht geklärt werden. Die Durchbruchskurve des großtechnisch betriebenen GAK-Filters auf der KA Rodenkirchen deckt sich unabhängig der Kontaktzeit sowohl mit den Durchbruchskurven der halbtechnischen Filter auf der KA Rodenkirchen als auch auf dem GKW Stammheim.

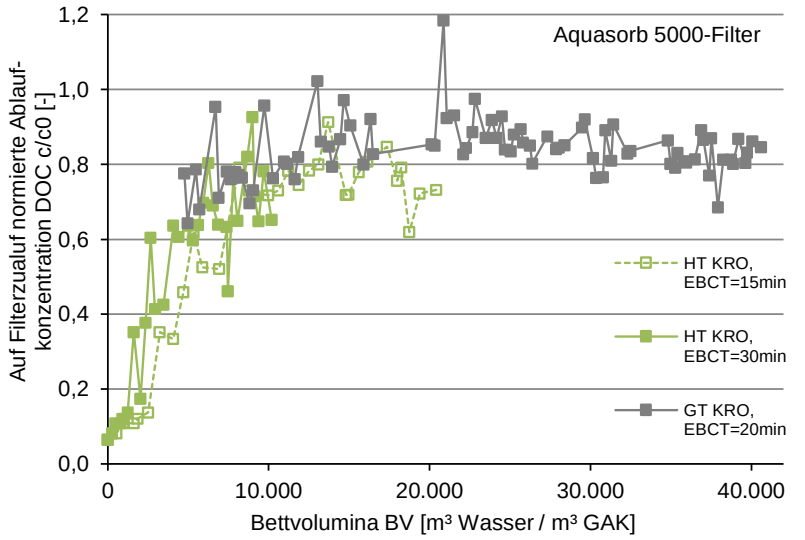


Bild 137: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration DOC für die Aquasorb 5000-Filter

SAK_{254}

Der SAK_{254}-Durchbruch lag bei Beprobungsbeginn bei etwa 60 %. Ab etwa 14.000 BV kann ein vollständiger Durchbruch (80 %-Elimination) mit einer Restelimination bis Versuchsende verzeichnet werden. Auffällig ist,

dass der SAK_{254}-Durchbruch im großtechnisch betriebenen Filter auf der KA Rodenkirchen schneller als in den halbtechnisch betriebenen Filtern sowohl auf der KA Rodenkirchen als auch auf dem GKW Stammheim erfolgt. Erst gegen Versuchsende nähert sich das c/co-Verhältnis des Filters auf dem GKW Stammheim mit einer EBCT = 15 min dem vollständigen Durchbruch (c/c0 = 0,8) an und demnach auch dem c/c0-Verlauf des großtechnisch betriebenen Filters auf der KA Rodenkirchen.

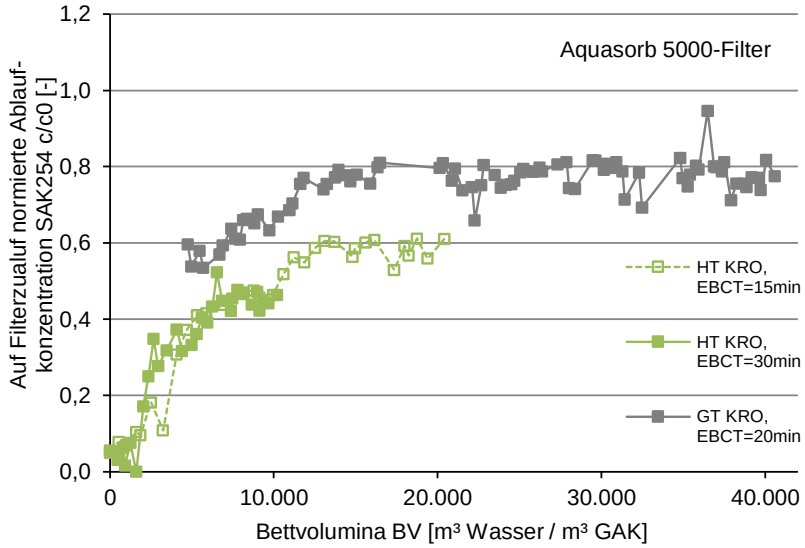


Bild 138: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration SAK_{254} für die Aquasorb 5000-Filter

SAK_{366}

Der Durchbruch des SAK_{366} erfolgt ähnlich wie der SAK_{254} Durchbruch, im großtechnischen Filter auf dem GKW Stammheim schneller als im halbtechnischen Versuch. Zu Beprobungsbeginn lag das c/c0-Verhältnis bei etwa 0,4 und erreicht bei etwa 23.200 BV einen Wert von c/c0 = 0,8. Bis etwa 28.000 BV bewegt sich das Verhältnis um diesen Wert herum und fällt dann bis zum Versuchsende auf etwa c/c0 = 0,7. Grund hierfür könnte ebenfalls der bereits thematisierte ausgebildete, spezielle Biofilm sein, der zu einem erweiterten Abbau der organischen Inhaltsstoffe des Abwassers führt. Die genaue Ursache für den Abfall des c/co-Verhältnisses konnte jedoch im Zuge des Forschungsvorhabens nicht geklärt werden.

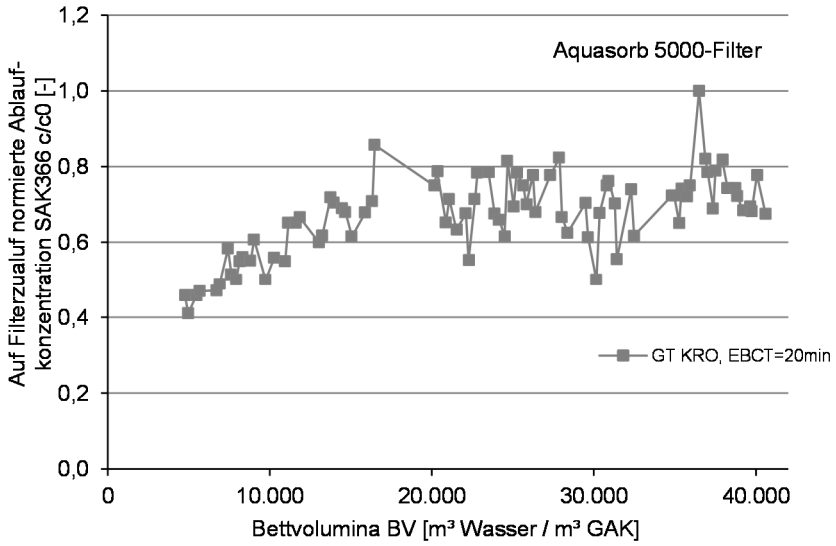


Bild 139: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration SAK_{366} für die Aquasorb 5000-Filter

4.2.6.4 Spurenstoffe

Im Rahmen der großtechnischen Untersuchung wurden dieselben 12 Spurenstoffe, die bereits im Zuge der halbtechnischen Versuche analysiert wurden, (s. **Kapitel 4.2.3.5**) untersucht und die Auswertung unter den gleichen Kriterien durchgeführt. Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden nach dem Merkblatt des BLAK Arbeitskreises (BLAK, 2008) bei der Auswertung wie folgt berücksichtigt:

- Wenn ≥ 10 % der Messwerte einer Messstelle über der Bestimmungsgrenze (BG) liegen, wurden alle Messwerte kleiner BG mit der halben BG eingerechnet.
- Wenn < 10 % der Messwerte einer Messstelle über der Bestimmungsgrenze liegen, wurden alle Messwerte kleiner BG mit 0 eingerechnet.

Die Ergebnisse der großtechnischen Filteruntersuchungen auf der KA Rodenkirchen sind nachstehend aufgeführt. Die Auswertung der Adsorptionsleistung erfolgte als grafische Darstellung der Ablaufkonzentration normiert auf die Zulaufkonzentration (c/co). Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse der groß- und halbtechnischen Versuche, sind in nachstehenden Diagrammen die ermittelten Durchbruchskurven beider Versuchsdurchführungen dargestellt. Die Konzentration von N-Acetyl-Sulfamethoxazol lag im Zulauf der großtechnischen Versuchsanlage während des gesamten Untersuchungszeitraums unterhalb der Bestimmungsgrenze.

<u>Carbamazepin</u>

Bild 140 zeigt, dass Carbamazepin bis etwa 10.000 BV sehr gut im großtechnischen GAK-Filter eliminiert wurde (c/co < 0,2). Danach erfolgt ein Anstieg der Durchbruchskurve bis etwa 36.000 BV auf etwa 0,55. Ab dann kann eine fallende Tendenz der Durchbruchskurve festgestellt werden, was eventuell auf einen erweiterten biologischen Abbau von Carbamazepin durch Bildung spezialisierter Mikroorganismen zurückzuführen ist. Bei Versuchsende von rd. 40.500 BV liegt das c/c0-Verhältnis bei 0,4. Die halbtechnischen Untersuchungen auf der KA Rodenkirchen zeigen einen besseren Adsorptionsverlauf als die großtechnischen Untersuchungen. Es ist jedoch zu erwähnen, dass die durchgesetzten Bettvolumina im Zuge der halbtechnischen Untersuchungen weit unter denen der großtechnischen lagen und eine Übertragung der Ergebnisse daher nicht möglich ist.

<u>Diclofenac</u>

Bei etwa 8.000 BV kann im großtechnischen Filter ein 20 %-Diclofenac-Durchbruch (c/c0 = 0,2) festgestellt werden (**Bild 141**). Danach steigt das c/c0-Verhätlnis bis auf etwa 0,6 und fällt ab ca. 21.000 BV erneut ab. Auch hier könnte die Bildung von spezialisierten Mikroorganismen, die zum Abbau von Diclofenac führen, der Grund für den Abfall der Durchbruchskurve sein. Im Lauf der Untersuchungen konnte die genaue Ursache jedoch nicht bestimmt werden. Gegen Ende der Versuchszeit liegt der Diclofenac-Durchbruch bei etwa 40 % (c/c0 = 0,4). Der halbtechnische Filter auf der KA Rodenkirchen liefert sowohl mit einer EBCT = 15 min als auch EBCT = 30 min eine sehr viel höhere Elimination als der großtechnisch betriebene GAK-Filter.

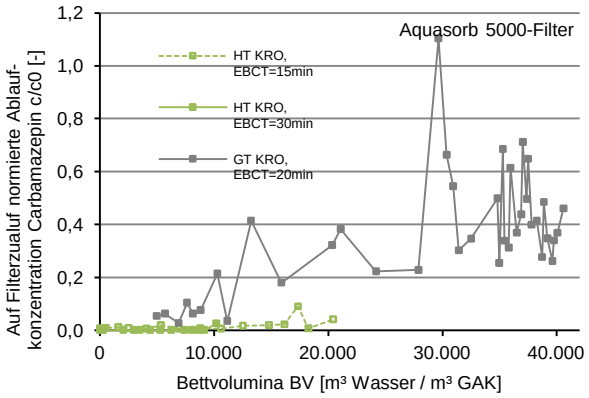


Bild 140: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Carbamazepin für die Aquasorb 5000-Filter

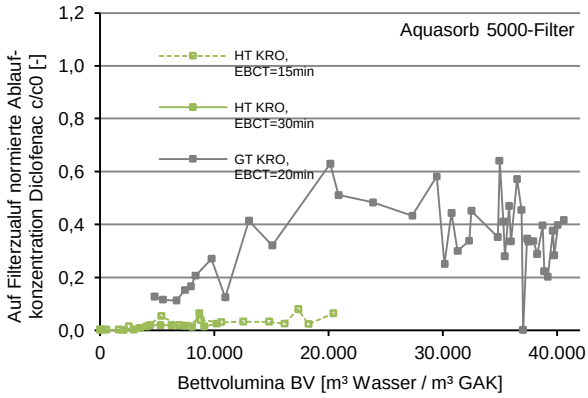


Bild 141: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Diclofenac für die Aquasorb 5000-Filter

Metoprolol

Aus **Bild 142** wird ersichtlich, dass Metoprolol bis etwa 15.000 BV sehr gut im großtechnischen GAK-Filter auf der KA Rodenkirchen eliminiert werden konnte (c/c0 < 0,2). Ab 15.000 BV bis zum Ende der Versuchslaufzeit bewegt sich die Durchbruchskurve bei etwa 0,2, womit der Metoprolol-Durchbruch selbst bei über 40.000 BV erst bei 20 % liegt. Der großtechnische Filter liefert im Vergleich zu den halbtechnischen Filtern ein schlechteres Adsorptionsergebnis.

Naproxen

Im halbtechnischen Filter auf der KA Rodenkirchen lagen die Ablaufkonzentrationen von Naproxen durchgängig unter der Bestimmungsgrenze (**Bild 143**) und wurden nach dem definierten Bewertungskriterium auf Null gesetzt. Im Ablauf des großtechnischen GAK-Filters auf der KA Rodenkirchen lag die Ablaufkonzentration bei 22 von 40 Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze. Da die Zulaufkonzentration von Naproxen sehr gering war, ergibt sich bereits ab Beginn der Versuchslaufzeit ein c/c0-Verhältnis von über 0,2 und damit eine Elimination von weniger als 80 %. Nichtsdestotrotz kann die Adsorption von Naproxen als sehr gut eingestuft werden, da die Elimination bis zum Ende des Untersuchungszeitraums (rd. 40.500 BV) bei ca. 80 % liegt. Auch hier kann ab etwa 33.000 BV eine erhöhte Elimination festgestellt werden, die eventuell auf Mikroorganismen zurückgeführt werden kann. Die Ergebnisse des großtechnisch betriebenen Filters weichen von den Ergebnissen der halbtechnischen Untersuchungen auf der KA Rodenkirchen ab und können annähernd mit den Ergebnissen des halbtechnischen Filters auf dem GKW Stammheim mit einer Kontaktzeit von 15 min verglichen werden.

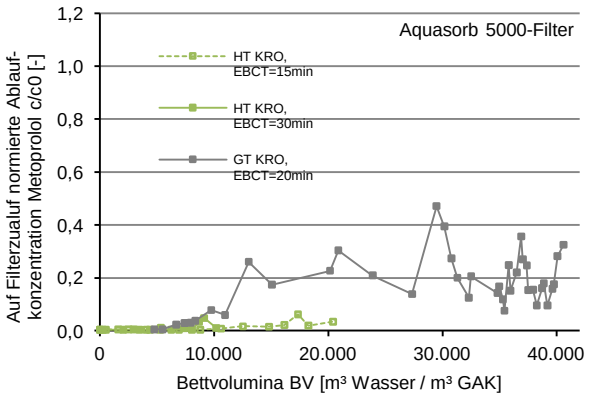


Bild 142: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Metoprolol für die Aquasorb 5000-Filter

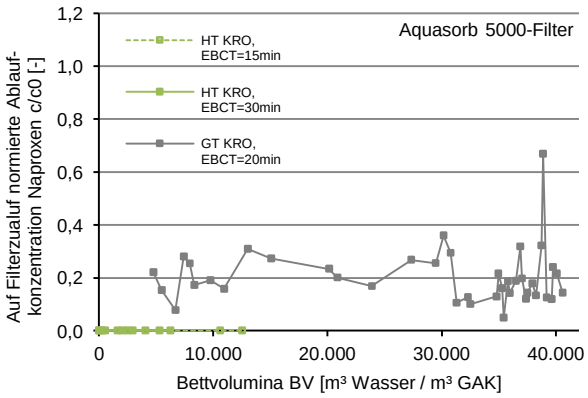


Bild 143: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Naproxen für die Aquasorb 5000-Filter

Sotalol

Bei etwa 15.000 BV erreicht der Sotalol-Durchbruch einen Wert von 20 % (c/c0 = 0,2). Die Elimination von Sotalol (**Bild 144**) ist mit starken Schwankungen, die aus der Abhängig von der Zulaufkonzentration resultieren, verbunden. Dennoch wird aus dem Verlauf der Durchbruchskurve ersichtlich, dass die Elimination von Sotalol bis etwa 36.000 BV abnimmt und ab dann wieder zunimmt. Ähnlich wie bei Carbamazepin oder Diclofenac könnten auch hier spezialisierte Mikroorganismen die Ursache hierfür sein. Bis etwa 10.000 BV weist der großtechnische Filter ähnlich gute Adsorptionsergebnisse wie die halbtechnischen Filter auf der KA Rodenkirchen und dem GKW Stammheim auf. Danach zeigt der großtechnische Filter einen höheren Sotalol-Durchbruch als die halbtechnischen Filter.

Atenolol

Atenolol lässt sich bis Versuchsende von ca. 40.500 BV sehr gut adsorbieren (**Bild 145**). Das c/c0-Verhältnis steigt ab etwa 7.500 BV bis auf 0,2 an und bewegt sich bis zum Ende der Versuchszeit um diesen Wert herum, was einer 80 %-igen Elimination entspricht. Bis etwa 11.000 BV ähneln sich die Ergebnisse der großtechnische und der halbtechnischen Filter auf beiden Abwasserreinigungsanlagen. Danach liefert der großtechnische Filter im Vergleich eine schlechtere Adsorptionsleistung.

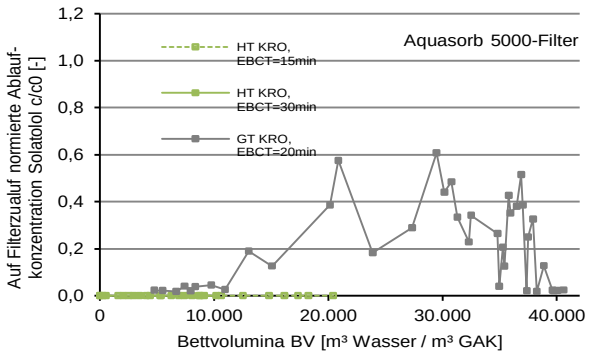


Bild 144: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Sotalol für die Aquasorb 5000-Filter

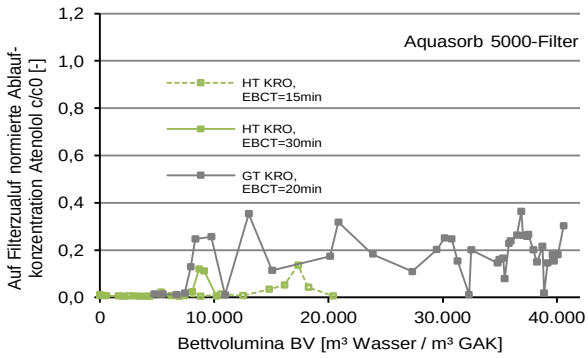


Bild 145: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Atenolol für die Aquasorb 5000-Filter

Methyl- Benzotriazol

Bild 146 kann entnommen werden, dass Methyl-Benzotriazol bis etwa 27.000 BV sehr gut adsorbierbar ist (c/c0 < 0,2). Gegen Ende der Versuchslaufzeit liegt der Methyl-Benzotriazol-Durchbruch bei etwa 40 %. Die Adsorptionsergebnisse des großtechnisch betriebenen Filters sind bis etwa 10.000 BV mit den Ergebnissen der halbtechnischen Filterversuche unabhängig der Kontaktzeit und des Standortes vergleichbar. Ab diesem Wert zeigt der großtechnische Filter schlechtere Adsorptionsergebnisse als der halbtechnische Filter auf der KA Rodenkirchen. Analog zu den Ergebnissen der anderen Spurenstoffadsorption weist der großtechnische Filter ähnliche Werte wie der halbtechnische Filter auf dem GKW Stammheim mit einer Kontaktzeit von 15 min auf.

1H-Benzotriazol

1H-Benzotriazol wird bis 15.000 BV sehr gut im großtechnischen GAK-Filter auf der KA Rodenkirchen eliminiert (c/c0 < 0,2)(**Bild 147**). Danach steigt das c/c0-Verhältnis an und bewegt sich gegen Ende der Versuchslaufzeit bei rd. 40.500 BV um etwa 0,5. Bis etwa 10.000 BV weisen die Durchbruchskurven der halbtechnischen Filter unabhängig des Standortes und der Kontaktzeit einen ähnlichen Verlauf wie die des großtechnischen Filters auf.

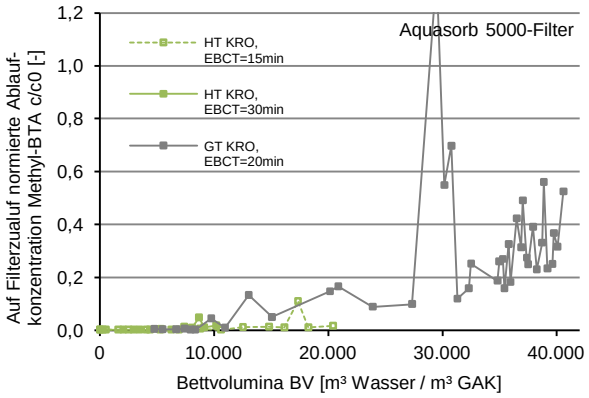


Bild 146: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Methyl-Benzotriazol für die Aquasorb 5000-Filter

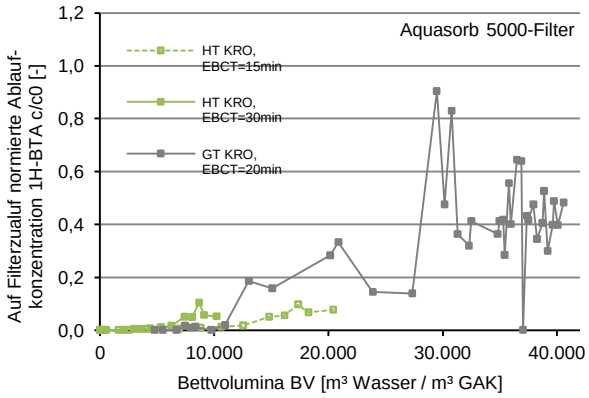


Bild 147: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration 1H-Benzotriazol für die Aquasorb 5000-Filter

Clarithromycin

Wie bereits in den halbtechnischen Filteruntersuchungen festgestellt wurde, lässt sich Clarithromycin schlecht adsorbieren. Wie aus **Bild 148** ersichtlich wird, lag der Clarithromycin-Durchbruch ab etwa 7.500 BV bereits bei über 20 % (c/c0 > 0,2). Das c/c0-Verhältnis unterliegt im gesamten Untersuchungszeitraum von 5.000 bis 40.500 BV sehr hohen Schwankungen. Gegen Ende der Versuchslaufzeit lag die Elimination von Clarithromycin bei etwa 30 % (c/c0 = 0,7). Die Ergebnisse der halbtechnischen und großtechnischen Untersuchungen weisen aufgrund der sehr hohen Schwankungen im Verlauf der Durchbruchskurven keine Ähnlichkeiten auf.

Ibuprofen

Bei 7.500 BV lag der Ibuprofen-Durchbruch (**Bild 149**) im großtechnischen Filter auf der KA Rodenkirchen bereits bei 20 % und bestätigt die schlechten Adsorptionsergebnisse vorangegangener Studien (Nahrstedt, et al., 2016; Böhler, et al., 2017). Die Adsorptionsleistung der Aktivkohle für Ibuprofen liegt bei Versuchsende bei noch etwa 50 % (c/c0 = 0,5). Die Ergebnisse der großtechnischen Untersuchung sind ähnlich denen der halbtechnischen Untersuchung des Aktivkohlefilters auf der KA Rodenkirchen mit einer Aufenthaltszeit von 15 min. Generell ist zu erwähnen, dass Ibuprofen sehr gut biologisch abbaubar ist und zum Großteil in der biologischen Stufe der Kläranlagen eliminiert wird. Aus diesem Grund lagen die Konzentrationen im Zulauf der Versuchsanlage zum Teil bereits unterhalb der Bestimmungsgrenze. Diese Konzentrationen äußern sich dann als c/c0 > 1,0 im Durchbruchsverlauf.

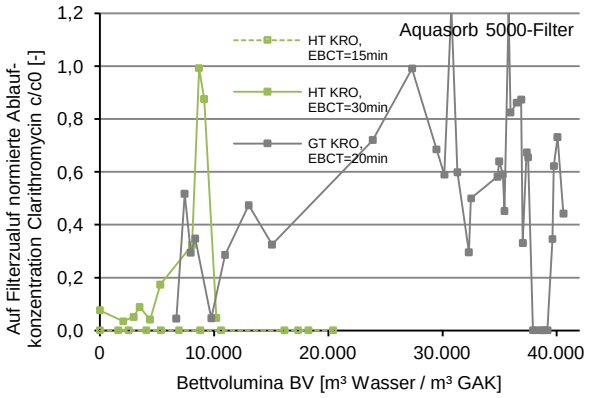


Bild 148: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Clarithromycin für die Aquasorb 5000-Filter

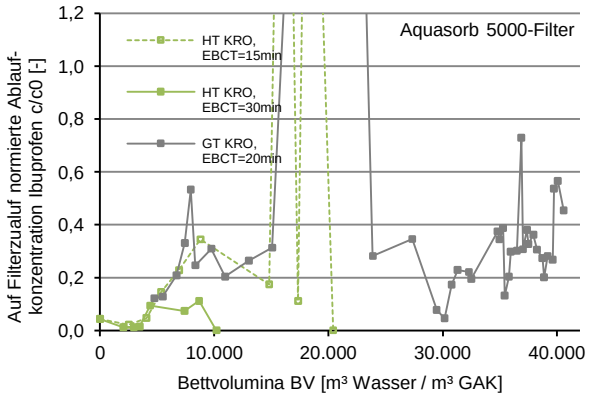


Bild 149: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Ibuprofen für die Aquasorb 5000-Filter

Sulfamethoxazol

Erfahrungsgemäß ließ sich Sulfamethoxazol (**Bild 150**) sehr schlecht adsorbieren (Nahrstedt, et al., 2016; Böhler, et al., 2017). Zu Beginn der Versuchslaufzeit lag der Durchbruch bereits bei etwa 40 % (c/c0 = 0,4) und stieg bei etwa 10.000 BV bereits bis auf 80 % an. Bis zum Versuchsende bewegt sich das c/c0-Verhältnis in einem Bereich von 0,8 und > 1,0. Somit kann zeitweise eine Desorption von Sulfamethoxazol aus dem großtechnischen Filter auf der KA Rodenkirchen festgestellt werden. Die Ursache der Desorption konnten im Zuge des Forschungsprojektes nicht geklärt werden. Ein möglicher Grund könnte die Konkurrenz zwischen gut und schlecht adsorbierbaren Mikroverunreinigungen um die Adsorptionplätze sein (Jekel, et al., 2016).

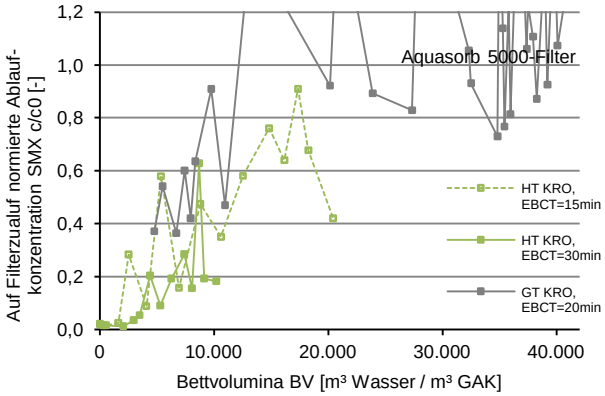


Bild 150: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Sulfatmethoxazol für die Aquasorb 5000-Filter

Zusammenfassung Spurenstoffelimination

In nachstehender Grafik sind die Ergebnisse der Spurenstoffelimination im großtechnischen GAK-Filter zusammenfassend aufgeführt. Das Diagramm veranschaulicht die Anzahl der untersuchten Stoffe, welche zu mehr als 80 %, zwischen 50 und 80 % und weniger als 50 % von den Aktivkohlefiltern eliminiert werden. **Es wird ersichtlich wie die Adsorptionsleistung mit den durchgesetzten Bettvolumina abnimmt.**

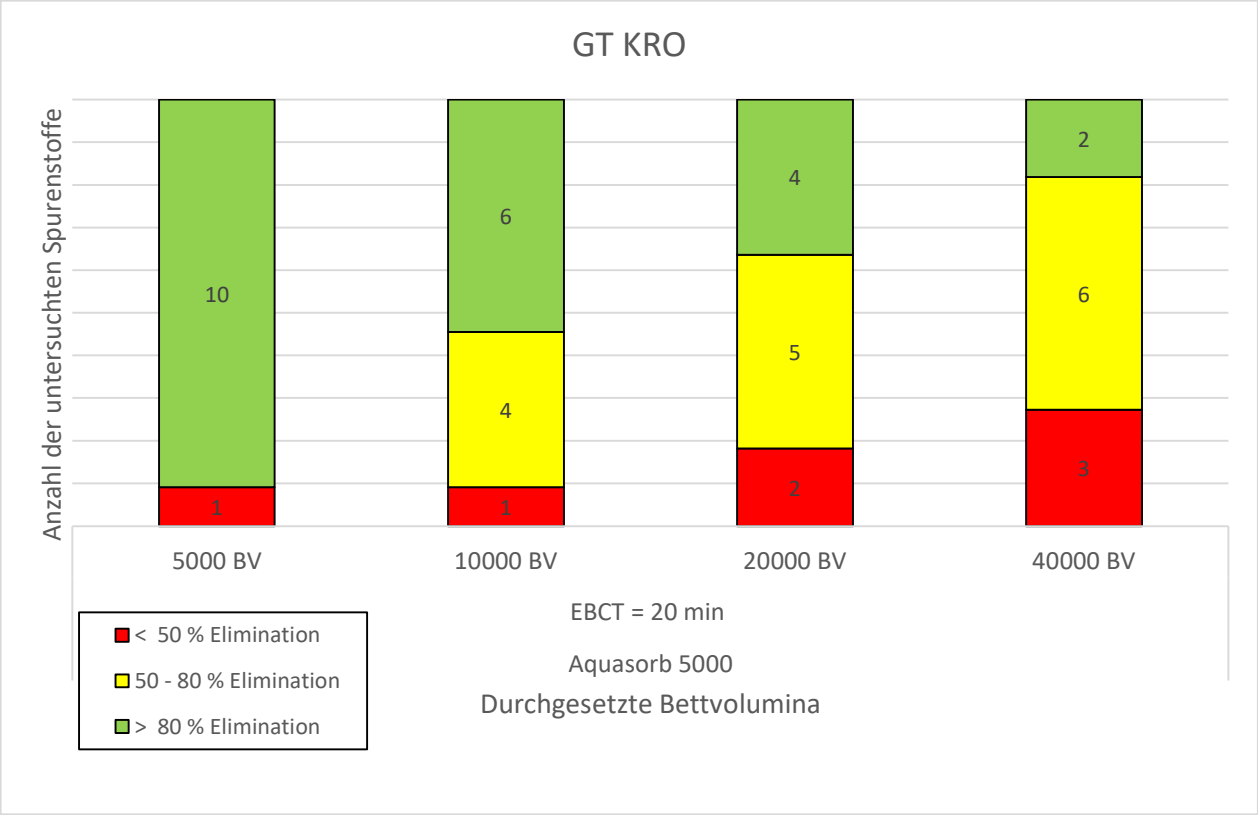


Bild 151: Anzahl der untersuchten Spurenstoffe, die zu < 50 %, 50 – 80 % bzw. > 80 % eliminiert wurden

4.2.6.5 Eignung des SAK zur Bewertung der Spurenstoffelimination mittels GAK

Analog zu **Kapitel 4.2.3.6** wurde der SAK_{254} bzw. der SAK_{366} auch im Rahmen der großtechnischen Versuche auf die Eignung als Surrogatparameter für den Spurenstoffdurchbruch untersucht. **Bild 152** und **Bild 153** zeigen beispielhaft Stoffe mit einer sehr geringen (Atenolol) bzw. mittleren (1H-Benzotriazol) Korrelation. Außerdem wird der lineare Zusammenhang zwischen der mittleren Elimination der elf betrachteten Spurenstoffe und der SAK-Elimination dargestellt. Für keinen der betrachteten Spurenstoffe konnte eine hohe lineare Korrelation ($R^2 > 0{,}8$) zwischen seiner Elimination und der SAK-Elimination festgestellt werden (**Tabelle 55**). **Weder der SAK_{254} noch der SAK_{366} sind geeignet, um den Spurenstoffdurchbruch in einem GAK-Filter vorherzusagen, da die Spurenstoffe sehr viel später als der SAK durchbrechen.**

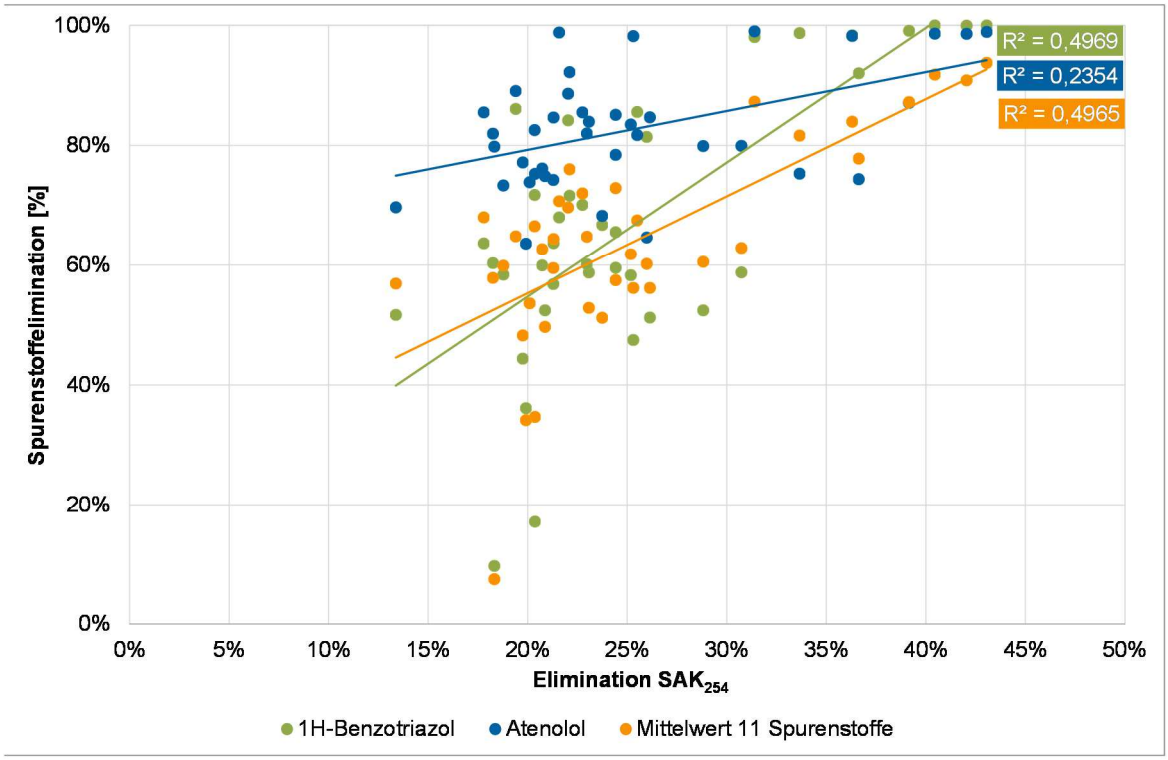


Bild 152: Korrelation der Elimination von Spurenstoffen mit der SAK_{254}-Elimination auf der großtechnischen Anlage

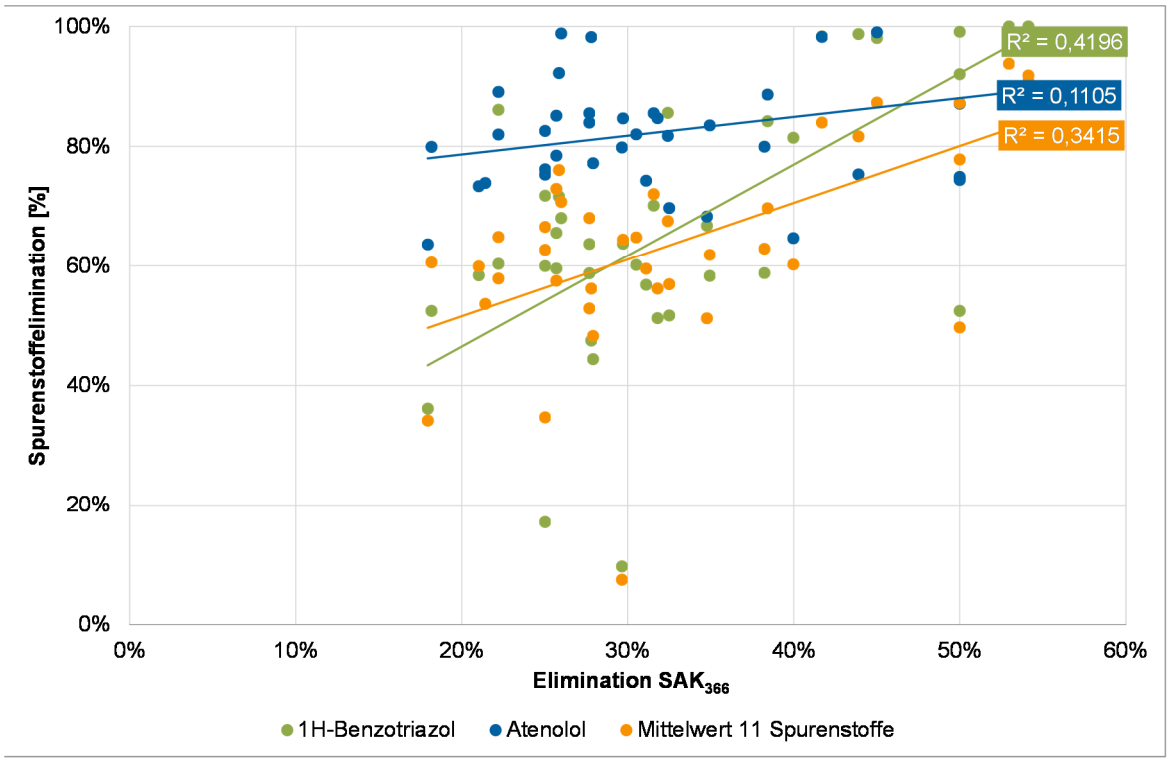


Bild 153: Korrelation der Elimination von Spurenstoffen mit der SAK_{366}-Elimination auf der großtechnischen Anlage

Tabelle 55: Bestimmtheitsmaße der linearen Regressionsgeraden bezogen auf die Spurenstoffelimination und die SAK_{254} bzw. SAK_{366} Elimination auf der GT KRO

Spurenstoff	GT KRO	
	SAK_{254}	SAK_{366}
Carbamazepin	0,4080	0,2664
Diclofenac	0,4322	0,3527
Metoprolol	0,5009	0,1820
Sulfamethoxazol	0,2685	0,1479
Clarithromycin	0,3073	0,3617
1H-Benzotriazol	0,4969	0,4196
Atenolol	0,2354	0,1105
Sotalol	0,2339	0,1787
Ibuprofen	0,3257	0,3983
Naproxen	0,0027	0,0015
Methyl-Benzotriazol	0,2710	0,1544
Mittelwert 11 Spurenstoffe	0,4965	0,3415

4.2.7 Großtechnische Untersuchungen: BIOFOR-Referenzfilter

4.2.7.1 Betriebsparameter

Filtergeschwindigkeit, Aufenthaltszeit

Der Zulauf des Referenzfilters ist auf maximal 58 l/s begrenzt. Damit ergibt sich eine Aufenthaltszeit von 37 min bei Q_{max} bzw. 61 min bei Q_{mittel} und eine Filtergeschwindigkeit von 5,1 m/s bei Q_{max} bzw. 3,2 m/h bei Q_{mittel}.

Spülintervall

Die automatische Spülung wurde im PLS zeitabhängig definiert. Der Referenzfilter wurde zwei Mal wöchentlich automatisch gespült. Im nachstehenden Bild ist der Druckverlauf im Filter beispielhaft für eine Woche (KW 25) dargestellt. Der Druck wurde dabei im Filterboden gemessen. Die zwei Spülungen pro Woche, die am 19.06.2018 und 22.06.2018 erfolgten, können dem Verlauf sehr deutlich als Druckabfall entnommen werden. Der Druckverlauf des Referenzfilters zeigt, dass sich vor den Spülungen kein Druck aufbaut, so dass der Filter länger als drei Tage ohne Spülung betrieben werden könnte. Dies kann an den sehr niedrigen AFS-Konzentration (online 2,0 mg/l) im Zulauf zur Versuchsanlage und damit einer geringen Feststoffraumbeladung des Filters liegen.

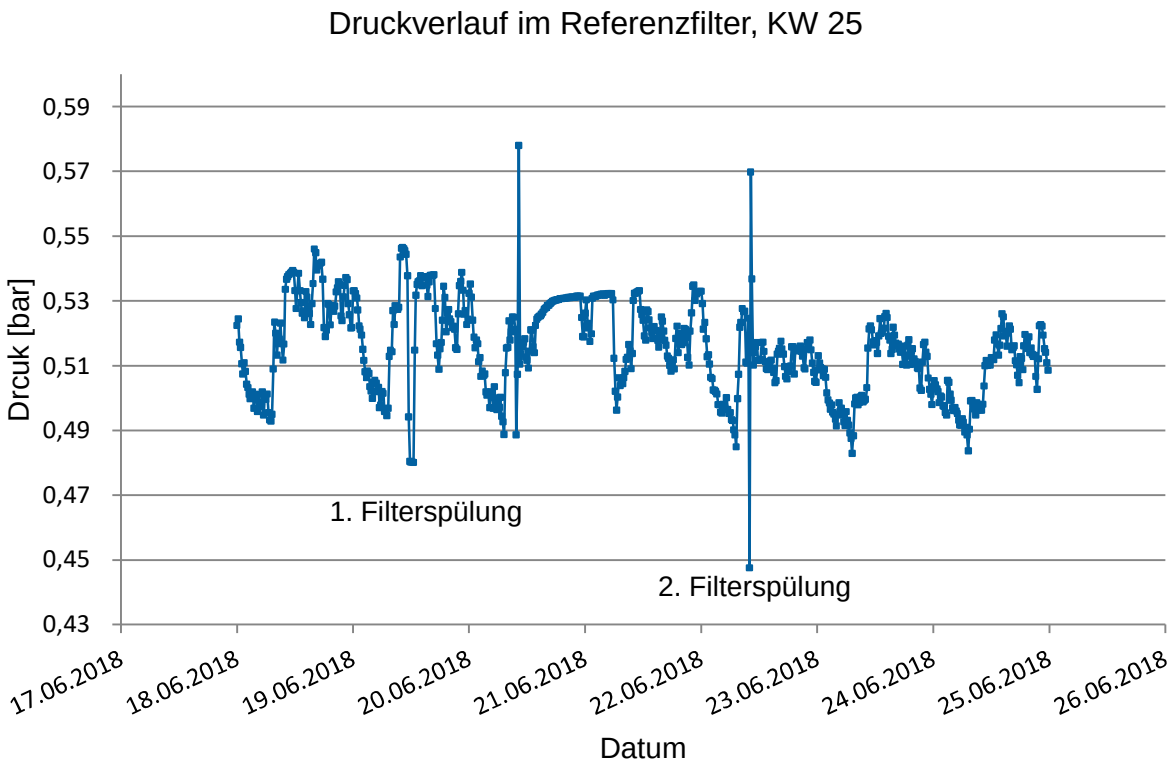


Bild 154: Druckverlauf im Referenzfilter beispielhaft für die KW 25

4.2.7.2 Energie- und Betriebsmittelbedarf

Die Energieverbräuche der Filtration wurden für die gesamte Verfahrensstufe ausgewertet. **In der Zeit von 2018-03-20 bis 2018-11-14 („2018") hatte die Verfahrenstufe Filtration einen Energiebedarf von 46 Wh/m³ behandelten Abwasssers.** Zur Filtration als Verfahrenstufe gelten die unter **Kapitel 4.2.6.2** getroffenen Aussagen.

Der Energie- und Betriebsmittelbedarf für den Referenzfilter ist im Anhang in **Tabelle 78** gelistet. Der Referenzfilter mit Biolit als Filtermaterial konnte durchgängiger betrieben werden, als in den Jahren vor der Umstellung auf Teilstrombehandlung. Bei 2 Spülungen pro Woche waren in „2018" 3,2% der filtrierten Abwassermenge als Spülwasser erforderlich, 4,4% fielen als Spülabwasser an. Die Einsparung gegenüber den früheren Werten von 15-20% für den Referenzfilter ist erheblich. Dies verdeutlicht die positive Auswirkung auf den Filterbetrieb durch Umstellung auf Teilstrombehandlung, die vorgelagerten Optimierungen an der Nachklärung sowie die Umstellung von Steckrechen auf Trommelsieb. Gleichwohl waren für die Spülung weiterhin sehr hohe Drücke bis an die Abschaltgrenze von 900 mbar erforderlich. Im Filterbetrieb steigt der Filtrationsdruck bei dem urprünglichen Filtermaterial Biolit deutlich stärker an, als bei den neu eingesetzten Materialien, gebrochener Blähton sowie Kornaktivkohle.

4.2.7.3 Standardparameter

Nachstehend werden die Ergebnisse der Elimination von $CSB_{filtriert}$, DOC, den SAK_{254} und SAK_{366} durch den BIOFOR-Referenzfilter auf der KA Rodenkirchen (GT KRO) im Zeitraum vom 04.06.2018 bis 05.11.2018 dargestellt (**Bild 155**). Alle weiteren untersuchten Standardparameter können dem Anhang entnommen werden. Wie nachstehendem Diagramm zu entnehmen ist, erfolgt im Referenzfilter eine weitere Reduktion des CSB_{filtr}, DOC und der spektralen Absorptionskoeffizienten. Der CSB_{ges} und der SAK_{254} werden über den gesamten Untersuchungszeitraum im Mittel um ca. 16 %, der DOC um 13 % und der SAK_{366} zu 20 % zurückgehalten.

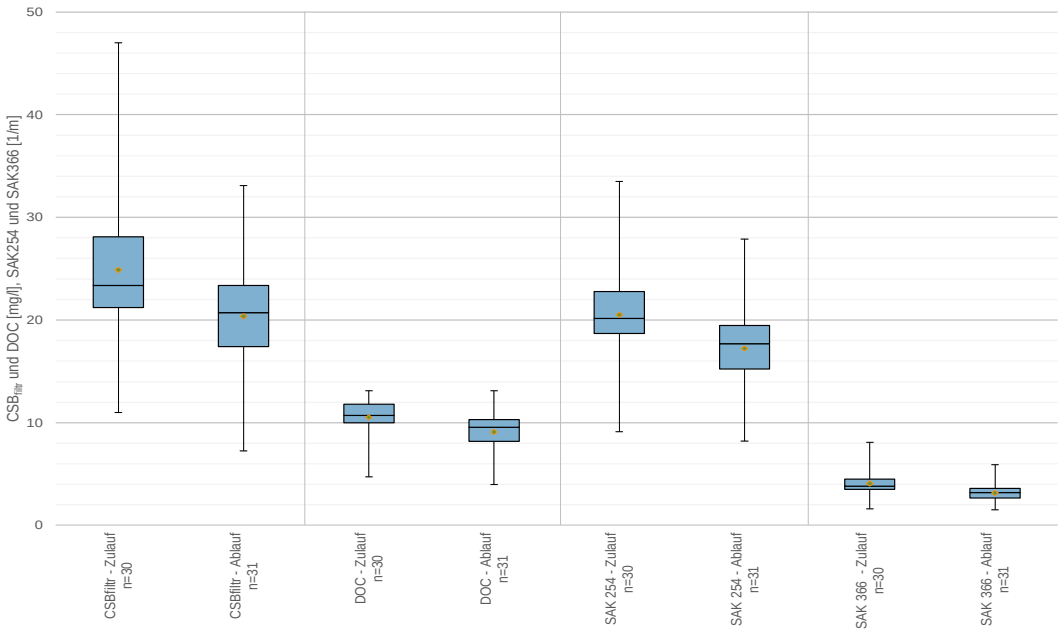


Bild 155: BIOFOR-Referenzfilter Zulauf- und Ablaufkonzentration CSB_{filtr}, DOC, SAK_{254} und SAK_{366}

4.2.7.4 Spurenstoffe

Analog zu den Untersuchungen der großtechnischen GAK-Filtration und Ozonung wurden im Ablauf des Referenzfilters dieselben 12 Spurenstoffe analysiert und die Auswertung unter den gleichen Kriterien durchgeführt. Die Ergebnisse der Elimination der ausgewählten Spurenstoffe im Referenzfilter werden aufgrund der Zeitunabhängigkeit als Box-Plot-Diagramme in **Bild 156** bis **Bild 158** für den Zu- und Ablauf des Filters dargestellt

Aus den Diagrammen ist zu erkennen, dass zum Teil eine Spurenstoffelimination im BIOFOR-Referenzfilter stattfindet. Atenolol, Clarithromycin, Ibuprofen und Naproxen erfahren einen Rückhalt zwischen 70 und 75 % im Filter. Diclofenac wird über den gesamten Versuchszeitraum im Mittel um 42 % reduziert und Sotalol, Metoprolol, Methyl-Benzotriazol und 1-H-Benzotriazol können zwischen 10 und 25 % zurückgehalten werden. Für Sulfamethoxazol und Carbamazepin kann kein Rückhalt festgestellt werden. Im Mittel treten sogar höhere Konzentrationen im Ablauf des BIOFOR-Filters als im Zulauf auf. Die Ursachen hierfür konnten im Zuge des Forschungsvorhabens nicht ermittelt werden. N-Acetyl-Sulfamethoxazol konnte im Zulauf des Referenzfilters nicht nachgewiesen werden.

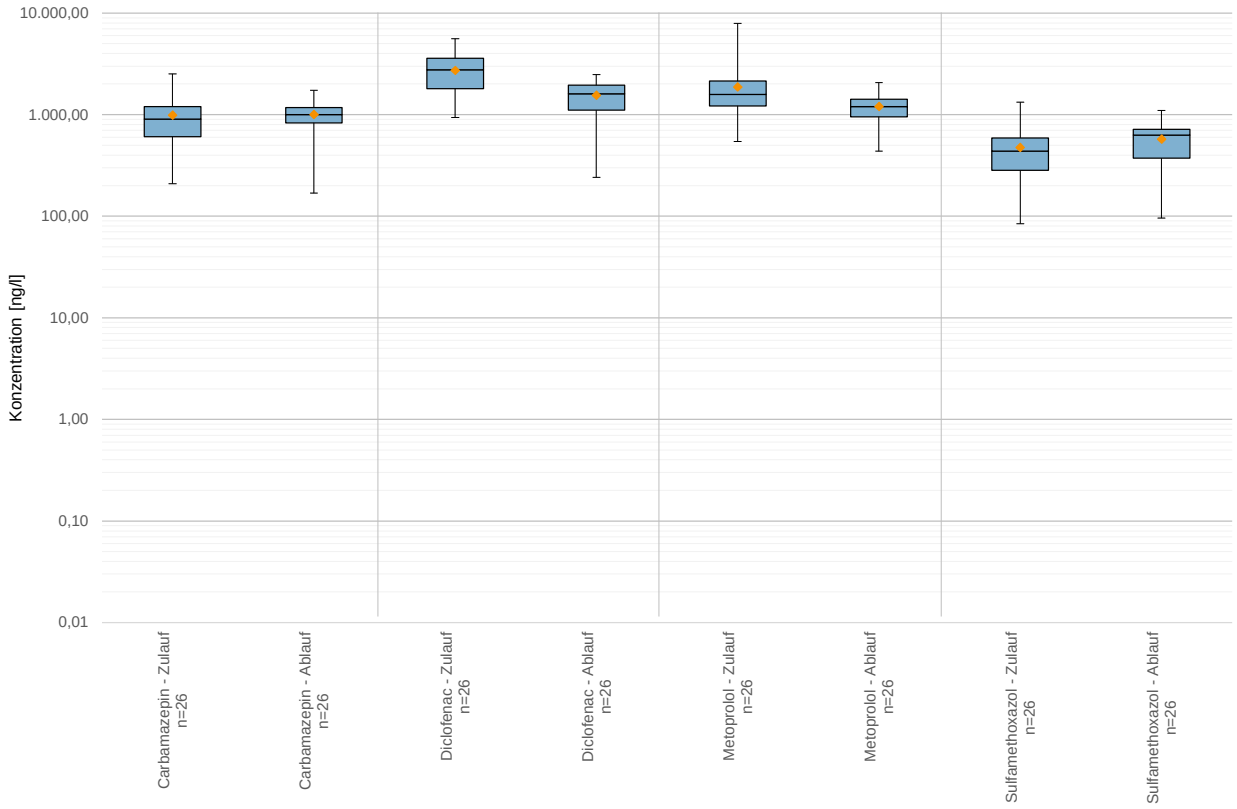


Bild 156: Spurenstoffelimination im Referenzfilter (Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol)

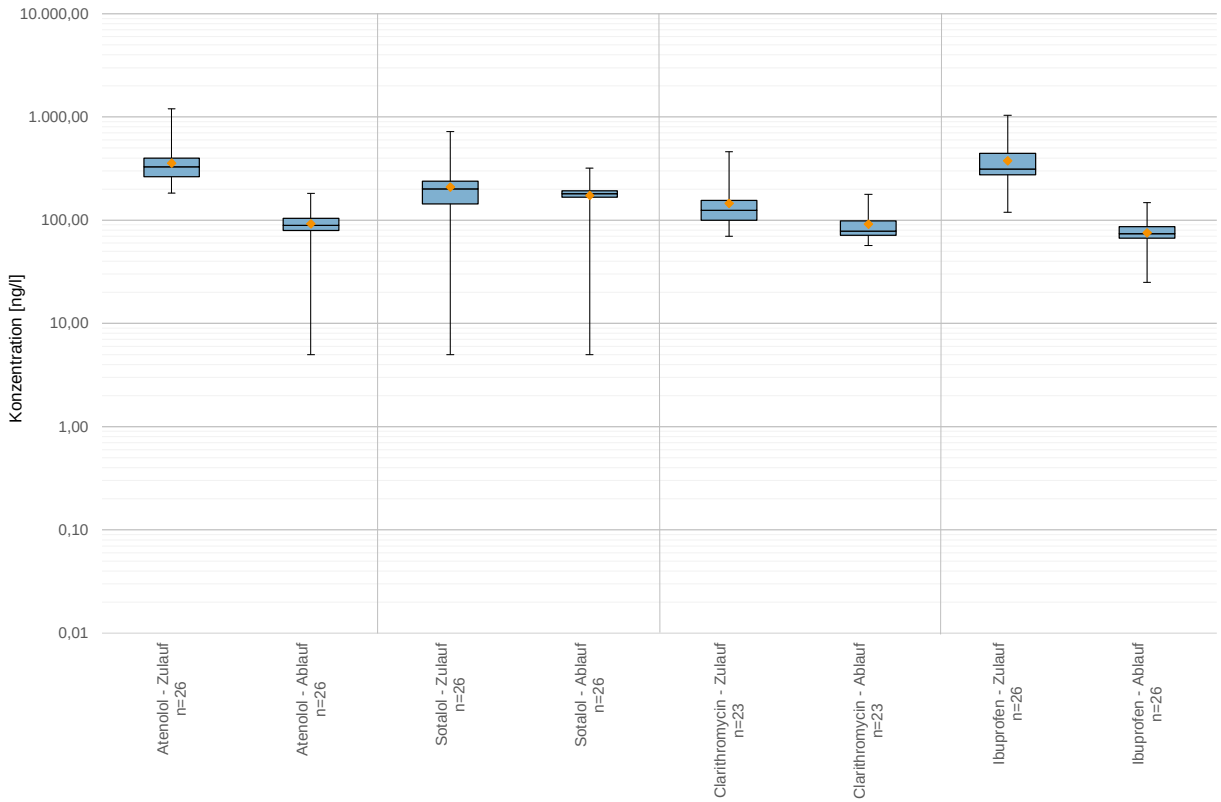


Bild 157: Spurenstoffelimination im Referenzfilter (Atenolol, Sotalol, Clarithromycin, Ibuprofen)

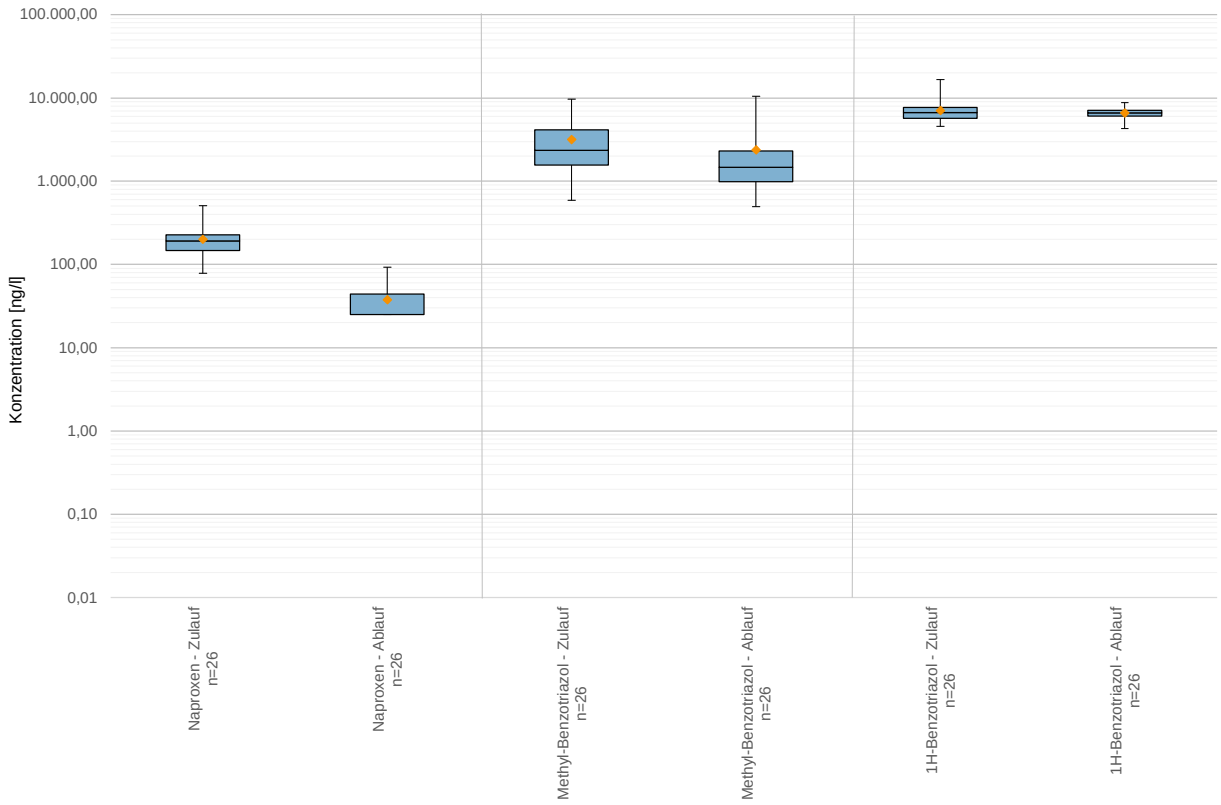


Bild 158: Spurenstoffelimination im Referenzfilter (Naproxen, Methyl-Benzotriazol, 1H-Benzotriazol)

4.2.8 Ökotoxikologische Wirktests der Großtechnik

Mit den Leuchtbakterien Aliiv*ibrio fischeri* wurden akute Tests durchgeführt. Die Auswertung erfolgt anhand der Mittelwertbildung aus jeweils zwei Replikaten einer Probe. Für alle Proben im Zulauf der Versuchsanlage, als auch den Abläufen konnte keine akute Toxizität nachgewiesen werden (G_L 1, mit einem Probenvolumenanteil von 80 %). Hier wurden im Kläranlagenzulauf Effekte, die zu Werten zwischen G_L 24 und G_L 64 führten, vorgefunden (**Tabelle 56**).

Tabelle 56: Ergebnisse des Leuchtbakterientests in G_L Stufen

Probenahmestelle	Akuter Leuchtbakterientest						
	12.07.2018	16.08.2018	23.08.2018	30.08.2018	06.09.2018	13.09.2018	20.09.2018
Zulauf KA	24	48	32	64	24	64	48
Zulauf VA	1	1	1	1	1	1	1
Ablauf Referenzfilter	1	1	1	1	1	1	1
Ablauf GAK-Filter	1	1	1	1	1	1	1
Ablauf Nachbehandlung	1	1	1	1	1	1	-
Ablauf Ozonung	1	1	1	1	1	1	1

Für den Algenwachstumshemmtest (**Tabelle 57**) zeigte sich im Kläranlagenzulauf durchgehend eine erhöhte Algentoxizität mit einer Hemmung zwischen 11 % und 70 % (bzw. zwischen G_A 3 und G_A 4). Im Zulauf der Versuchsanlage und auch in den Abläufen der unterschiedlichen Versuchsanlagen konnten keine algentoxischen Effekte festgestellt werden. Die Proben zeigten hingegen einen fördernden Effekt, eventuell bedingt durch enthaltende Nährstoffe, welche im Vergleich zu den Kontrollen zusätzliches Wachstum der Algen begünstigten.

Tabelle 57: Ergebnisse des Algenwachstumshemmtests in G_A Stufen

Probenahmestelle	Algenwachstumshemmtest						
	12.07.2018	16.08.2018	23.08.2018	30.08.2018	06.09.2018	13.09.2018	20.09.2018
Zulauf KA	3	4	3	4	2	4	3
Zulauf VA	1	1	1	1	1	1	1
Ablauf Referenzfilter	1	1	1	1	1	1	1
Ablauf GAK-Filter	1	1	1	1	1	1	1
Ablauf Nachbehandlung	1	1	1	1	1	1	-
Ablauf Ozonung	1	1	1	1	1	1	1

Im Daphnientest (**Tabelle 58**) konnten keine daphnientoxischen Effekte im Zulauf der Versuchsanlage und der verschiedenen Abläufe nachgewiesen werden. Ausschließlich der Kläranlagenzulauf zeigte eine erhöhte Daphnientoxizität mit Werten zwischen G_D 3 und G_D 4 auf. Die Daphnie als Modellorganismus für Primärkonsumenten wird durch Abwasser aus dem Zulauf der Kläranlage geschädigt. Die Schädigung ist jedoch nach den untersuchten Reinigungsstufen nicht mehr zu detektieren.

Tabelle 58: Ergebnisse des Daphnientests in G_D Stufen (*Wiederholung des Tests)

Probenahmestelle	Daphnientest						
	12.07.2018	16.08.2018	23.08.2018	30.08.2018	06.09.2018	13.09.2018	20.09.2018
Zulauf KA	3	4	8	8	1*	12	8
Zulauf VA	1	1	1	1	1	1	1
Ablauf Referenzfilter	1	1	1	1	1	1	1
Ablauf GAK-Filter	1	1	1	1	1	1	1
Ablauf Nachbehandlung	1	1	1	1	1	1	-
Ablauf Ozonung	1	1	1	1	1	1	1

In den Fischembryo Toxizitätstests zeigten sich im Kläranlagenzulauf durchgehend negative Effekte auf die Fischembryonen (**Tabelle 59**) auf. Die Verdünnungsstufe, bei der die Effektschwelle erstmalig unterschritten wurde, variierte hier zwischen G_{Ei} 2 und G_{Ei} 12. Sowohl im Zulauf der Versuchsanlage, als auch in allen Abläufen sind keine Effekte aufgetreten. Lediglich bei der Beprobung am 20.09.2018 im Ablauf der Ozonung lag der G_{Ei} bei 2.

Tabelle 59: Ergebnisse des FET in G_{Ei} Stufen

Probenahmestelle	Fischembryo Toxizitätstest						
	12.07.2018	16.08.2018	23.08.2018	30.08.2018	06.09.2018	13.09.2018	20.09.2018
Zulauf KA	2	4	-	> 4	12	32	3
Zulauf VA	1	1	-	1	1	1	1
Ablauf Referenzfilter	1	1	-	1	1	1	1
Ablauf GAK-Filter	1	1	-	1	1	1	1
Ablauf Nachbehandlung	1	1	-	1	1	1	-
Ablauf Ozonung	1	1	-	1	1	1	2

Im umu - Test zeigten sich bereits in der kleinsten Verdünnungsstufe von 1,5 keinerlei Effekte (**Tabelle 60**). Alle Proben waren somit nicht gentoxisch.

Tabelle 60: Ergebnisse des umu - Tests in G Stufen

Probenahmestelle	umu - Test						
	12.07.2018	16.08.2018	23.08.2018	30.08.2018	06.09.2018	13.09.2018	20.09.2018
Zulauf KA	1,5	1,5	-	1,5	1,5	1,5	1,5
Zulauf VA	1,5	1,5	-	1,5	1,5	1,5	1,5
Ablauf Referenzfilter	1,5	1,5	-	1,5	1,5	1,5	1,5
Ablauf GAK-Filter	1,5	1,5	-	1,5	1,5	1,5	1,5
Ablauf Nachbehandlung	1,5	1,5	-	1,5	1,5	1,5	1,5
Ablauf Ozonung	1,5	1,5	-	1,5	1,5	1,5	1,5

4.2.9 Diskussion der Ergebnisse und Einordnung in den Stand der Forschung

4.2.9.1 Ozonung

Standardparameter

$CSB_{filtriert}$ und DOC werden in der Ozonanlage der KA Köln Rodenkirchen kaum eliminiert (6 bzw. 3 %). Nach der biologischen Nachbehandlung im Blähton-Filter konnte eine mittlere Elimination von 18 bzw. 16 % festgestellt werden. Der DOC ist im Rahmen der Abwasserozonung insbesondere für die Berechnung der spezifischen Ozondosis relevant. Durch diese wird die Zehrung der Abwassermatrix berücksichtigt und somit eine Vergleichbarkeit verschiedener Studien zur Ozonung von Abwasser möglich.

Verschiedene Studien haben gezeigt, dass der SAK_{254} bzw. der eta SAK_{254} ein gutes Maß für die Spurenstoffelimination in einer Ozonanlage darstellt (Hubaux, et al., 2017). Auch im Rahmen von AdOx Köln konnte der SAK_{254} in Abhängigkeit von der spezifischen Ozondosis um bis zu 57 % „eliminiert" werden. Eine gute Korrelation zwischen eta SAK_{254} und Spurenstoffelimination konnte in **Kapitel 4.2.5.6** ebenfalls gezeigt werden. Weitere für die Ozonung von Abwasser relevante Standardparameter sind Bromid und Nitrit. Bromid kann zu Bromat oxidiert werden, welches kanzerogen ist und für das ein Grenzwert nach Trinkwasserverordnung von 10 µg/l festgeschrieben ist. Im Rahmen von AdOx Köln wurde die Bildung von Bromat beobachtet, aufgrund von Schwierigkeiten bei der Laboranalytik ist die Aussagekraft der ermittelten Werte jedoch eingeschränkt. (Soltermann, et al., 2016) haben ermittelt, dass für spezifische Ozondosen < 0,6 mgO3/mgDOC mit einer maximalen Bromatausbeute von 5 % (w/w) zu rechnen ist. Für die Kläranlage Köln Rodenkirchen würde dies bei einer mittleren Bromidkonzentration von 140 µg/l eine mittlere Bromatbildung von 7 µg/l bedeuten. Die Untersuchungen zur Bromatbildung auf der Kläranlage Köln Rodenkirchen sollten vor diesem Hintergrund nochmals in einer Messreihe überprüft werden.

Nitrit, welches in der biologischen Abwasserreinigung anfallen kann, wirkt stark ozonzehrend und erhöht die für die Spurenstoffelimination notwendige spezifische Ozondosis. Maximal wurden im Zulauf der Ozonanlage in Rodenkirchen Nitrit-Konzentrationen von 0,11 mg/l gemessen was, bei einer gleichzeitig geringen spezifischen Ozondosis von 0,12 mgO_3/mgDOC dazu führte, dass 25 % des zugegebenen Ozons bereits für die Nitritoxidation benötigt wurden. Diese Werte sind durchaus mit den von (Böhler, et al., 2013) und (Schaar, 2015) vorgestellten Werten vergleichbar. Betrieblich muss die Ozonzehrung durch Nitrit in jedem Fall berücksichtigt werden (KomS NRW, 2016).

Spurenstoffe

Durch die Ozonung des biologisch gereinigten Abwassers ist es möglich, wie in **Kapitel 4.2.5.5** beschrieben, die Konzentrationen von Spurenstoffen im Ablauf der Kläranlage deutlich zu reduzieren. Insgesamt wurden an 26 Versuchstagen Proben genommen und auf zwölf Spurenstoffe (überwiegend Pharmaka) hin analysiert. N-Acetyl-Sulfamethoxazol konnte im Zulauf der Ozonanlage nicht nachgewiesen werden und wird deshalb nicht weiter betrachtet. Im Versuchszeitraum (04.06.2018 bis 09.11.2018) wurden an der Ozonanlage verschiedene Steuer- und Regelstrategien mit unterschiedlichen Sollwerten erprobt. Als erste Steuerstrategie wurde die volumen-proportionale Steuerung der Ozondosierung erprobt. Insgesamt wurden im Rahmen dieser Strategie vier verschiedene Sollwerte (1,5; 3; 5,5 und 7 mgO_3/l) untersucht. Einige der untersuchten Spurenstoffe z.B. Diclofenac, Carbamazepin, Sotalol und Sulfamethoxazol waren schon mit einer Ozondosis von 3 mgO_3/l zu über 80 % aus dem Abwasser entfernbar. Dies bestätigt die Studien von (Klaer, et al., 2017) und (Austermann-Haun, et al., 2017) Selbst bei der höchsten getesteten Ozondosis von 7 mgO_3/l konnten 1-H-Benzotriazol und Methyl-Benzotriazol nicht zuverlässig zu über 80 % eliminiert werden.

Als zweite Dosierstrategie wurde die Regelung nach dem eta SAK_{254} erprobt. Richtig angewendet, kann durch diese Strategie eine bedarfsgerechte Ozondosierung mit reduzierter Bildung von Oxidationsnebenprodukten und maximierter Spurenstoffelimination erfolgen (Schachtler, et al., 2016). Im Rahmen dieser Dosierstrategie waren drei Sollwerte vorgesehen (20, 30 und 40 % eta SAK_{254}), wobei ein eta SAK_{254} von 40 % aufgrund von Betriebsstörungen im Betrieb nicht erreicht werden konnte. Allgemein sind die Ergebnisse der zweiten Dosierstrategie denen der volumenproportionalen Dosierung in Bezug auf die Spurenstoffelimination ähnlich. So konnten bei einem eta SAK_{254} von ca. 30 %, was in etwa einer Ozondosis von 3 mgO_3/l entspricht, Diclofenac und Carbamazepin ebenfalls zu > 80 % eliminiert werden. Ob sich bezüglich der Bildung von Oxidationsnebenprodukten und dem Energieverbrauch Vorteile ergeben, konnte aufgrund einer geringen Datenlage für diese Dosierstrategie nicht abschließend gezeigt werden.

In **Tabelle 61** und **Bild 159** ist die Elimination der elf betrachteten Stoffe, unabhängig von der angewendeten Steuer-/Regelstrategie dargestellt. Als Bezugsgröße ist die spezifische Ozondosis gewählt, die - neben dem Einfluss der dosierten Ozonmenge auf die Spurenstoffelimination - auch berücksichtigt, dass die organische Hintergrundmatrix (repräsentiert durch den DOC) ebenfalls ozonzehrend wirkt. Anhand der spezifischen Ozondosis wurden vier Klassen gebildet und die Spurenstoffelimination in diesen Klassen jeweils für die Ozonanlage und die Ozonanlage inklusive biologischer Nachbehandlung dargestellt. Die niedrigste Klasse (0,0 bis 0,2 mg O_3/mg DOC) entspricht einer mittleren Ozondosis von 1,2±0,4 mg O_3/l und einem eta SAK_{254} von 1 - 11 %. Die betrachteten Spurenstoffe werden bei diesen niedrigen spezifischen Ozondosen nur zu maximal 24 % (Naproxen) eliminiert. Bei diesen Einstellungen zeigt sich, dass einige Spurenstoffe (z.B. Ibuprofen und Methyl-Benzotriazol) nach Ozonung in der biologischen Nachbehandlung abgebaut werden. Allgemein ist bei dieser niedrigen spezifischen Ozondosis für alle Spurenstoffe eine zusätzliche Elimination durch die biologische Nachbehandlung erkennbar, sodass die Spurenstoffe insgesamt zu 7 (1-H-Benzotriazol) bis 66 % (Naproxen) in der gesamten Ozonungsstufe zurückgehalten werden. Dass bei niedrigen spezifischen Ozondosen biologische Effekte eine größere Rolle spielen, zeigen auch die größeren Standardabweichungen der Spurenstoffelimination in dieser Klasse.

Für die 2. Klasse (0,2 – 0,35 mgO_3/mgDOC, entspricht 3,0±0,4 mgO_3/l) zeigt sich, dass die gut mit Ozon eliminierbaren Stoffe Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol und Naproxen bereits zu 60 – 80 % eliminiert werden. Auf der ARA Neugut werden die genannten Spurenstoffe bei einer spezifischen Ozondosis von 0,35±0,02 mgO_3/mgDOC zu mehr als 85 % eliminiert (Bourgin, et al., 2018). Die schlechter mit Ozon eliminierbaren Stoffe Methyl-Benzotriazol und 1-H-Benzotriazol werden nur zu < 20 % eliminiert. Für 1-H-Benzotriazol liegen für die Ozonung auf der Kläranlage KA Bad Sassendorf ähnliche Werte vor (ARGE, 2014). Auch für diese Klasse ist der Einfluss der biologischen Nachbehandlung für einige Spurenstoffe wie Ibuprofen und Methyl-Benzotriazol klar auszumachen. Allgemein sind die spezifischen Ozondosen der Klassen 1 und 2 für eine praxistaugliche Spurenstoffelimination zu gering.

Tabelle 61: Mittelwert, Standardabweichung und Anzahl der Werte für die Spurenstoffelimination bei verschiedenen spezifischen Ozondosen

		Klasse 1		Klasse 2		Klasse 3		Klasse 4	
		0,0-0,2 mgO3/mgDOC		0,2-0,35 mgO3/mgDOC		0,35-0,55 mgO3/mgDOC		0,55-0,66 mgO3/mgDOC	
		O_3	O_3+NB	O_3	O_3+NB	O_3	O_3+NB	O_3	O_3+NB
Ozondosis	MW	1,2 mg/l		3,0 mg/l		4,6 mg/l		6,0 mg/l	
	s	0,4 mg/l		0,4 mg/l		1,0 mg/l		1,4 mg/l	
spez Ozondosis	MW	0,11 mgO3/mgDOC		0,29 mgO3/mgDOC		0,45 mgO3/mgDOC		0,60 mgO3/mgDOC	
	s	0,03 mgO3/mgDOC		0,04 mgO3/mgDOC		0,05 mgO3/mgDOC		0,04 mgO3/mgDOC	
eta SAK Labor	MW	6%		13%		33%		42%	
	s	5%		17%		5%		7%	
Carbamazepin	MW	8%	31%	75%	73%	93%	92%	96%	95%
	s	79%	28%	10%	13%	2%	3%	4%	4%
	n	6	6	6	6	7	6	7	7
Diclofenac	MW	21%	40%	68%	74%	92%	92%	96%	96%
	s	43%	19%	12%	12%	4%	3%	3%	3%
	n	6	5	6	6	7	6	7	7
Metoprolol	MW	14%	41%	49%	58%	72%	75%	88%	91%
	s	26%	24%	13%	12%	11%	14%	6%	4%
	n	6	6	6	6	7	6	7	7
Sulfamethoxazol	MW	8%	23%	67%	65%	88%	84%	89%	88%
	s	50%	22%	15%	19%	6%	7%	7%	8%
	n	6	6	6	6	7	6	7	7
Atenolol	MW	5%	17%	42%	51%	59%	64%	74%	80%
	s	14%	16%	13%	10%	8%	10%	9%	11%
	n	6	6	6	6	7	6	7	7
Sotalol	MW	7%	23%	58%	68%	91%	83%	97%	97%
	s	42%	20%	29%	20%	11%	17%	2%	2%
	n	5	5	6	6	7	6	7	7
Clarithromycin	MW	5%	31%	25%	35%	50%	35%	63%	65%
	s	10%	28%	10%	20%	34%	40%	29%	33%
	n	5	5	5	5	6	5	7	7
Ibuprofen	MW	6%	66%	33%	73%	52%	77%	61%	86%
	s	19%	3%	15%	6%	15%	6%	18%	12%
	n	6	6	6	6	7	6	7	7
Naproxen	MW	24%	61%	69%	73%	85%	87%	79%	80%
	s	32%	16%	12%	11%	6%	3%	9%	9%
	n	6	6	6	6	7	6	7	7
Methyl-Benzotriazol	MW	9%	43%	21%	45%	60%	75%	69%	79%
	s	32%	14%	37%	26%	5%	8%	13%	9%
	n	6	6	6	6	7	6	7	7
1-H-Benzotriazol	MW	5%	7%	17%	24%	38%	39%	48%	50%
	s	22%	17%	22%	13%	7%	12%	12%	11%
	n	6	6	6	6	7	6	7	7

* Wert vom 15.10.2018 wurden aufgrund extremer Abweichung nicht berücksichtigt

Für Klasse 3 (0,35 – 0,55 mgO$_3$/mgDOC, entspricht einer mittleren Ozondosis von 4,6±1 mgO$_3$/l und einem eta SAK$_{254}$ von 33±5 %) erhöht sich die Elimination aller Spurenstoffe nochmals, sodass Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol und Naproxen zu über 80 % eliminiert werden, was auch den Beobachtungen von (Bourgin, et al., 2018) entspricht. Bei einer Elimination dieser Stoffe von über 80 % in der Ozonanlage ist durch die biologische Nachbehandlung kaum ein weiterer Effekt zu beobachten. Metoprolol, welches mäßig mit Ozon oxidierbar ist, kann bei den vorliegenden spezifischen Ozondosen zu im Mittel 72 % eliminiert werden, was auch den Ergebnissen von (Hollender, et al., 2009) entspricht. Das ebenfalls mäßig mit Ozon oxidierbare Atenolol wird zu 59 % eliminiert, was mit den Angaben von (Hollender, et al., 2009) übereinstimmt. Für Ibuprofen zeigt sich, wie bereits bei geringeren spezifischen Ozondosen, eine mäßige Elimination in der Ozonanlage (52 %), die durch die biologische Nachbehandlung auf im Mittel 77 % gesteigert wird. 1-H-Benzotriazol wird bei der betrachteten spezifischen Ozondosis zu 38 % eliminiert, was im Rahmen der in (Miehe, et al., 2017) vorgestellten Ergebnisse verschiedener Studien liegt.

Analog zu den Ergebnissen für die 3. Klasse werden die gut mit Ozon eliminierbaren Stoffe auch bei den mittleren spezifischen Ozondosen der Klasse 4 (0,55 – 0,66 mgO$_3$/mgDOC, entspricht einer mittleren Ozondosis von 6±1,4 mgO$_3$/l und einem eta SAK$_{254}$ von 42±7 %) sehr gut eliminiert. In diesem Bereich der spezifischen Ozondosis kann auch Metoprolol zu 88 % eliminiert werden, was im Rahmen der durch (Bourgin, et al., 2018) auf der Kläranlage Neugut gefundenen Ergebnisse liegt. Atenolol, Ibuprofen und Methyl-Benzotriazol können selbst bei diesen hohen spezifischen Ozondosen nur zu 61 – 74 % eliminiert werden. Durch die biologische Nachbehandlung erhöht sich die mittlere Elimination dieser drei Stoffe auf 79 – 86 %. Für 1-H-Benzoptriazol wird bei diesen spezifischen Ozondosen mit 48 bzw. 50 % Elimination in der Ozonung bzw. Ozonungsstufe eine höhere Elimination erreicht als bei niedrigeren spezifischen Ozondosen. Clarithromycin ist nach (Klaer, et al., 2017) sehr gut mit Ozon eliminierbar. Im Rahmen des Forschungsprojekts AdOx Köln konnte Clarithromycin jedoch selbst bei hohen spezifischen Ozondosen von im Mittel 0,6 mg O3/mg DOC nur zu 63 % in der Ozonanlage eliminiert werden. Ein Grund dafür könnten geringe Konzentrationen von Clarithromycin im Zulauf der Versuchsreihe gewesen sein.

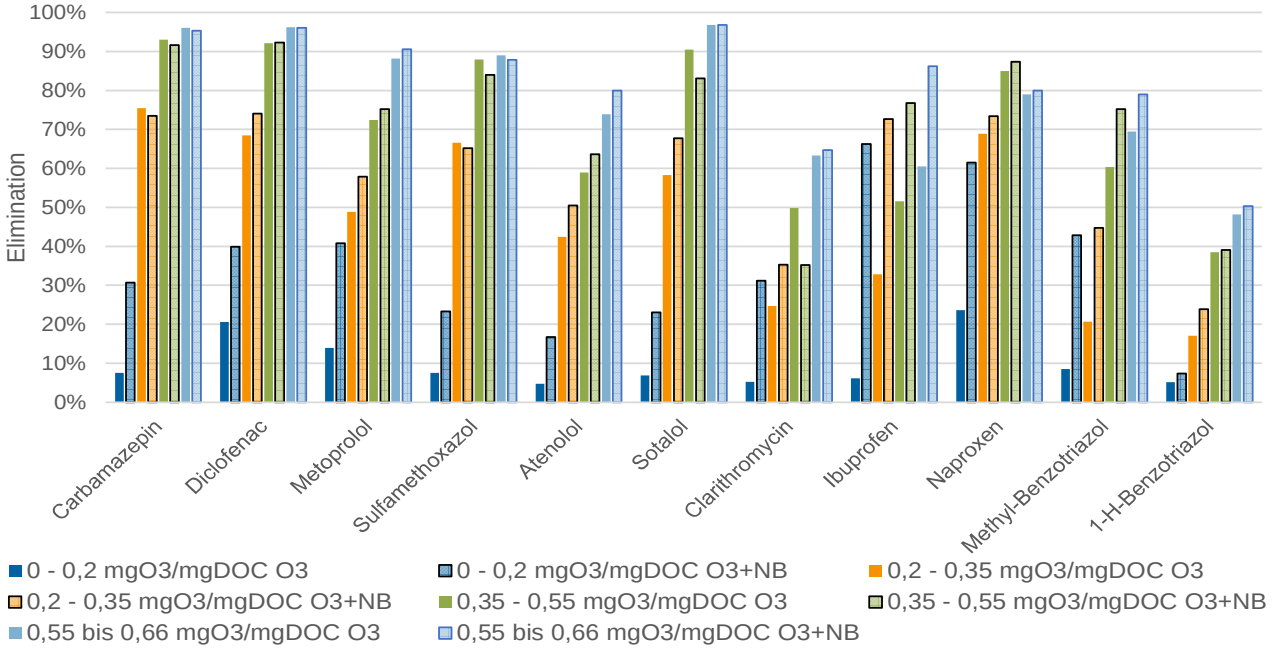


Bild 159: Mittlere Elimination von Spurenstoffen in der Ozonanlage bzw. in der Ozonanlage + biologische Nachbehandlung, eingeteilt nach der spezifischen Ozondosis (0 - 0,2 mgO$_3$/mgDOC; 0,2 - 0,35 mgO$_3$/mgDOC; 0,35 - 0,55 mgO$_3$/mgDOC und 0,55 - 0,66 mgO$_3$/mgDOC)

Bild 159 stellt nochmals die mittlere Elimination der Spurenstoffe in den unterschiedlichen Klassen der spezifischen Ozondosis dar. Deutlich ist der Einfluss der biologischen Nachbehandlung auf die Spurenstoffelimination bei niedrigen spezifischen Ozondosen zu erkennen. Auch ersichtlich sind die gut mit Ozon eliminierbaren Stoffe und die Stoffe die durch Ozon selbst bei hohen Ozondosen nur schlecht zu eliminieren sind.

Ökotoxikologisches Potential

In den ökotoxikologischen Wirktests ist der Zulauf der Kläranlage - wie zu erwarten - toxisch auf allen biologischen Ebenen. Der Zulauf der Versuchsanlage erwies sich bereits als nicht toxisch und bestätigt somit die Reinigungsleistung der Kläranlage. Auch nach der Ozonung war keine erhöhte Toxizität detektierbar, so dass das Abwasser in ein Gewässer eingeleitet werden könnte (vgl. **Kapitel 4.2.8**).

Die großtechnischen Untersuchungen der Ozonanlage auf der KA Rodenkirchen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- **Die Oxidation von Spurenstoffen mittels Ozonung ist ein geeignetes Verfahren, um Spurenstoffe aus dem Ablauf der Kläranlage zu eliminieren. Die Elimination hängt dabei maßgeblich von der zudosierten Ozongasmenge sowie der Abwasserzusammensetzung ab.**

- **Die Eliminationsleitung einer Ozonanlage ist für verschiedene Spurenstoffe unterschiedlich. Für einige Spurenstoffe wie z.B. 1-H-Benzotriazol und Methyl-Benzotriazol eignet sich das Verfahren weniger als für Spurenstoffe wie beispielsweise Diclofenac oder Sulfamethoxazol. Für Spurenstoffe wie Ibuprofen lässt sich weiterhin eine relevante Spurenstoffelimination in der biologischen Nachbehandlung feststellen.**

- **Eine Erhöhung der ökotoxikologischen Wirkung durch die Ozonanlage konnte nicht festgestellt werden.**

- Für den Betrieb einer Ozonanlage ist es notwendig, die Bildung von Oxidationsnebenprodukten zu überprüfen. Bromid wird durch die Ozonung zu Bromat oxidiert, welches kanzerogen wirkt und somit ein Problem darstellen kann. In der Ozonung der Kläranlage Rodenkirchen wird Bromat gebildet, der genaue Umfang kann jedoch anhand der Ergebnisse nicht bestimmt werden, da zu wenige Messwerte vorliegen und es insgesamt zu Problemen bei der Bromatanalytik im extern beauftragten Labor gekommen ist. Außerdem betrachtet werden muss Nitrit, welches zu Nitrat oxidiert wird und mit den Spurenstoffen um das verfügbare Ozon in Konkurrenz steht. Der ausstehende Untersuchungsbedarf konnte definiert werden.

- Bezüglich der Auswirkungen verschiedener Steuer- und Regelstrategien der (bedarfsgerechten) Ozondosierung auf die Spurenstoffelimination, die Bildung von Oxidationsnebenprodukten und den Energie- sowie Sauerstoffverbrauch konnten im Projekt keine endgültig belastbaren Ergebnisse erzielt werden.

4.2.9.2 Aktivkohlefiltration

Standardparameter

Die Untersuchungen der CSB_{filtr}-Adsorption im Aktivkohlefilter zeigen nach Erlöschen der Sorptionskapazität (vollständiger Durchbruch), ab etwa 10.000 BV, eine Restelimination von etwa 15 – 20 %, die auf biologischen Abbau und / oder die Abscheidung kolloidalen Materials zurückzuführen ist. Es ist zu vermuten, dass sich kolloidale Partikel an Biofilmen anlagern und dort dann biologisch abgebaut bzw. mit der Spülung des Filters aus dem Filter ausgeschleust werden. Bei Versuchsbeginn liegt für den DOC nur noch eine 25 %-ige Elimination vor. Bis etwa 27.000 BV werden nur noch ca. 13 % eliminiert. Ab dann erfolgt jedoch ein erneuter Anstieg bis 22-23 %. Grund hierfür könnte die Ausbildung spezieller Mikroorganismen sein, die den DOC biologisch abbauen. Der weitgehende Durchbruch des SAK_{254} und SAK_{366} bei 30.700 BV bzw. 28.000 BV kann beobachtet werden. Ab dann bewegt sich die Restelimination im Bereich zwischen 20 und 25 %. Die Eliminationsergebnisse der Standardparameter auf der KA Rodenkirchen lassen sich gut in bisherige Forschungsergebnisse einordnen. (Nahrstedt, et al., 2016) konnten bei Untersuchungen zur Mikroschadstoffreduktion mittels GAK auf der KA Gütersloh-Putzhaben einen CSB-Durchbruch bei bereits etwa 5.000 BV und einen DOC-Durchbruch bei etwa 3.000 BV (jeweils 20 %-ige Restelimination) feststellen. (Böhler, et al., 2017) ermittelten ab etwa 10.000 BV einen DOC-Durchbruch (20 %-ige Restelimination) im GAK-Filter auf der ARA Neugut (Schweiz). (Bornemann, et al., 2012) konnten im Zuge von Schnellfilterversuchen für den CSB_{filtr}, DOC und SAK_{254} ab 5.000 BV nur noch eine Restelimination < 20 % feststellen.

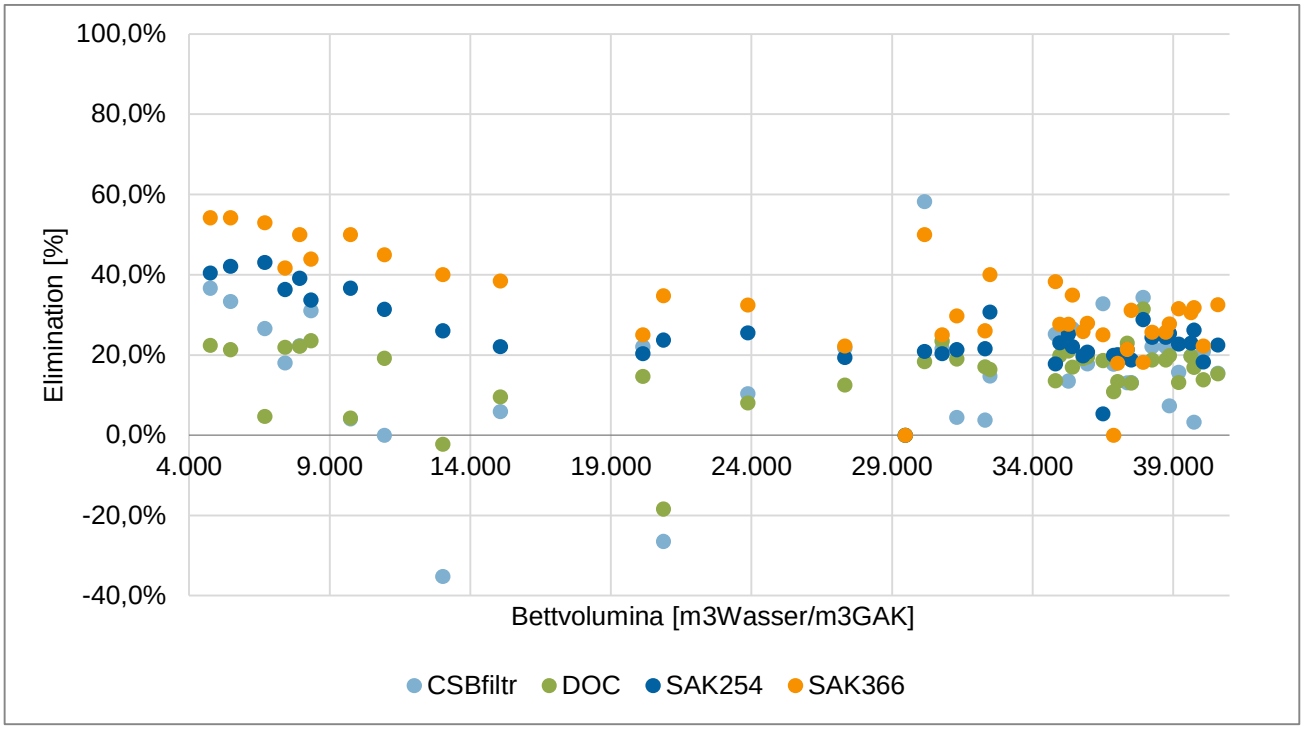


Bild 160: Elimination des CSB_{filtr}, DOC, SAK_{254} und SAK_{366} im GAK-Filter

Spurenstoffe

Wie bereits in **Kapitel 4.2.6.4** detailliert beschrieben, kann eine Behandlung des Kläranlagenablaufs mittels granulierter Aktivkohle zu einer deutlichen Reduktion von Spurenstoffen im gereinigten Abwasser führen. Es wurden insgesamt 12 Spurenstoffe untersucht, wobei die Konzentration von N-Acetyl-Sulfamethoxazol im Zulauf zur Versuchsanlage durchgängig unterhalb der Bestimmungsgrenze lag und deshalb bei der Auswertung nicht

weiter berücksichtigt wurde. Nachstehende Bilder zeigen die zusammenfassenden Eliminationsleistung der GAK bezüglich der untersuchten Spurenstoffe unterteilt in > ca. 80 %-Elimination, ca. 50 - 80 % Elimination und < ca. 50 % Elimination bis zum Ende der Versuchslaufzeit von rd. 40.500 BV. An dieser Stelle ist anzumerken, dass Aktivkohle im Einzelfilterbetrieb in Abhängigkeit der erforderlichen Reinigungsleistung und der relevanten Spurenstoffe eine Standzeit von 5.000 – 20.000 BV erreicht (Bornemann, et al., 2012; Bornemann, et al., 2015). Im Rahmen des Projektes AdOx Köln konnte aufgrund der sehr hohen durchgesetzten Bettvolumina die Langzeitwirkung der Kohle auf Spurenstoffe untersucht werden.

Wie in **Bild 161** zu erkennen ist, ließen sich Metoprolol, Atenolol, Sotalol und Naproxen bis zum Ende der Versuchszeit sehr gut eliminieren und weisen eine Eliminationsleistung von > 80 % auf und sind damit mit vorherigen Studienergebnissen vergleichbar. (Bornemann, et al., 2015) untersuchten die Spurenstoffelimination auf der KA Wuppertal-Buchenofen mittels eines abwärts durchströmten GAK-Filters (bis 18.212 BV) im Vergleich mit einer als Druckfilter betriebener GAK (bis 21.069 BV). Für beide Filter konnte bis Ende der Versuchslaufzeit eine Elimination von Metroprolol von ca. 90 % nachgewiesen werden. Die anderen drei Stoffe waren nicht Bestandteil der dortigen Untersuchung. (Nahrstedt, et al., 2016) konnten bis zum Ende der Versuchslaufzeit von 13.000 BV eine Elimination von Metoprolol, Naproxen und Atenolol bei weit über 80 % ermitteln. Sotalol war nicht Bestandteil der Untersuchungen auf der KA Putzhagen. Auch (Böhler, et al., 2017) konnten im Zuge des Projektes ReTreat auf der ARA Neugut (Schweiz) ähnlich gute Ergebnisse bezüglich der Metoprolol-Elimination feststellen. Dort betrug die Elimination bis zum Ende der Versuchszeit (28.000 BV) über 80 % im GAK-Filter. Anzumerken ist hier, dass die Elimination von Sotalol und Naproxen im großtechnischen GAK-Filter auf der KA Rodenkirchen ab etwa 37.000 BV bzw. 33.000 BV wieder zunimmt und gegen Ende der Versuchslaufzeit bei nahezu 100 % bzw. 85 % liegt. Hier ist zu vermuten, dass sich aufgrund der langen Standzeit des Filters ein spezieller Biofilm im GAK-Filter gebildet haben könnte, der zu einem biologischen Abbau von Sotalol und Naproxen führen könnte.

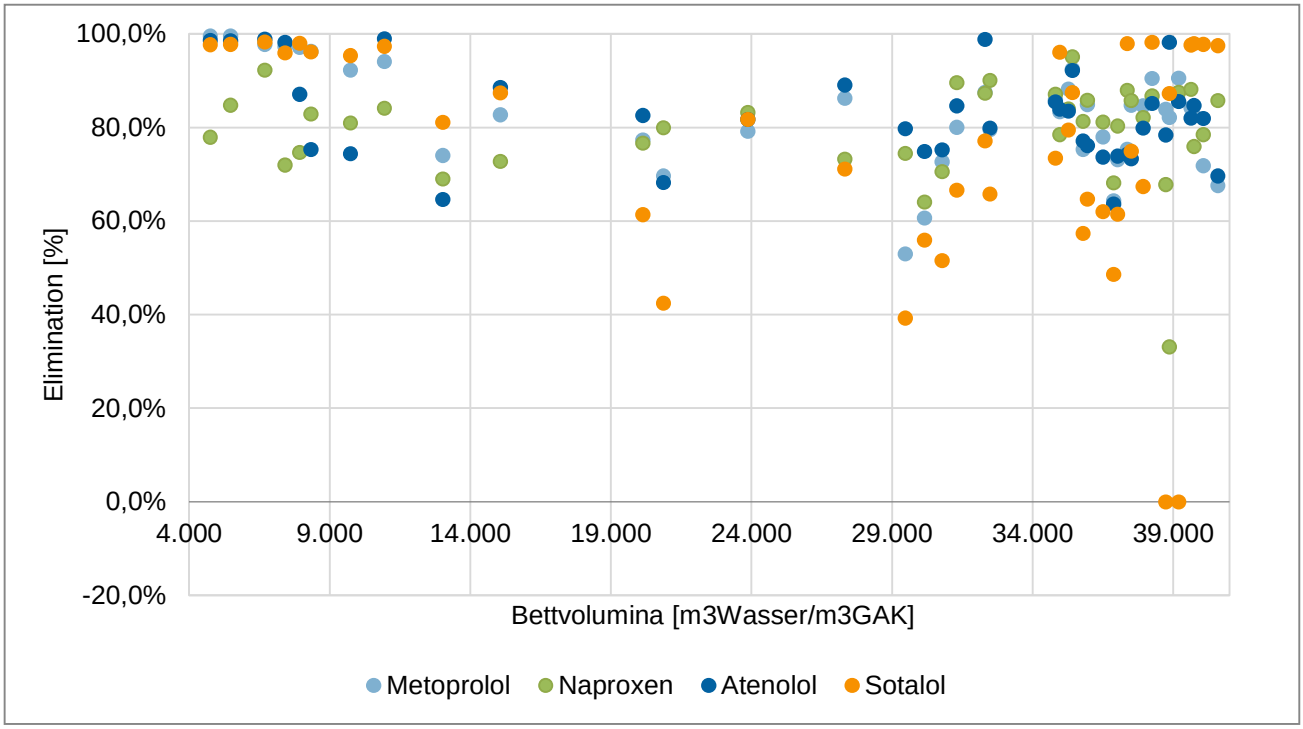


Bild 161: Eliminationsverhalten für Spurenstoffe, die bis zum Ende des Versuchszeittraums (nach ca. 41.000 BV) noch mindestens zu ca. 80 % eliminiert wurden

Aus **Bild 162** kann entnommen werden, dass Carbamazepin, Diclofenac, 1H-Benzotriazol, Methylbenzotriazol und Ibuprofen bei Versuchsende zu mindestens 50 % durch den großtechnischen Aktivkohlefilter adsorbiert wurden. (Nahrstedt, et al., 2016) konnten für die Summe der Benzotraizole (1H-Benzotriazol und Methylbenzotriazol) bei Ende der Versuchslaufzeit von 13.000 BV eine Elimination von > 80 % feststellen. Bei 13.000 BV konnte im GAK-Filter auf der KA Rodenkirchen ebenfalls eine Elimination der Benzotriazole von über 80 % ermittelt werden. Carbamazepin wurde im GAK-Filter bis 8.000 BV bis zu 80 % eliminiert. Danach sank die Eliminationsleistung bis zum Ende der Versuchszeit von 13.000 BV auf nur noch 60 %. Der GAK-Filter auf der KA Rodenkirchen liefert hier bessere Eliminationsergebnisse. So werden bis etwa 27.000 BV bis zu 60 % des Carabamazepins eliminiert. Diclofenac konnte hingegen auf der KA Putzhagen besser eliminiert werden (90 % Elimination bei 13.000 BV) als auf der KA Rodenkirchen (65 % Elimination bei 13.000 BV). Hierbei ist jedoch anzumerken, dass die Elimination ab etwa 32.000 BV wieder zunimmt und sich gegen Ende in einem Bereich zwischen 70 und 75 % bewegt. Hierfür könnte ein erweiterter biologischer Abbau die Ursache sein. Ibuprofen wurde von (Nahrstedt, et al., 2016) nicht betrachtet, da die Konzentration im Zulauf zum Filter bereits unterhalb der Bestimmungsgrenze lag. (Bornemann, et al., 2015) erhielten für Diclofenac und Carbamazepin für beide Anlagenarten bessere Eliminationsergebnisse (ca. 75 % bei 18.000 BV bzw. ca. 85 % bei 21.000 BV). Die Ergebnisse für die Elimination der Benzotriazole sind ähnlich zu den im Projekt AdOx ermittelten Resultaten (> 80 %).

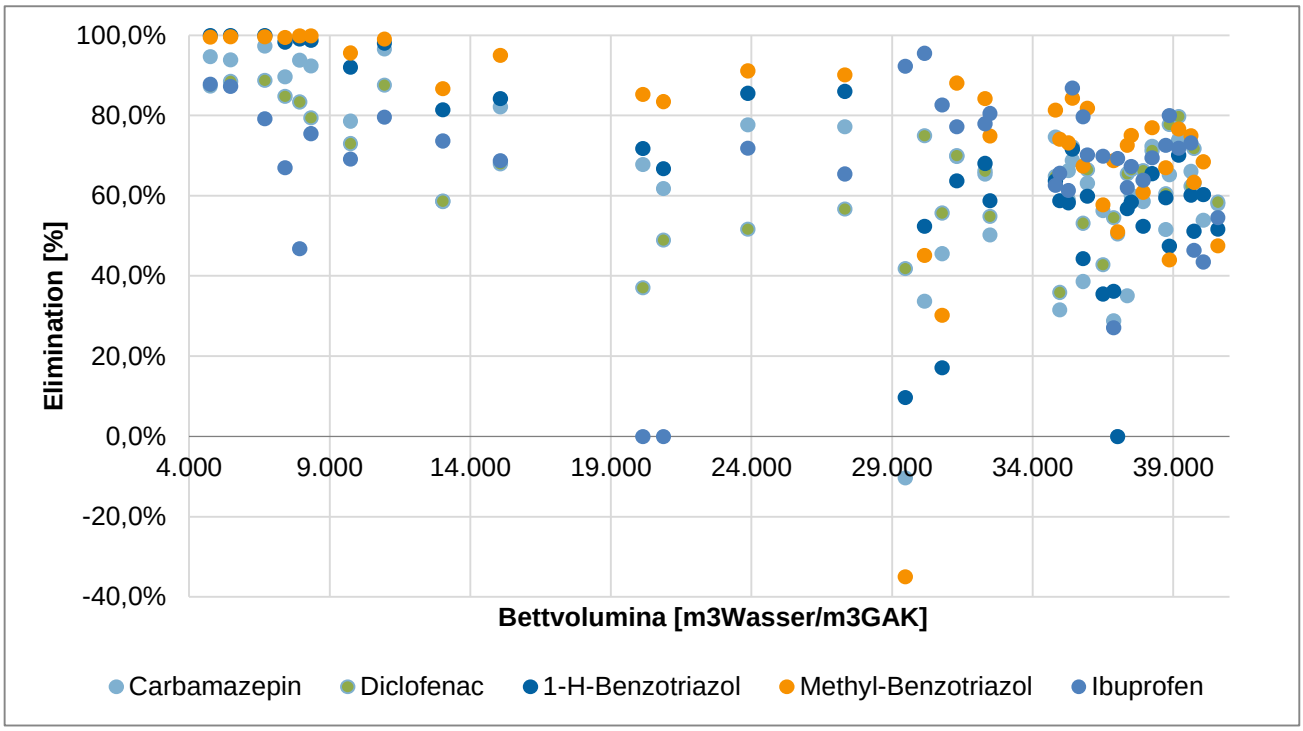


Bild 162: Eliminationsverhalten für Spurenstoffe, die bis zum Ende des Versuchszeittraums (nach ca. 41.000 BV) noch mindestens zu ca. 50 % eliminiert wurden

Dem **Bild 163** kann die Elimination von Clarithromycin und Sulfamethoxazol entnommen werden. Clarithromycin wird gegen Versuchsende zu ca. 40 % eliminiert. Sulfamethoxazol wird ab 14.000 BV zum Teil immer wieder desorbiert. (Nahrstedt, et al., 2016) konnten bis etwa 5.500 BV eine 80 %-ige Elimination von Clarithromycin auf der KA Putzhagen feststellen. Bis etwa 11.000 BV bewegte sich die Elimination in einem Bereich von 60 %

und 75 % und steigt dann gegen Versuchsende wieder auf über 80 % an, was möglicherweise auf einen biologischen Abbau zurückzuführen ist. Die Untersuchungen auf der KA Rodenkirchen liefern ähnlich Ergebnisse (> 80 % Elimination bei 7.000 BV, 70 % Elimination bei 11.000 BV). Das Antibiotikum Sulfamethoxazol wurde im Zuge der Studie von (Nahrstedt, et al., 2016) nicht untersucht. (Bornemann, et al., 2015) konnten bei Versuchsende (19.000 BV) eine Claritromycin-Elimination von 65 % feststellen, womit die Ergebnisse mit den Adsorptionsergebnissen auf der KA Rodenkirchen vergleichbar wären (60 %-Elimination bei 19.000 BV). Für Sulfamethoxazol konnten (Bornemann, et al., 2015) auf der KA Wuppertal-Buchenofen bei Versuchsende eine Elimination von von 55 % feststellen. Eine Desorption wurde dabei während des gesamten Untersuchungszeitraums nicht beobachtet. (Böhler, et al., 2017) erhielten für die Adsorption von Clarithromycin bessere Ergebnisse (70 % Elimination bei 28.000 BV). Ähnlich der Ergebnisse der großtechnischen Untersuchungen der GAK-Filtration auf der KA Rodenkirchen, konnten (Böhler, et al., 2017) ebenfalls Desorptionsvorgänge bei Sulfamethoxazol feststellen.

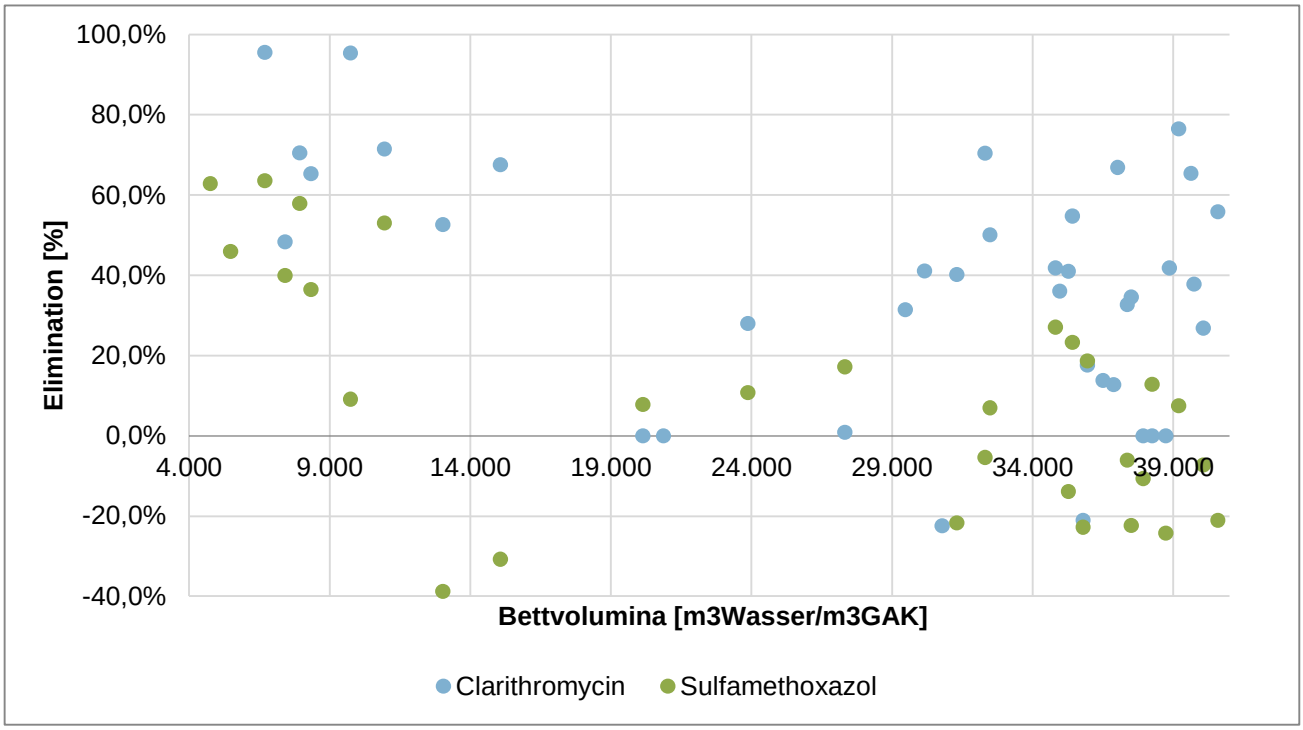


Bild 163: Eliminationsverhalten für Spurenstoffe, die bis zum Ende des Versuchszeittraums (nach ca. 41.000 BV) zu weniger als ca. 50 % eliminiert wurden bzw. desorbierten

Ökotoxikologisches Potential

Wie bereits in **Kapitel 4.2.8** ausführlich beschrieben, kann nach der Aktivkohlefiltration keine erhöhte Toxizität festgestellt werden. Somit ist nicht von einer Gefährdung für Wasserorganismen auszugehen. Dieses Ergebnis wurde ebenfalls von (Nahrstedt, et al., 2016) festgehalten

Die großtechnischen Untersuchungen des GAK-Filters auf der KA Rodenkirchen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- **Die Adsorption an granulierter Aktivkohle ist ein geeignetes Verfahren, um Spurenstoffe aus dem Ablauf der Kläranlage zu eliminieren. Die Elimination hängt dabei maßgeblich von der Kontaktzeit, der Standzeit der GAK und von der Art des betrachteten Spurenstoffs ab. Für einige Spurenstoffe wie z.B. Clarithromycin und Sulfamethoxazol eignet sich das Verfahren weniger als für Spurenstoffe wie beispielsweise Metoprolol oder Naproxen.**

- **Es ist zu vermuten, dass bei hohen Standzeiten des GAK-Filters der DOC und einige Spurenstoffe (z.B. Sotalol, Naproxen) aufgrund der Bildung eines speziellen Biofilms biologisch abgebaut werden können.**

- **Eine ökotoxikologische Wirkung nach der GAK-Filtration konnte nicht festgestellt werden.**

- Der vollständige Durchbruch des DOC (20 % Restelimination) erfolgt für den GAK-Filter auf der KA Rodenkirchen bereits ab Beprobungsbeginn bei 4.800 BV. Einige Spurenstoffe konnten bis Versuchsende gut eliminiert werden. Die Ergebnisse lassen somit darauf schließen, dass der DOC nur mit den Spurenstoffen um freie Adsorptionsplätze konkurriert, die ohnehin schlecht adsorbierbar sind (z.B. Sulfamethoxazol).

4.2.9.3 BIOFOR-Referenzfilter

Die zusammengefassten Ergebnisse des BIOFOR-Referenzfilters können nachstehender **Tabelle 62** entnommen werden. Diese beziehen sich hierbei auf gemittelte Werte über den gesamten Versuchszeitraum. Es zeigt sich, dass der Filter für den Rückhalt einiger Spurenstoffe, wie z.B. Atenolol oder Naproxen gut geeignet ist. Für den Rückhalt anderer Spurenstoffe wie beispielsweise Carbamazepin oder Sulfamethoxazol ist der Referenzfilter nicht geeignet. CSB_{filtr} bzw. DOC konnte zu rd. 13 % bzw. 15 % zurückgehalten werden, der SAK_{254} bzw. SAK_{366} zu rd. 15 bzw. 20 %.

Die Ergebnisse vorangegangener Studien bezüglich des Spurenstoffrückhalts in einer nachgeschalteten Filtrationsstufe variieren sehr stark. (Nakada, et al., 2007) konnten für Carbamazepin ebenfalls einen schlechten Rückhalt und teilweise ein Austritt aus dem untersuchten Sandfilter feststellen. Die Ergebnisse des Rückhalts von Sulfamethoxazol und Clarithromycin weichen sehr stark von den Ergebnissen im Zuge des Projektes AdOx Köln ab. (Bornemann, et al., 2015) ermittelten für den im Projekt Filter AK+ betrachteten Zweischichtfilter (Quarzsand und Hydroanthrazit) ebenfalls einen schlechten Rückhalt für Sulfamethoxazol und Carbamazepin. Jedoch findet, entgegen der Ergebnisse aus dem Projekt AdOx, kein Austritt statt. Diclofenac, Metoprolol und Clarithromycin konnten im Zweischichtfilter schlechter zurückgehalten werden als im BIOFOR-Filter. Für den CSB_{filtr} bzw. den DOC konnten (Bornemann, et al., 2015), ähnlich zu den hier vorgestellten Ergebnissen, einen Rückhalt von 16 % bzw. 14 % feststellten. Studienergebnisse zur Spurenstoffelimination in BIOFOR-Filtern konnten nicht vorgefunden werden. Abschließend ist zu erwähnen, dass konventionelle nachgeschaltete Filter (Sand / Kies / Biolit) nicht geeignet sind, um Spurenstoffe ausreichend zurückzuhalten.

Tabelle 62: Zusammenfassende Ergebnisse des BIOFOR-Referenzfilters

	Ermittelter Rückhalt im BIOFOR-Filter [%]	Rückhalt im Sandfilter [%] (Nakada, et al., 2007)	Rückhalt im Sandfilter [%] (Matamoros, et al., 2007)	Rückhalt im Sand-/ Kiesfilter [%] (Bornemann, et al., 2015)
CSB_{filtr}	15,20			16
DOC	13,30			14
SAK_{254}	15,20			
SAK_{366}	20,20			
Carbamazepin	-7,90	-52,2 bis 22,4	8 +-15	7
Diclofenac	42,20		39 +-22	16
Metoprolol	26,60			6
Sulfamethoxazol	-30,80	26,90		6
Atenolol	71,30			
Sotalol	11,10			
Clarithromycin	69,70	-0,85		5
Ibuprofen	76,10	30,1 bis 95,6	49 +- 1	
Naproxen	79,40		66 +- 7	
Methyl-Benzotriazol	28,40			
1H-Benzotriazol	1,40			

4.2.9.4 Vergleichende Bewertung der Verfahren

Bild 164 und **Tabelle 63** geben eine zusammenfassende Bewertung der untersuchten Verfahren zur Spurenstoffelimination. Die Bewertung basiert auf den im Projekt AdOx Köln gemachten Erfahrungen und Untersuchungsergebnissen. Ein anderes Anlagendesign und andere Betriebsweisen (Leerbettkontaktzeit, Filtergeschwindigkeiten, Ozondosen, etc.) der Technologien können grundsätzlich zu abweichenden Ergebnissen führen. Im Zuge des Projekts konnte ein Zusammenhang zwischen der spezifischen Ozondosis und der Spurenstoffelimination mittels Ozon festgestellt werden. **Die Elimination ist außerdem abhängig von der Reaktivität der Stoffe. Stoffe mit hohen Ozonreaktionskonstanten wie Diclofenac ($1*10^6$ $M^{-1}*s^{-1}$) und Sulfamethoxazol ($2,5*10^5$ $M^{-1}*s^{-1}$) werden bei der Ozonung besser eliminiert als mit der Aktivkohleadsorption. Stoffe mit niedrigeren Ozonreaktionskonstanten wie z.B. Metoprolol ($2*10^3$ $M^{-1}*s^{-1}$), Atenolol oder 1H-Benzotriazol werden besser über Aktivkohle aus dem Abwasser entfernt (siehe Bild 164: über der orangenen Linie: besser durch GAK eliminierbar; unter der orangenen Linie: besser durch Ozon eliminierbar).** Bei der GAK-Filtration nahm die Spurenstoffelimination mit Zunahme der durchgesetzten Bettvolumina ab. Außerdem konnte für einige Stoffe ein Zusammenhang zwischen einer längeren Kontaktzeit und besserer Elimination festgestellt werden.

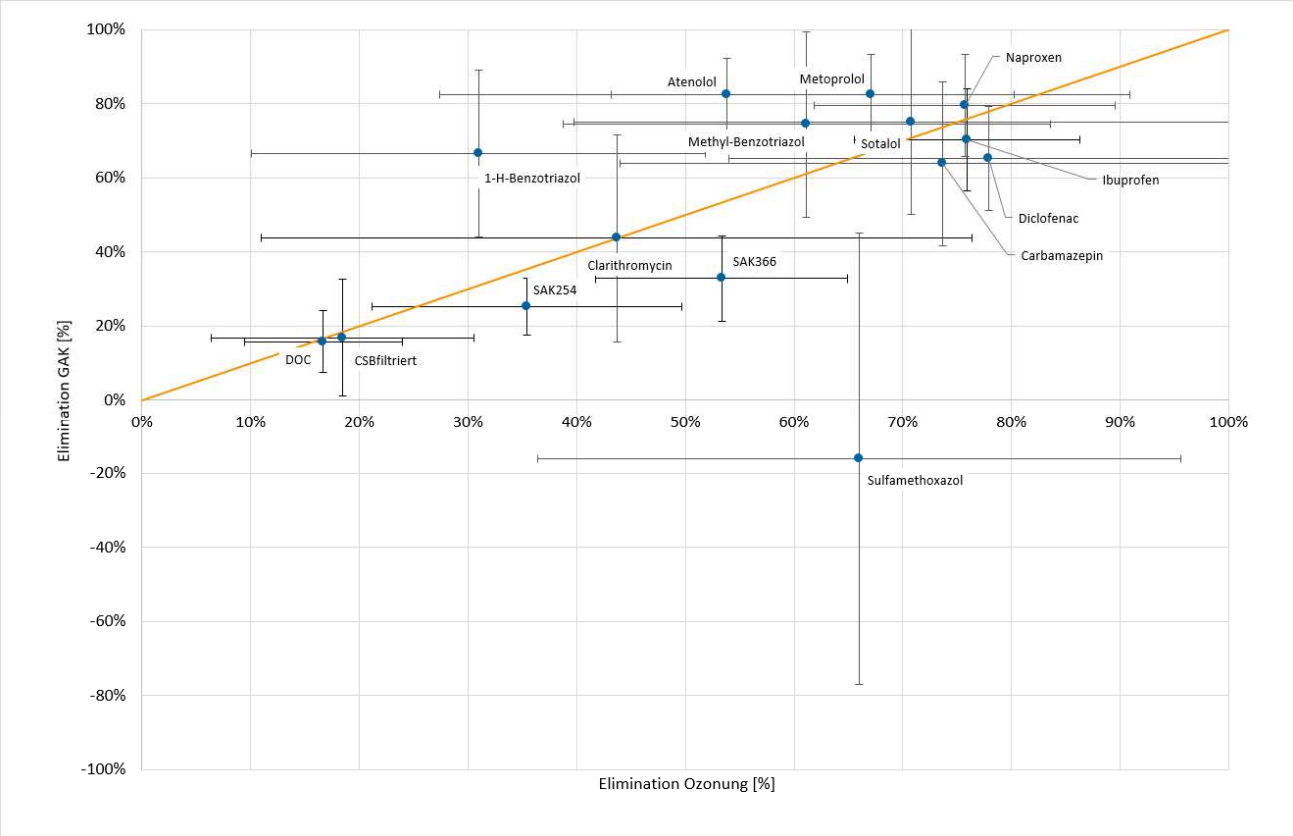


Bild 164: Vergleich der Spurenstoffelimination durch die Ozonung (0,06 – 0,66 $mgO_3/mgDOC$) und die Aktivkohleadsorption (4.800 – 40.500 BV), dargestellt als Mittelwerte und Standardabweichung

Der CSB_{filtr} und der DOC ließen sich sowohl im GAK-Filter als auch in der Ozonanlage samt biologischer Nachbehandlung nur zu einem geringen Maße von ca. 15 bis 20 % eliminieren. Ein deutlich besserer Wirkungsgrad bezogen auf den SAK_{254} und den SAK_{366} konnte im Vergleich zum GAK Filter in der Ozonungsstufe erreicht werden. Bei der Filtration (GAK und BIOFOR) entstehen verfahrensbedingt keine Transformations-

produkte, weshalb sie diesbezüglich in **Tabelle 63** besser als die Ozonung bewertet wurden. Allgemein ist bekannt, dass die Bildung von Bromat abhängig von der spezifischen Ozondosis und von der Bromid-Konzentration im Zulauf ist. Zur Vermeidung von Bromatkonzentrationen im Ablauf der Ozonanlage über dem Trinkwassergrenzwert empfehlen (Kreuzinger, et al., 2015) spezifische Ozondosen von ≤0,7 g O_3/g DOC anzuwenden. Dieser Wert wurde bei keinem der im Rahmen von AdOx Köln durchgeführten Versuche überschritten. Dennoch wurden im Rahmen der Probenahmen von AdOx Köln teils erhebliche Bromat-Konzentrationen im Ablauf der Ozonanlage festgestellt (vgl. **Kapitel 4.2.5.4**). Das Auftreten dieser erhöhten Bromat-Konzentrationen konnte nicht abschließend geklärt werden, sodass weitere Untersuchungen zur Abklärung der Bildung von Oxidationsnebenprodukten empfohlen werden. Auswirkungen auf die östrogen aktiven Substanzen konnten aufgrund der Messmethode im Zuge des Projektes nicht getroffen werden. Das Monitoring erfolgte als Einzelstoffnachweis. Die Nachweisgrenze der derzeitigen instrumentellen Analytik kommt nicht in den erforderlichen Konzentrationsbereich im unteren pg/l–Bereich, weshalb weder im Zulauf noch im Ablauf der Versuchsanlage östrogen aktive Stoffe gemessen werden konnten. Das KomS NRW empfiehlt das Monitoring der Östrogene im Kläranlagenablauf als summarischen Erfassung der östrogenen Aktivität mittels z.B. des ER CALUX-Tests oder des YES-Tests (KomS NRW, 2016). Für eine zukünftige Überwachung ist dies zu beachten. **Aufgrund der ökotoxikologischen Wirktests lässt sich keine negative Auswirkung der Verfahren auf die Wasserqualität und somit auf die belebte Natur vermuten. Beide Verfahren sind diesbezüglich gleichermaßen für eine Reinigung und Einleitung in ein Gewässer geeignet.** Der BIOFOR-Referenzfilter eignet sich erwartungsgemäß nicht zur Entfernung der Spurenstoffe aus dem Abwasser.

Tabelle 63: Vergleichende qualitative Bewertung der Verfahren. Die in der Tabelle verwendeten Symbole sind wir folgt zu lesen: ++ = sehr gut / sehr hoch, + = gut / hoch, o = neutral / keine Wirkung, - schlecht / niedrig, - - sehr schlecht / sehr niedrig

	O3 + biol. Nachbehandlung	GAK	BIOFOR-Referenzfilter
CSB_{filtr}	0 bis +	o bis +	o
DOC	0 bis +	o bis +	o
SAK_{254}	+	+	+
SAK_{366}	+	+	+
Carbamazepin	++	+ bis ++	- -
Diclofenac	++	++	o
Metoprolol	+	++	o
Sulfamethoxazol	++	- - bis o	- -
Atenolol	+	++	+
Sotalol	++	++	-
Clarithromycin	0 bis ++	0 bis +	+
Ibuprofen	+	+	+
Naproxen	+ bis ++	++	++
Methyl-Benzotriazol	+ bis ++	++	o
1H-Benzotriazol	0 bis +	++	-
Org. Transformationsprodukte	- -	++	++
Bromat	- -	++	++
Östrogen aktive Stoffe	k.A.	k.A.	k.A.
Ökotoxizität	++	++	++

5 BETRIEBSWIRTSCHAFTLICHE BETRACHTUNGEN

5.1 Investitionskosten

Für die Umrüstung der bestehenden BIOFOR-Filteranlage im Klärwerk Köln-Rodenkirchen zur „4. Reinigungsstufe" wurden Investitionskosten in Höhe von knapp 1.63 Mio. € (brutto) getätigt. Die zugehörige Planungsleistung (ca. 490 T€ brutto) des beauftragten Ingenieurbüros, sowie die erbrachte Eigeningenieurleistung sind in den folgenden Betrachtungen der Investitionskosten nicht enthalten. Da die Pilotanlage im Klärwerk Köln-Rodenkirchen auf Teilstrombehandlung ausgelegt wurde, entsprechen die dargestellten Investitionskosten der Herstellung einer Anlage mit je 30.000 EW jeweils für Aktivkohlefiltration und Ozonung.

Die Aufteilung der Investitionskosten auf die verschiedenen Gewerke verdeutlicht **Tabelle 64** und **Bild 165**:

Tabelle 64: Zusammenfassung der Investitionskosten für den Umbau in Rodenkirchen

Umbau der Filteranlage im Klärwerk Köln-Rodenkirchen	Summe Invest € netto	Summe Invest € brutto	Prozentual	Prozentual
Maschinentechnik	555.000 €	660.000 €	41%	83%
EMSR-Technik	244.000 €	290.000 €	18%	
Bautechnik	336.000 €	400.000 €	25%	
Nachträge zur Bautechnik	92.000 €	110.000 €	7%	17%
Nachträge zur MT & EMSR-Technik	59.000 €	70.000 €	4%	
Unvorhergesehene Zusatzleistungen	84.000 €	100.000	6%	
SUMME:	1.370.000 €	1.630.000 €		

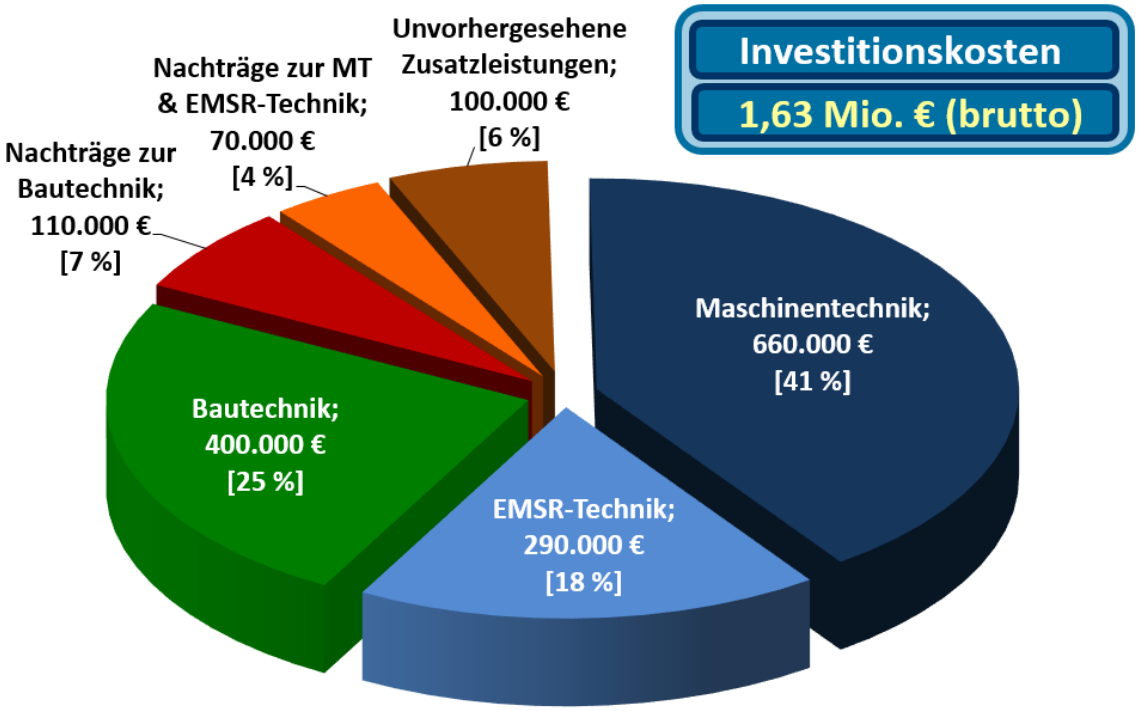


Bild 165: Aufteilung der Investitionskosten für den Umbau in Rodenkirchen

Der Anteil der Bautechnik beläuft sich auf knapp ein Drittel (25% + 7% = 32%) des Gesamtumbaus und umfasst im Wesentlichen die erforderlichen Beton- und Schlosserarbeiten für die Umrüstung der Filterzellen sowie kleinere bauliche Anpassungsarbeiten. Der Anteil der Maschinen- und EMSR-Technik macht fast zwei Drittel (41% + 18% + 4% = 63%) aus und setzt sich vor allem aus der technischen Ausrüstung für die Ozonung zusammen sowie der erforderlichen neuen Maschinentechnik für die Filterzellen, wie z.B. neue Pumpen und Spülluftgebläse. Unvorhergesehene Zusatzleistungen, wie z.B. zusätzliche Autokran- und Saugbaggereinsätze, Filterdüsentausch, Umpump-Maßnahme und Zwischenlagerung der Aktivkohle in Silofahrzeugen, Beschaffung weiterer Messgeräte und Betriebsmittel etc. schlagen anteilig mit 5% bis 6% am Gesamtinvest zu Buche.

Insgesamt sind etwa 17% der Investition in Nachrüstungen (Nachträge und Unvorhergeshenes) eingeflossen, was darauf hindeutet, dass trotz umfangreicher Planung die Errichtung einer 4. Reinigungsstufe immer noch mit einem mäßig bis hohen Aufwand an Nachbesserungen verbunden ist. Vor dem Hintergrund betriebstauglicher Anwendbarkeit bedürfen „neue Reinigungsverfahren" in der Abwassertechnik noch einer entsprechenden „Nachjustierung", sowohl bei den Herstellern als auch bei Bau und Betrieb, um mit fortschreitenden Erkenntnisgewinn zukünftig eine bessere Marktgängigkeit und Harmonisierung der verfahrenstechnischen Produkte zu erreichen.

5.2 Betriebskosten

Die Kalkulation der spezifischen Betriebskosten sowohl für die Aktivkohlefiltration als auch für die Ozonung im Klärwerk Köln-Rodekirchen basiert auf den folgenden Rahmenbedingungen:

Aktivkohlefiltration:

- Die granulierte Aktivkohle (GAK) wird als Betriebsmittel angesehen.
- Die granulierte Aktivkohle (GAK) muss 1x pro Jahr (bzw. alle 21.300 BV) gewechselt werden.
  Die Einschätzung zum Wechselturnus bzw. die Lebensdauer der GAK in BV wird im **Kapitel 6.1.7** differenziert betrachtet und dargestellt.
- Der Energieaufwand fließt mit ca. 46 Wh/m³ für die Aggregate der Filtration in die Betrachtungen ein.
- Der Personalaufwand wird auf ca. 104 h/a, verteilt auf zwei Mitarbeitende, eingeschätzt.

Ozonung:

- Für die Abschätzung der Kosten der Sauerstofflieferungen wird eine optimale Einstellung der Ozonerzeugung mit einer Zieldosis von 4,25 mgO_3/l zugrunde gelegt.
- Es werden Kosten für Betriebsmittel vorgesehen, die für die Ozonung spezifisch sind, wie z.B. Chemikalien für SWAN-Messung oder für die Reinigung der SAK-Sonden.
- Der Energieaufwand beinhaltet die Ozonerzeugung (45 Wh/m³), die Filtration (46 Wh/m³), die Kühlung (24 Wh/m³) und die Restozonvernichtung (11 Wh/m³) für die Einstellung mit 4,25 mgO_3/l.
- Der Personalaufwand wird mit dem Wartungsvertrag für den Ozonerzeuger zusammengefasst. Es entfallen ca. 312 h/a auf den Betreuungsaufwand, verteilt auf zwei Mitarbeitende.

Abschreibung (Afa):

- Die Abschreibung ist für beide Reinigungsverfahren gleich.
- Für die Betrachtungen wird fiktiv eine lineare Abschreibung angenommen, ohne einen Ansatz für kalkulatorischer Zinsen.

Bezogen auf die behandelte Abwassermenge im Teilstrombetrieb (1,47 Mio. m³/a) ergeben sich die spezifischen Betriebskosten unter Berücksichtigung der Abschreibung zu 232.000 €/a brutto (bzw. 15,7 ct/m³) für die Aktivkohlefiltration und 270.000 €/a brutto (bzw. 18,3 ct/m³) für die Ozonung, siehe **Bild 166**. Bei dieser Betrachtung werden vergleichsweise hohe Betriebskosten ermittelt, die im Wesentlichen von einer hohen Abschreibungssumme geprägt werden, die hier 60 – 70% der gesamten Betriebskosten ausmachen.

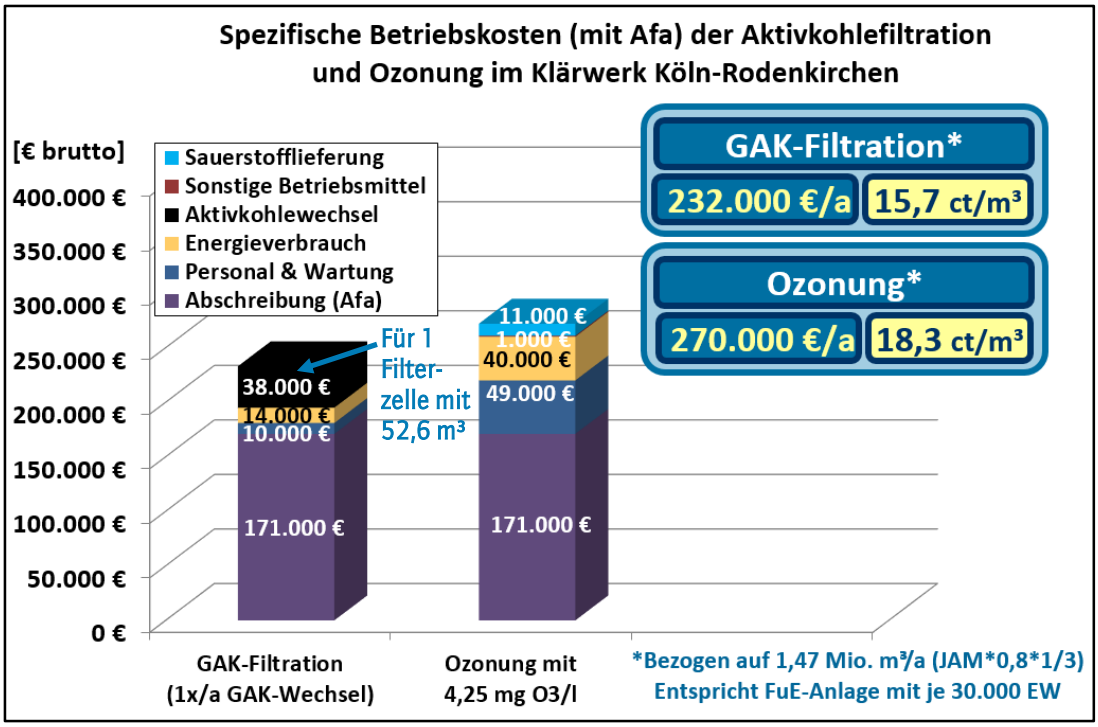


Bild 166: Spezifische Betriebskosten (mit Afa) der Aktivkohlefiltration und Ozonung im KRO

Bei Vernachlässigung der Afa ergeben sich spez. Betriebskosten zwischen 62T€/a und 101 T€/a (**Bild 167**):

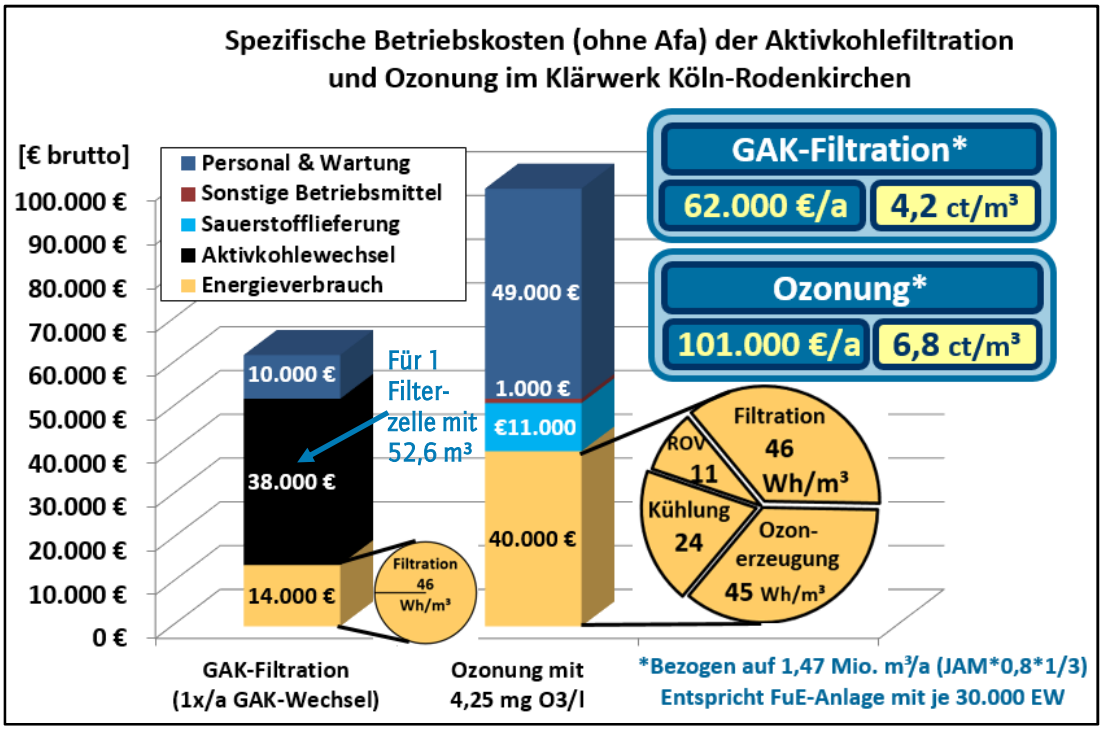


Bild 167: Spezifische Betriebskosten (ohne Afa) der Aktivkohlefiltration und Ozonung im KRO

Für eine Hochrechnung (Skalierung) auf das Großklärwerk Köln-Stammheim werden 49,5 Mio. m³/a Frischwasserbezug für eine Filteranlage mit 1,5 Mio. EW im Teilstrombetrieb angenommen. Ohne Betrachtung einer Abschreibung erreichen die abzurechnenden Kosten Werte von ca. 2,6 Mio. €/a brutto (bzw. 5,2 ct./m³) für die Aktivkohlefiltration und ca. 1,9 Mio. €/a brutto (bzw. 3,9 ct/m³) für die Ozonung (**Bild 168**). Genaueres kann nur eine Vorplanung für GKW Stammheim liefern.

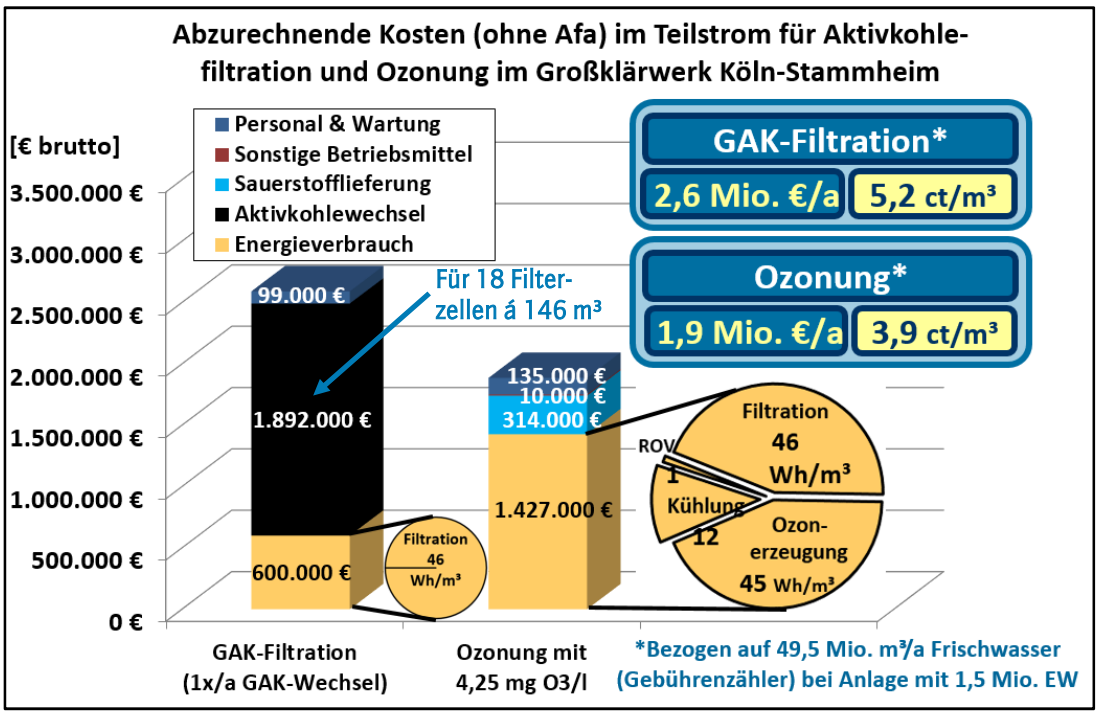


Bild 168: Abzurechnende Kosten (ohne Afa) der Aktivkohlefiltration und Ozonung im GKW

Unter Einbeziehung eine hochskalierten Afa ergeben sich abzurechnende Kosten zwischen 3,4 Mio. €/a brutto und 3,7 €/a brutto. Die Abwassergebühr kann hiermit um 6,9 ct/m³ bzw. 7,5 ct/m³ steigen (**Bild 169**).

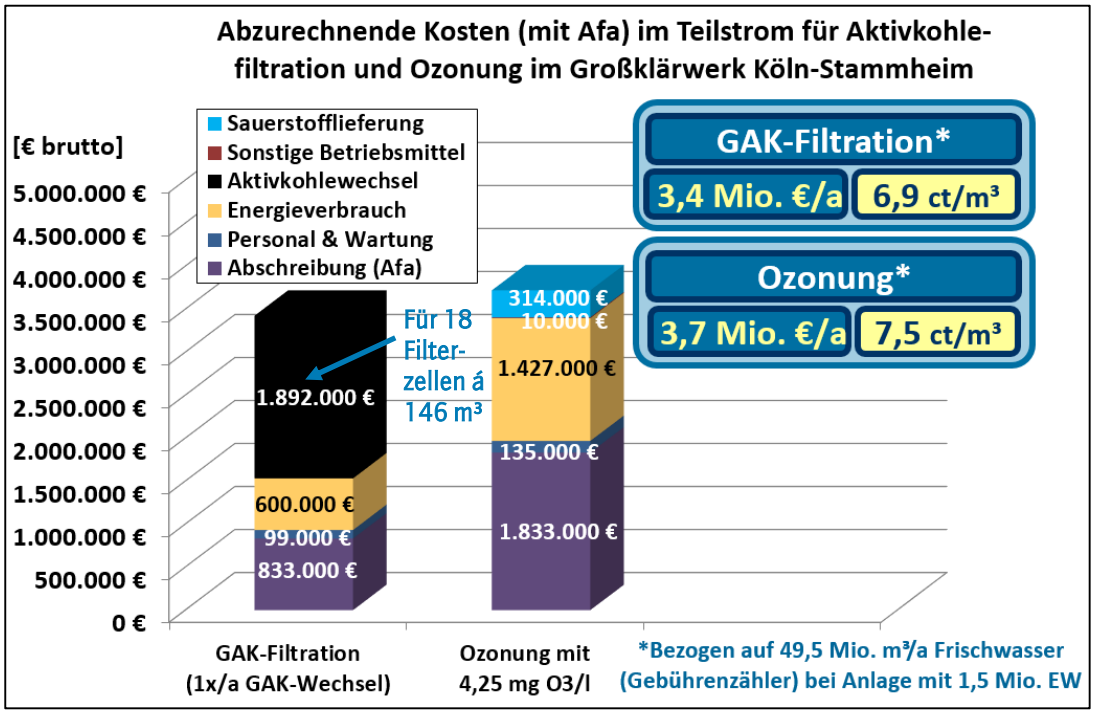


Bild 169: Abzurechnende Kosten (mit Afa) der Aktivkohlefiltration und Ozonung im GKW

5.3 Gesamtkosten

In **Tabelle 65** werden die gesamten Jahreskosten beider Reinigungsverfahren für die Klärwerke Köln-Rodenkirchen und Köln-Stammheim beziffert und miteinander verglichen.

Tabelle 65: Jahreskostenvergleich für 4. Reinigungsstufe im Klärwerk Rodenkirchen und im Großlärwerk Stammheim

	Klärwerk Köln-Rodenkirchen Pilotanlage (je 30.000 EW)		Großklärwerk Köln-Stammheim Hochskalierte Filteranlage (1,5 Mio. EW)	
Reinigungsverfahren	GAK-Filtration	Ozonung	GAK-Filtration	Ozonung
Abschreibung (Afa)	171.000 €/a	171.000 €/a	833.000 €/a	1,83 Mio. €/a
Spez. Betriebskosten	62.000 €/a	101.000 €/a	2,6 Mio. €/a	1,9 Mio. €/a
Afa + spez. Betriebskosten	232.000 €/a	270.000 €/a	3,4 Mio. €/a	3,7 Mio. €/a
Kosten pro m³ behandeltes Abwasser	15,7 ct/m³	18,3 ct/m³	5,3 ct/m³	5,8 ct/m³
Kosten pro m³ Frischwasserbezug ohne und mit AfA	5,5 – 20,4 ct/m³	8,8 – 23,8 ct/m³	5,2 – 6,9 ct/m³	3,9 – 7,5 ct/m³

Es wird ersichtlich, dass sich für das Klärwerk Rodenkirchen die GAK-Filtration mit Jahreskosten von ca. 232 T€/a brutto wirtschaftlicher gestaltet als die Ozonung, die bei Jahreskosten in Höhe von ca. 270 T€/a brutto liegt.

Für eine hochskalierte Filteranlage im Großklärwerk Köln-Stammheim scheint hingegen die Ozonung von den Betriebskosten her mit ca. 1,9 Mio. €/a brutto gegenüber der Aktivkohlefiltration mit ca. 2,6 Mio. €/a brutto wirtschaftlicher zu sein. Aufgrund des weitaus höheren Invests für die Ozonung und damit größeren Abschreibungssummen, gleichen sich die Jahreskosten beider Verfahren mit 3,4 – 3,7 Mio. €/a brutto auf einem Kostenniveau ähnlicher Größenordnung wieder an.

Für den Gebührenzahler werden mit einer 4. Reinigungsstufe im Großklärwerk Köln-Stammheim voraussichtlich Mehrkosten in Höhe von ca. 3,9 – 7,5 ct/m³ für die Abwassergebühr prognostiziert.

Zusammenfassend kann man sagen, dass für kleinere Klärwerke – wie Köln-Rodenkirchen – aus wirtschaftlicher Sicht die Aktivkohlefiltration favorisiert wird, während für größere Klärwerke – wie Köln-Stammheim – ohne eine konkrete Vorplanung gegenwärtig keine eindeutige Präferenz für eines der beiden untersuchten Reinigungsverfahren erteilt werden kann.

Ergänzend werden in **Tabelle 66** die Gesamtkosten der Projektphase 2 von „AdOx Köln" dargestellt:

Tabelle 66: Kostenaufstellung für Projektphase 2 des Forschungsvorhabens „AdOx Köln"

	AdOx Köln - Projektphase 2	
	€ brutto	Prozentual
Analytik und wissenschaftl. Mitarbeiter	730.000 €	24%
Umbau und Betrieb der Filteranlage	1.810.000 €	59%
Unvorhergesehens & Zusatzleistungen	200.000 €	6%
Eigeningenieurleistung und Labor StEB	330.000 €	11%
Kosten Insgesamt	3.070.000 €	100%
Zuwendung des Landes (vorbehaltlich der Verwendungsnachweisprüfung)	2.030.000 €	66%
Eigenanteil	1.040.000 €	34%

6 BEWERTUNG DER ERGEBNISSE

6.1 Bewertung der Wirksamkeit

Die Reinigungsleistung der Aktivkohlefiltration ist unter anderem abhängig von den durchgesetzten Bettvolumina bzw. von der Standzeit der GAK. Die Reinigungsleistung der Ozonung ist abhängig von der zudosierten (spezifischen) Ozondosis. Um beide Verfahren dennoch miteinander vergleichen zu können, erfolgt die Bewertung der Wirksamkeit über die Betriebskosten. Da es in Deutschland derzeit noch keine gesetzliche Vorgabe für eine Spurenstoffelimination besteht, wurde zur Ermittlung der Betriebskosten, das Reaktivierungsintervall der Aktivkohle sowie die optimale Ozondosis für unterschiedliche Szenarien bestimmt. **Tabelle 68** fasst die untersuchten Varianten zusammen.

6.1.1 Auswahl der relevanten Spurenstoffe

Im Zuge der Szenarienbetrachtung wurden zwei unterschiedliche Ansätze zur Auswahl der relevanten Spurenstoffe betrachtet. Zum einen wurden nur die sechs vom KomS NRW empfohlenen Spurenstoffe berücksichtigt und zum anderen alle zwölf in AdOx untersuchten Spurenstoffe (s. **Tabelle 67**).

Tabelle 67: Spurenstoffauswahl

Auswahl	Spurenstoff
„Alle Stoffe“	Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac, Metoprolol, Naproxen, Atenolol, Sotalol, N-Acetyl-Sulfamethoxazol, Ibuprofen, Sulfamethoxazol, 1H-Benzotriazol, Methylbenzotriazol
Nach „KomS NRW“	Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol, 1H-Benzotriazol

Spurenstoffelimination in der biologischen Stufe

Wie bereits in **Kapitel 4.2.4.3** erläutert, schwankt der Wirkungsgrad für die Elimination von Spurenstoffen in der Biologie je nach Abwasserbeschaffenheit für einen Stoff zwischen 0 und 80 % und kann im Regenwetterfall sogar negative Werte aufweisen. Zudem werden einige Spurenstoffe besser in der biologischen Stufe eliminiert als andere. **Bild 170** verdeutlicht, dass die sechs Spurenstoffe nach KomS NRW in der Kläranlage Köln Rodenkirchen schlechter eliminiert werden (Mittelwert = 36,4 %) als die Gesamtheit der zwölf betrachteten Spurenstoffe im Projekt AdOx (Mittelwert = 45,6 %). Die Abbauleistung der Biologie wurde im Rahmen der Szenarien-betrachtung als 25 %-Quantil und auch als Mittelwert berücksichtigt.

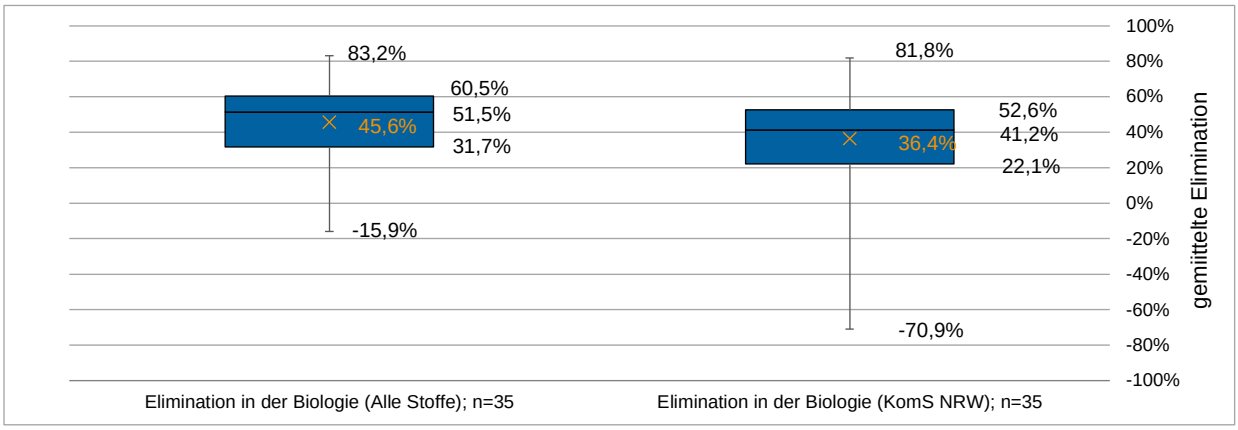


Bild 170: Mittlere Spurenstoffelimination in der biologischen Stufe

6.1.2 Reinigungsziel (Gesamtelimination)

In Deutschland gibt es derzeit noch keine gesetzliche Regelung bezüglich der Spurenstoffelimination (Stoffe, Konzentration, Frachtreduktion, prozentuale Entlastung der Gewässerfracht). Für zwei betrachtete Szenarien wurde eine 80 %-ige Elimination zwischen dem Zulauf zur KA und dem Ablauf der 4. Reinigungsstufe herangezogen (nach KomS NRW 2016). Im Zuge des dritten Szenarios wird eine Elimination von 80 % in der 4. Reinigungsstufe berücksichtigt, sodass sich eine Gesamtelimination von 84,4 % bzw. 86,3 % für den behandelten Teilstrom der Kläranlage Köln Rodenkirchen ergibt. Für den Umgang mit den Messwerten wurden folgende Kriterien definiert:

- Wenn Messung der Spurenstoffe im Zu- und Ablauf vorhanden, dann wurde der Wert berücksichtigt
- Wenn Messung im Zulauf < BG, dann wurde der Wert nicht berücksichtigt
- Wenn Messung im Zu- und Ablauf < BG, dann wurde der Wert nicht berücksichtigt
- Wenn Zulauf > BG und Ablauf < BG, dann entsprach die Elimination = 100 %

Tabelle 68: Betrachtete Szenarien zur Bewertung der Verfahren

Varianten für Stoffauswahl „Alle Stoffe": Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac, Metoprolol, Naproxen, Atenolol, Sotalol, N-Acetyl-Sulfamethoxazol, Ibuprofen, Sulfamethoxazol, 1H-Benzotriazol, Methylbenzotriazol	Elimination Biologie	Notwendige Elimination AdOx	Gesamt-elimination (Teilstrom)
1. Elimination Biologie als 25%-Quantil, Ziel Gesamtelimination 80%	31,7%	70,7%	80,0%
2. Elimination Biologie als Mittelwert, Ziel Gesamtelimination 80%	45,6%	63,2%	80,0%
3. Elimination Biologie als 25%- Quantil und Elimination AdOx 80%	31,7%	80,0%	86,3%
4. Elimination Biologie als 75%- Quantil und Elimination AdOx 80%	60,5%	80,0%	92,1%
Varianten für Stoffauswahl „KomS NRW": Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol, 1H-Benzotriazol	**Elimination Biologie**	**Notwendige Elimination AdOx**	**Gesamt-elimination (Teilstrom)**
1. Elimination Biologie als 25%- Quantil, Ziel Gesamtelimination 80%	22,1%	74,3%	80,0%
2. Elimination Biologie als Mittelwert, Ziel Gesamtelimination 80%	36,4%	68,6%	80,0%
3. Elimination Biologie als 25%- Quantil und Elimination AdOx 80%	22,1%	80,0%	84,4%
4. Elimination Biologie als 75%- Quantil und Elimination AdOx 80%	52,6%	80,0%	90,5%

Diese Eliminationsraten beziehen sich auf die Konzentration der Spurenstoffe. Die Eliminationsraten für die Fracht der Spurenstoffe sind höher zu erwarten, da nur dann ein Teilstrom nicht behandelt wird, wenn eine Verdünnung der Konzentration durch Regenwasser ansteht. Daß dies für die behandelbare Fracht der Leitfähigkeit als Ersatzparameter zu den Spurenstoffen gilt, wird für Rodenkirchen in **Bild 174** und für Stammheim in **Bild 175** gezeigt. Die bei einem konkreten Teilstrom behandelbare Fracht liegt jeweils über der behandelbaren Wassermenge. Somit werden sich die eliminierten Frachten tendenziell auf höhere Werte einstellen, als wie sie in der vorstehenden Tabelle zu jedem Szenario als erzielbare Gesamtelimination für die Konzentration ausgewiesen sind.

6.1.3 Vorgaben für die Teilstrombehandlung

In 2012 war das Projekt AdOx Köln mit der Absicht gestartet, im Teilstrom nach der Biologie 80 % der Wassermenge und darin 90 % der Fracht zu erfassen. Durch eine Behandlung im Teilstrom mit einem Wirkungsgrad von 90% sollte eine Reduzierung von 81% der gesamten Fracht erreicht werden. Für die Biologie wurde dabei kein unterstützender Wirkungsgrad angesetzt. In den Anleitung des Kompetenzzentrum Mikroschadstoff NRW aus 2016 (KomS, 2016) wird gefordert, die Auslegung einer Teilstrombehandlung nach ATV-DVWK-A 198 über die maximale Trockenwettermenge zu führen. Im Teilstrom ist mehr als die Jahresschmutzwassermenge und 70 % der Jahresabwassermenge zu behandeln. Als Eliminationsziele werden 80 % auf die Gesamtkläranlage für ausgewählte Indikatorsubstanzen vorgegeben. Ob sich 80 % auf die Konzentrationen oder Frachten der Stoffe beziehen, ist nicht benannt.

Die Auslegung der Teilstrombehandlung erfolgt über die maximale Trockenwettermengen aus 2008-2010 als maximale 2h-Werte. Für die Pilotanlage AdOx Köln in Rodenkirchen mit 175 l/s, korrespondierend für Stammheim mit 2,6 m³/s.

6.1.4 In der Teilstrombehandlung erfasste Wassermenge

Zur Ermittelung der erfassten Wassermenge wurde für 2018 zu jedem 15-Minutenwert des Klärwerksablaufes der behandelbare Anteil ausgewertet. Auf der X-Achse ist der an der maximalen Wassermenge normierte Klärwerksablauf in %_Q_max aufgetragen. Auf der linken Y-Achse (Y1) der behandelbare Anteil in %_JAM, auf der rechten Y-Achse (Y2) der absolute Wert des Klärwerksablaufes in l/s.

In Stammheim wurde 2018 mit der Auslegungsmenge für den Teilstrom von 2,6 m³/s weiterhin 80 % der Jahresabwassermenge (JAM) erfaßt. Der behandelbare Anteil von 80 % der Wassermenge wird bei 2.535 l/s erreicht, also knapp unterhalb von 2,6 m³/s, siehe **Bild 175**. Die Stammheimer Jahressschmutzwassermenge (JSM) lag 2018 mit 58.998.782 m3/a bei 77 % der JAM über 77.087.030 m³/a. Mit einem Teilstrom von 80 % der JAM wird die JSM vollständig erfaßt.

In Rodenkirchen stiegen die Wassermengen der Auslegung 2008-2010 bis zum Versuchslauf 2018 an, als JSM um 10 % und als JAM um 5 %. In 2018 wurde mit der Auslegungsmengen von 175 l/s der angestrebte Anteil von 80 %_JAM nicht erfaßt, aber die 70 %_JAM Vorgabe aus (KomS, 2016)überschritten. Die JSM lag 2018 lag in Rodenkirchen mit 3.756.856 m³/a bei 69 % der JAM von 5.442.398 m³/a. Der im Teilstrom behandelbarer Anteil lag mit 76,7 %_JAM darüber, siehe **Bild 174**.

Die Vorgaben zur Teilstrombehandlung nach (KomS, 2016) werden durch den Versuchslauf in Rodenkirchen sowie von der Planung für Stammheim eingehalten.

6.1.5 In der Teilstrombehandlung erfasste Fracht

Für die Konzentration der Spurenstoffe gibt es keine Onlinemessung.

Die in 2018 eingesetzten SAK-Sonden konnte noch nicht verlässlich zur Onlinemessung verwendet werden. Als andere Ersatzgröße wird die Leitfähigkeitsmessung als Maß für die Trockenwetterqualität herangezogen, hier am Beispiel des GKW Stammheim gezeigt:
Im Zulaufbereich des Klärwerkes, vor der Belebung, kann der Zusammenhang als Potenzfunktion mit einem hohem Bestimmtheitsmaß über 0,8 beschrieben werden.

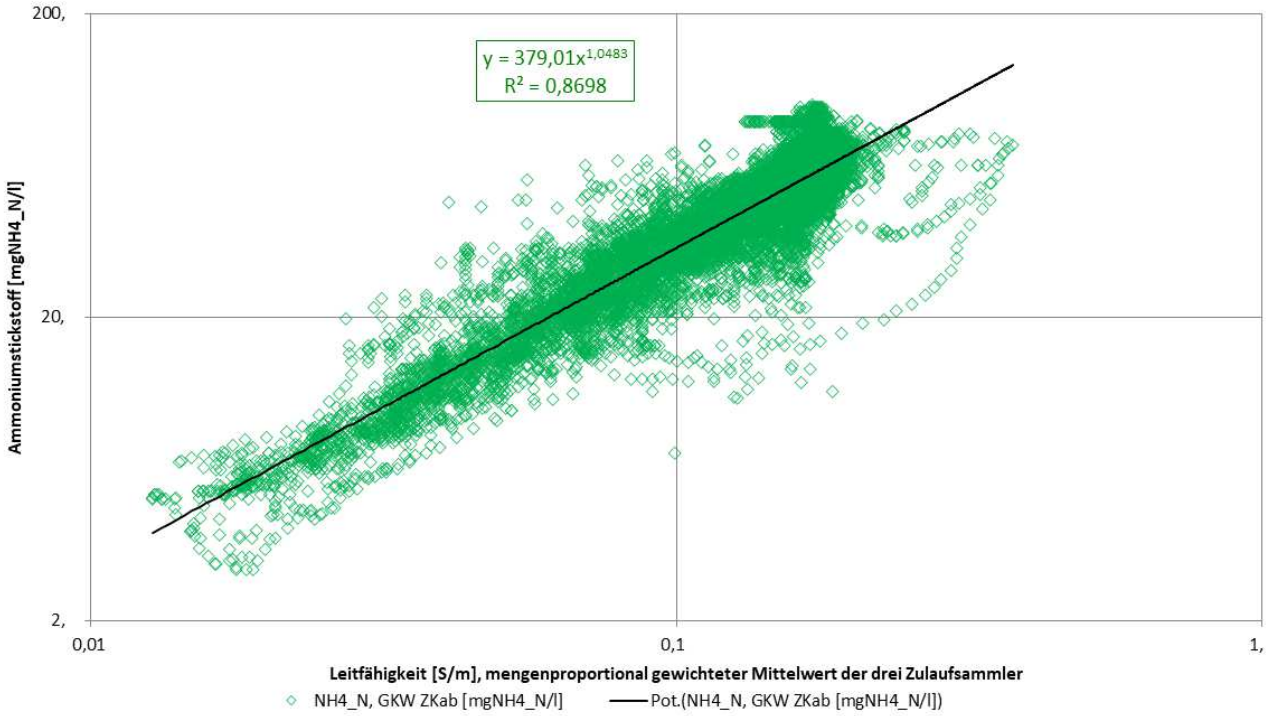


Bild 171: Ammoniumkonzentration und Leitfähigkeit im Zulaufbereich des GKW Stammheim

Anmerkung zu **Bild 171**:

Die X-Achse zeigt die Leitfähigkeit in den drei Zuläufen des Klärwerkes, mengenproportional gemittelt.
Die Y-Achse zeigt die Konzentration von Ammoniumstickstoff im Zulauf der Schwachlastbelebung.
Als Zeitversatz zwischen den Meßorten wurde das Volumen von Hochlastbelebung und Zwischenklärung mengenproportional berücksichtigt.
Von den etwa 35.000 Werten über 15-Minuten wurden 1.422 Werte unterdrückt:
Eingefrorene X-Werte im Quadrant rechts unten [x>0,1 und y<10] (165 Punkte, überwiegend in 4 Phasen).
Bei (0; 88,68; 99,82; 99,86) eingefrorene y-Werte (1.257 Werte in 4 Phasen).
Es erfolgte keine Korrektur für den Zulauf der Prozeßwasserbehandlung (Deammonifikation).
Es erfolgte keine Korrektur für die Prozesse in der die Hochlastbelebung.

Im Ablauf der Belebung, im Zulauf der Pilotananlage, ist das Ammonium überwiegend abgebaut. Es ist aber weiterhin ein Zusammenhang zwischen den Spurenstoffen als Trockenwetterkomponente und der Leitfähigkeit gegeben, welcher stärker als linear ist. In **Bild 172** und **Bild 173** liegt die Spurenstoffkonzentration auf den Y-Achsen und die Leitfähigkeit auf der X-Achse.

Bei einzelnen Stoffe wie Diclofenac und Carbamazepin liegt das Bestimmtheitsmaß über 0,6. Für andere Stoffe mit sehr niedriger Konzentration wie Clarithromycin ist kein Zusammenhang erkennbar. Allerdings ist das auch für 1-H-Benzotriazol der Fall, den Stoff mit der höchsten Konzentration (auf Y2-Achse). Eine Begründung für die Invarianz der Konzentration von der Verdünnung mit Regenwetter mag in dem unterschiedlichem Anwendungsbereich von Pharmaka und dem Korrosionsschutzmittel 1-H-Benzotriazol liegen.

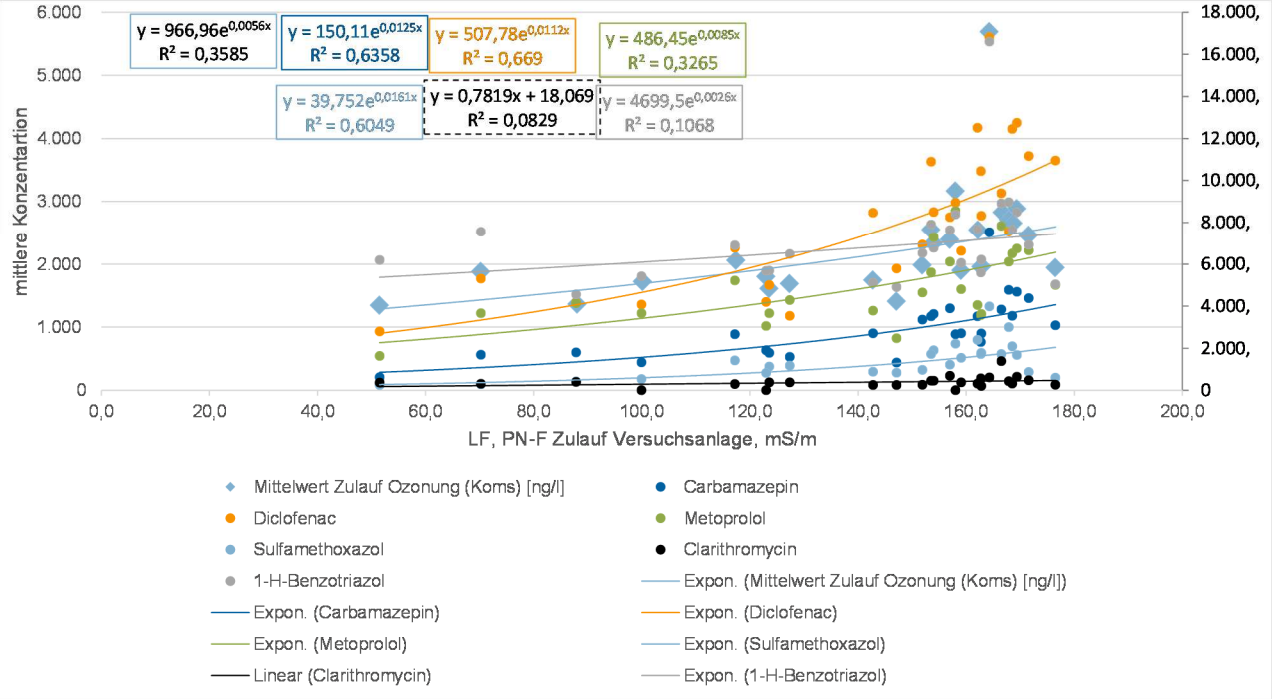


Bild 172: Spurenstoffkonzentration im Zulauf AdOx als Funktion der Leitfähigkeitf, Einzelstoffe KomS

Da 1-H-Benzotriazol das Spektrum der Konzentrationen in ng/l dominiert, liegt das Bestimmtheistmaß für die Mittelwerte der Spurenstoffkonzentrationen nach KomS bzw. aller Stoffe und der LF bei 0,4.

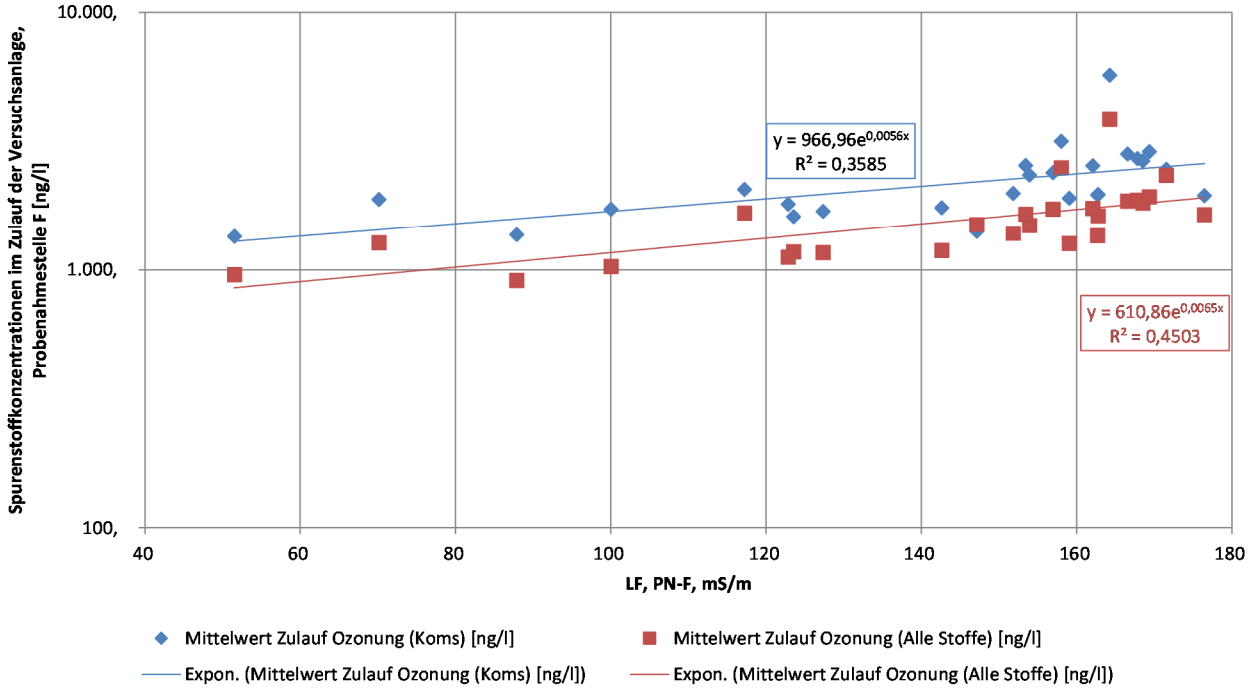


Bild 173: Spurenstoffkonzentration im Zulauf AdOx als Funktion der Leitfähigkeit, Stoffgemisch

Unter Ansatz eines linearen Zusammenhanges werden die Frachtanteile der im Teilstrom behandelten Spurenstoffe über die Leitfähigkeitsfracht nach unten abgeschätzt. Für die ausgewerteten Betriebsphasen der Ozonung in Rodenkirchen 2018 liegt die behandelte LF-Fracht bei 80,7 %. Für Stammheim 2018 liegt bei einem Teilstrom von 2,6 m³/s der Anteil für die behandelbare LF-Fracht bei 84,2 %. Damit werden die Vorgaben laut (KomS NRW, 2016) eingehalten.

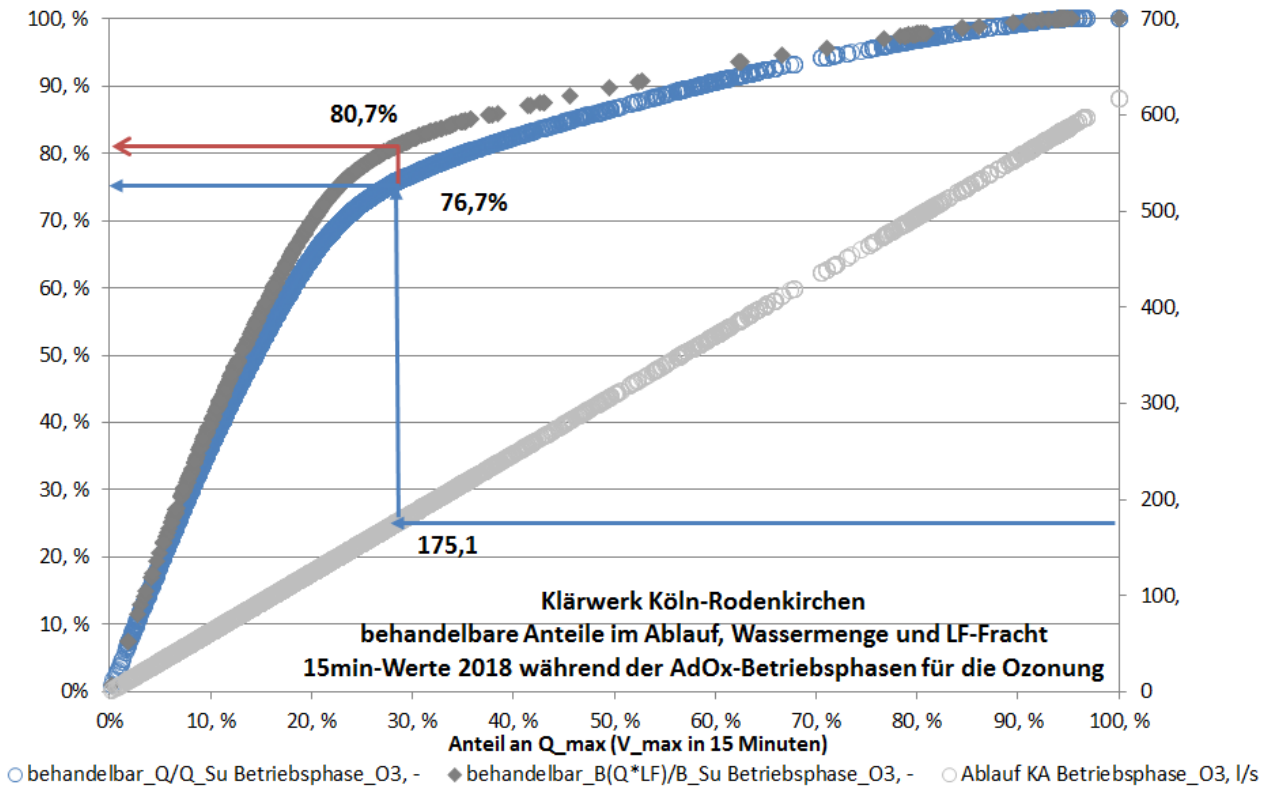


Bild 174: Behandelte Anteile Wassermengen und LF-Fracht in Rodenkirchen, Betriebsphasen Ozonung 2018

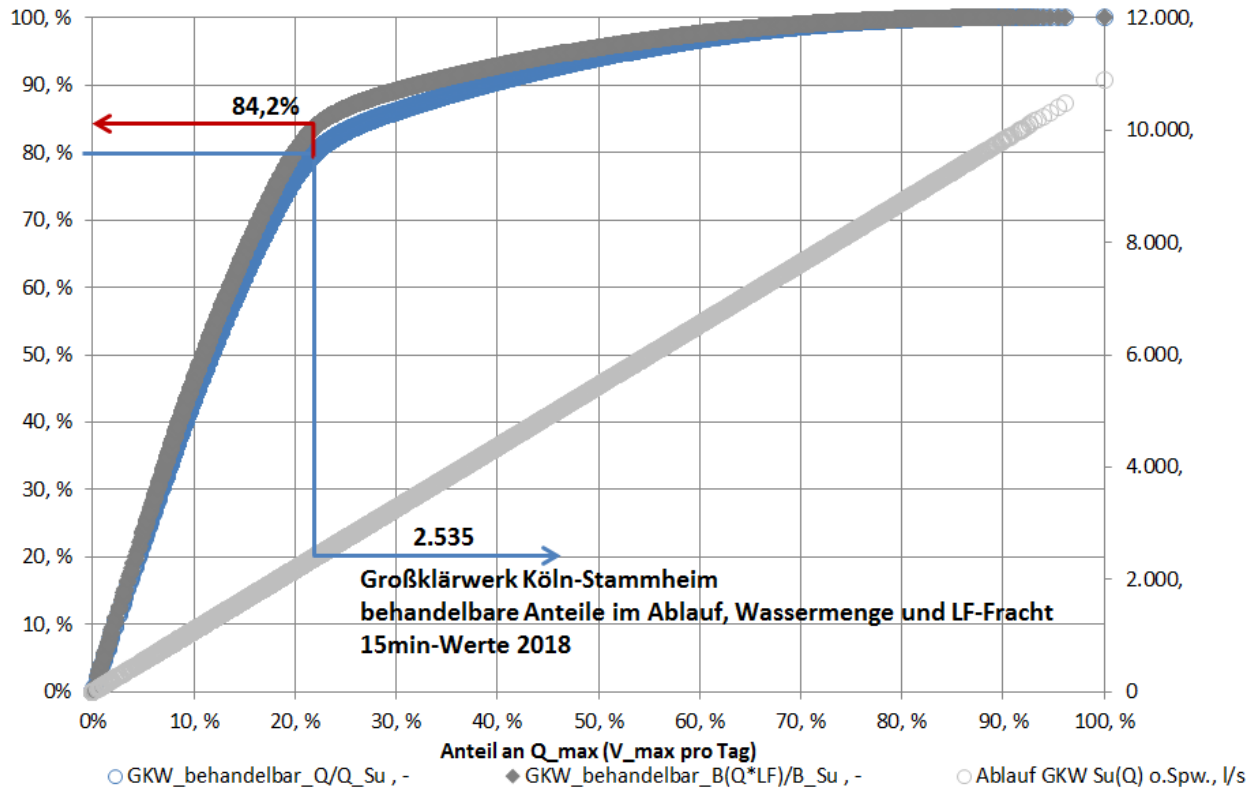


Bild 175: Behandelbare Anteile Wassermenge und LF-Fracht in Stammheim 2018

Der bei Projektstart angestrebte Frachtanteil im Teilstrom von 90 % kann damit nicht nachgewiesen werden. Da die Biologie deutlichere Effekte als den ursprünglich angesetzten Wirkungsgrad von 0% zeigt, ist der Gesamtwirkungsgrad von 80% für die Fracht des Hauptstromes mit einer Teilstrombehandlung für 80% der Abwassermenge möglich.

6.1.6 Ozonungsstufe

Nachfolgend wird die Spurenstoffelimination über die Ozonungsstufe (Ozonanlage und biologische Nachbehandlung im Filter) betrachtet. Zur Bestimmung der für die Spurenstoffelimination notwendigen spezifischen Ozondosis wurden, wie oben beschrieben, unterschiedliche Szenarien betrachtet. **Bild 179** stellt die mittlere Spurenstoffelimination für die Stoffauswahl aller im Rahmen von AdOx Köln untersuchten Stoffe sowie für die Stoffauswahl gemäß KomS NRW dar. Nach (Miehe, 2010) wurde der Ansatz einer Exponentialfunktion gewählt, um die Abhängigkeit der Spurenstoffelimination von der spezifischen Ozondosis zu beschreiben. Je nach Spurenstoffauswahl ergeben sich unterschiedliche Eliminationsverläufe. Die sechs Leitparameter nach KomS NRW sind, insbesondere bei niedrigen spezifischen Ozondosen, schlechter eliminierbar. Für die in **Tabelle 68** dargestellten Szenarien ergeben sich die in **Bild 177** und **Bild 178** dargestellten spezifischen Ozondosen. Diese werden im **Kapitel 6.2** durchgeführten, Betriebskostenvergleich weiter betrachtet.

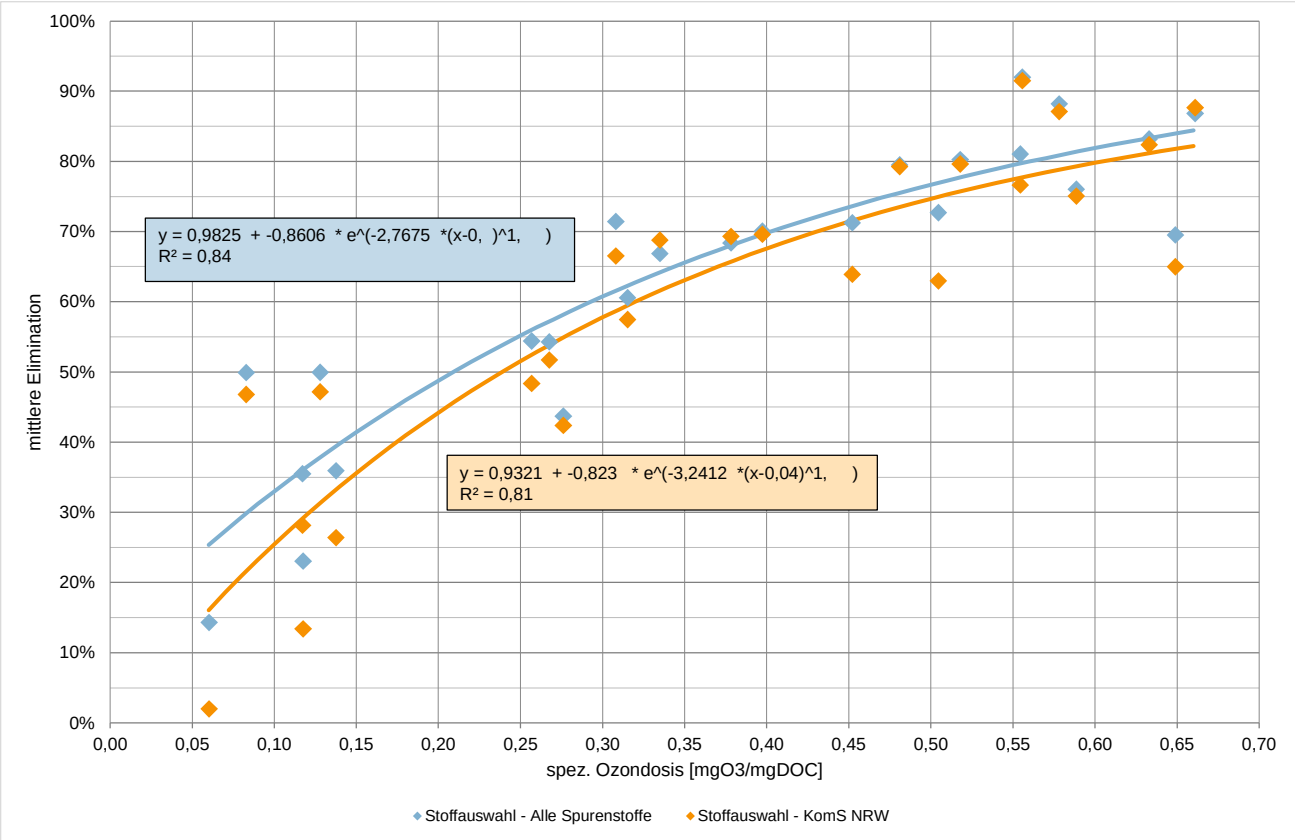


Bild 176: Spurenstoffelimination in der Ozonungsstufe (Ozonung + biologische Nachbehandlung; Varianten der Stoffauswahl)

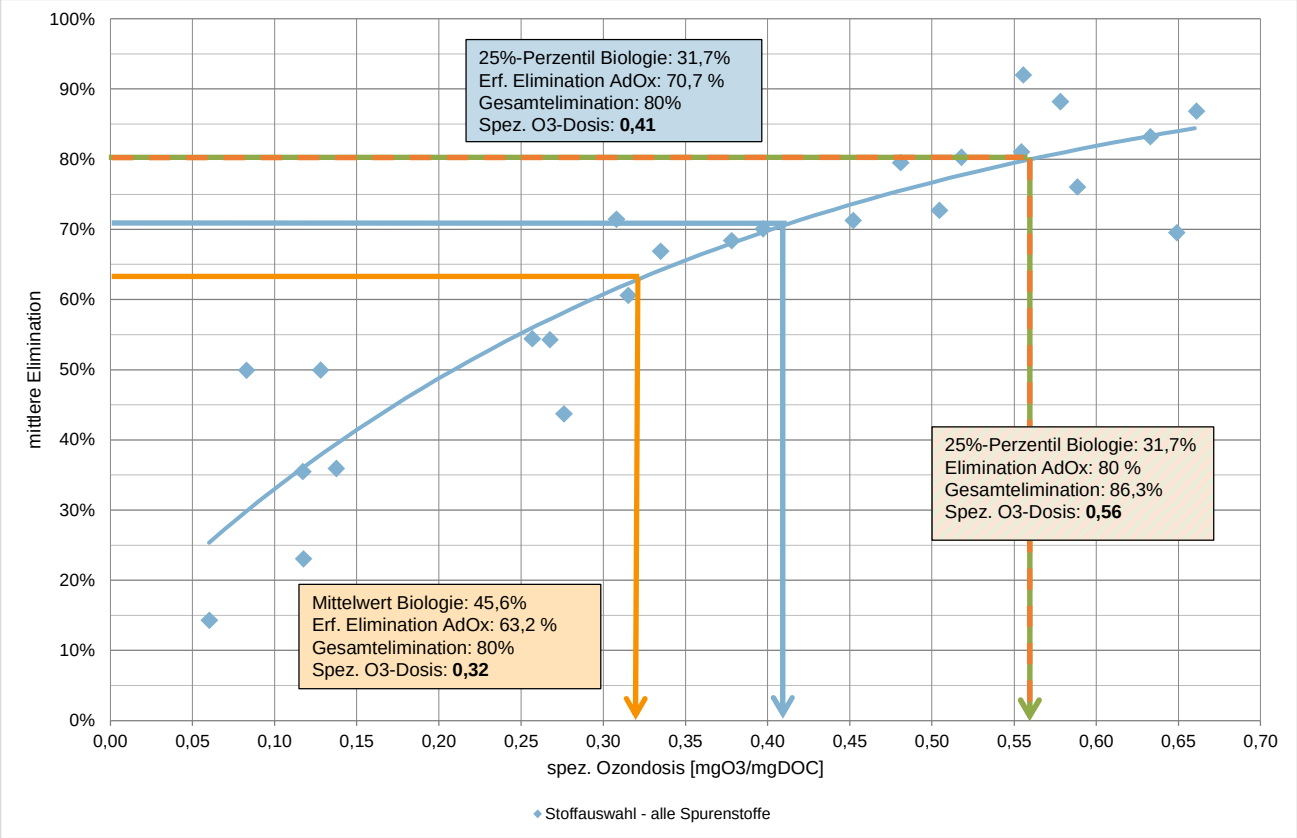


Bild 177: spezifische Ozondosis unter Berücksichtigung aller Spurenstoffe

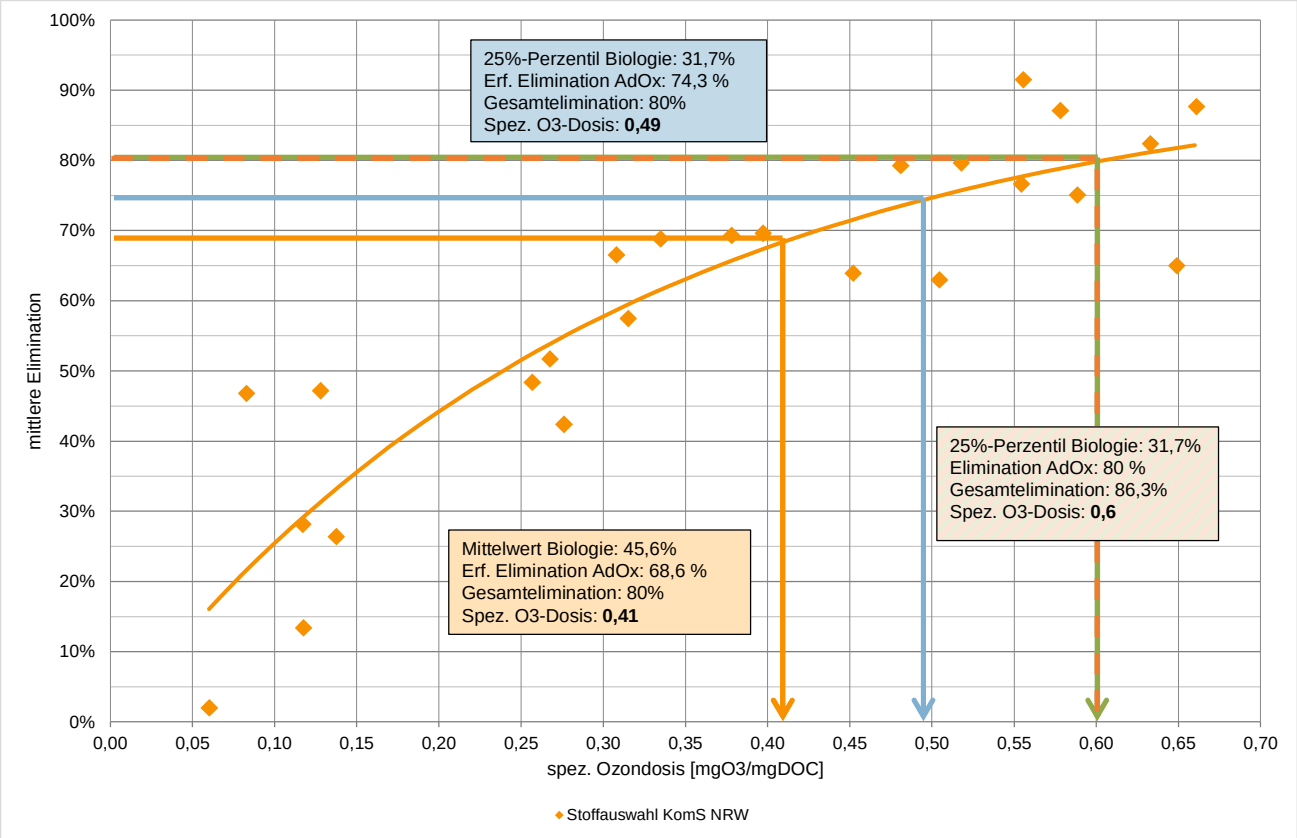


Bild 178: spezifische Ozondosis unter Berücksichtigung der KomS NRW Stoffe

6.1.7 Granulierte Aktivkohlestufe

Zur Bestimmung des Austauschintervalls der Aktivkohle wurden die oben beschriebenen Szenarien zu Grunde gelegt. **Bild 179** stellt den Eliminationsverlauf für beide Stoffauswahlen in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumina unter Ausschluss von Messwerten nach oben genannten Kriterien als gemittelte Elimination dar. Die Elimination kann in diesem Fall als logarithmische Funktion beschrieben werden. Anzumerken ist, dass die Messungen erst ab ca. 4.900 BV erfolgten und somit der Verlauf im unteren BV-Bereich nicht dargestellt werden konnte. Außerdem wurde die Elimination bei sehr hohen Bettvolumina nicht mehr berücksichtigt, da dieser Bereich von biologischen Abbauprozessen und Desorption geprägt ist und mathematisch schlecht abbildbar ist. Jedoch ist der Bereich sowohl mit den niedrigen als auch mit den sehr hohen Bettvolumina nicht betriebsrelevant, weshalb das Austauschintervall der Kohle mit der logarithmischen Funktion für die Werte von 4.900 BV bis 27.000 BV gut ermittelbar war. Es ist zu erkennen, dass sich in Abhängigkeit der gewählten Spurenstoffe unterschiedliche Eliminationsverläufe ergeben. Die sechs Leitparameter nach KomS NRW ließen sich bereits in der biologischen Stufe im Mittel schlechter eliminieren (36,4 %) als die zwölf im Rahmen des Projektes AdOx untersuchten Spurenstoffe (45,6 %). Auch in der nachgeschalteten Aktivkohlestufe ließen sich diese deutlich schlechter eliminieren. Für die in **Tabelle 68** betrachteten Szenarien ergeben sich die in **Bild 180** und **Bild 181** dargestellten Standzeiten der Aktivkohle.

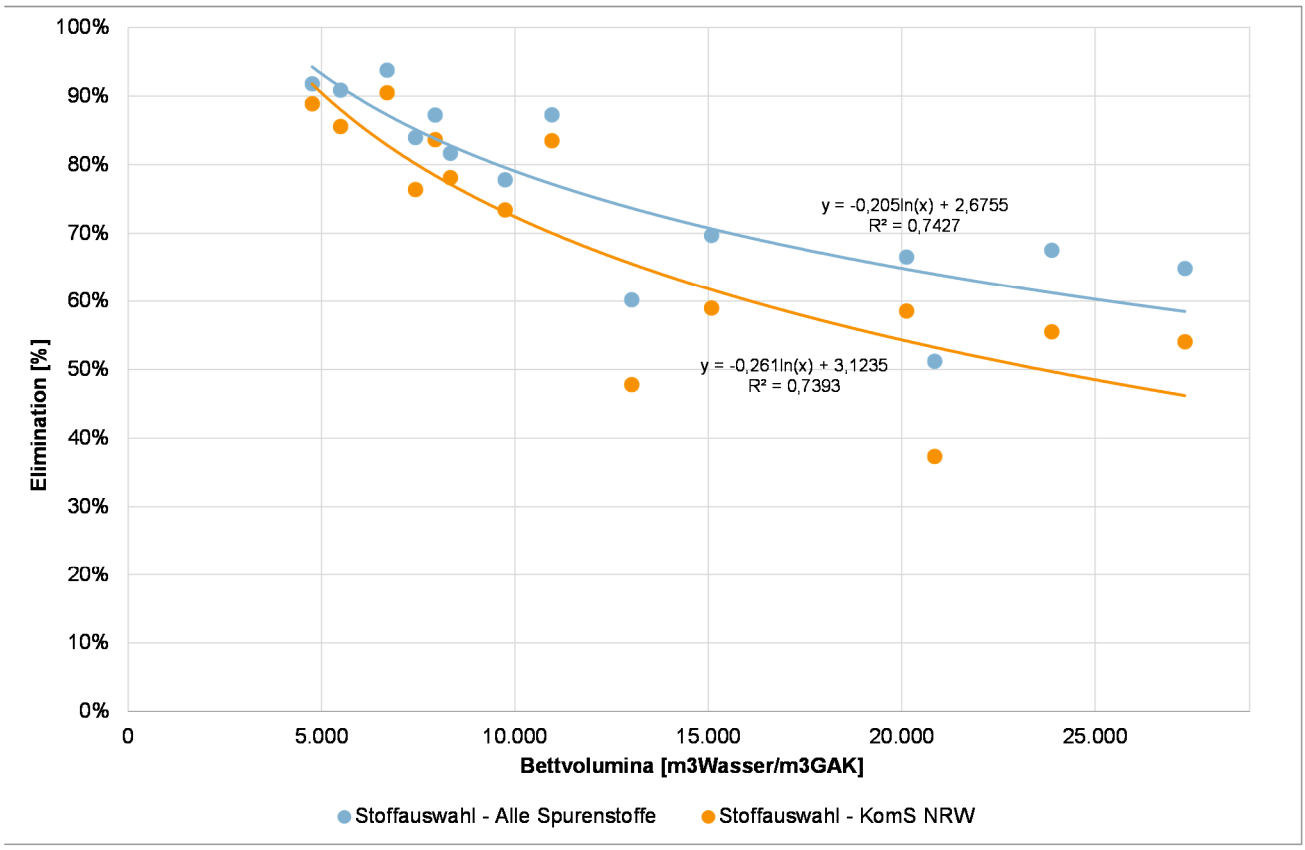


Bild 179: Spurenstoffelimination der GAK (Varianten der Stoffauswahl)

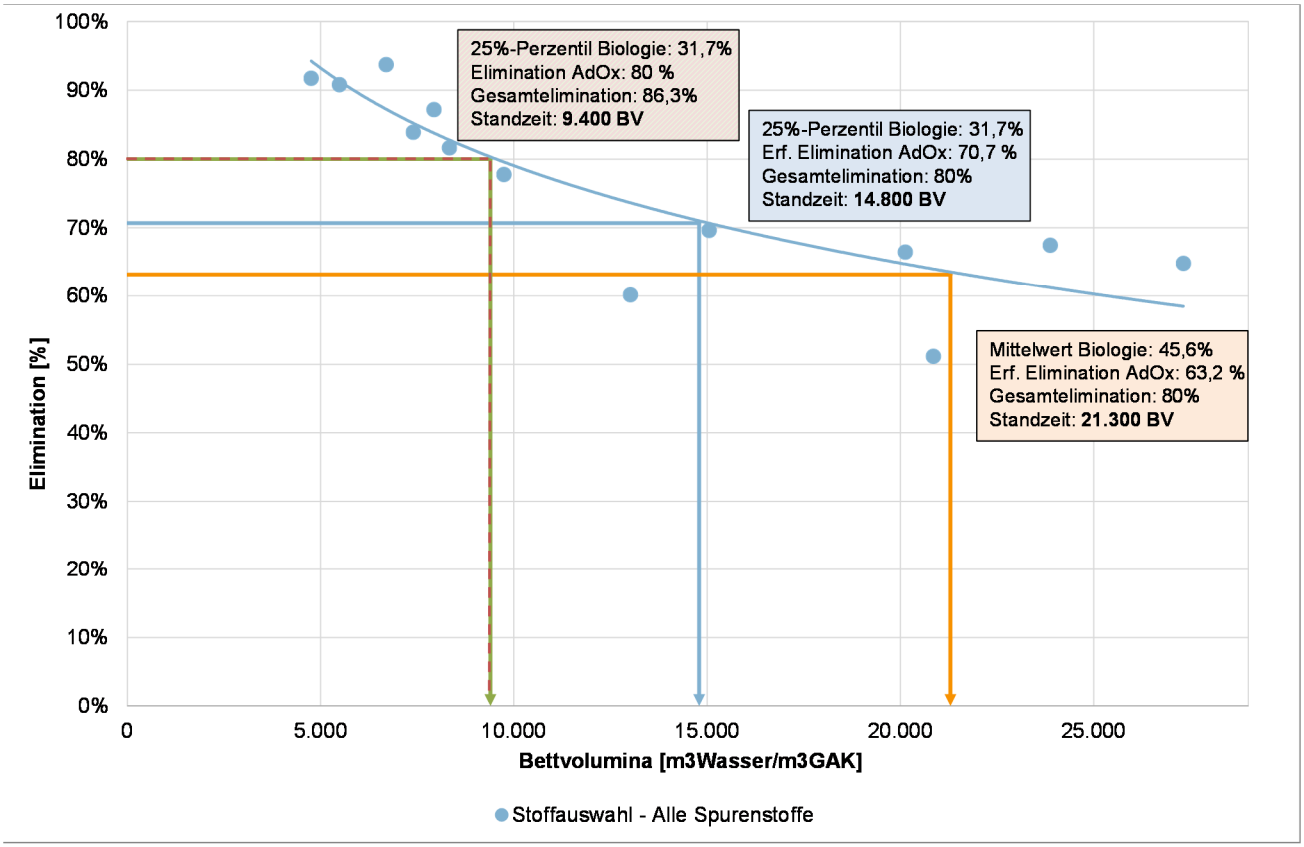


Bild 180: Standzeit der GAK unter Berücksichtigung aller Spurenstoffe

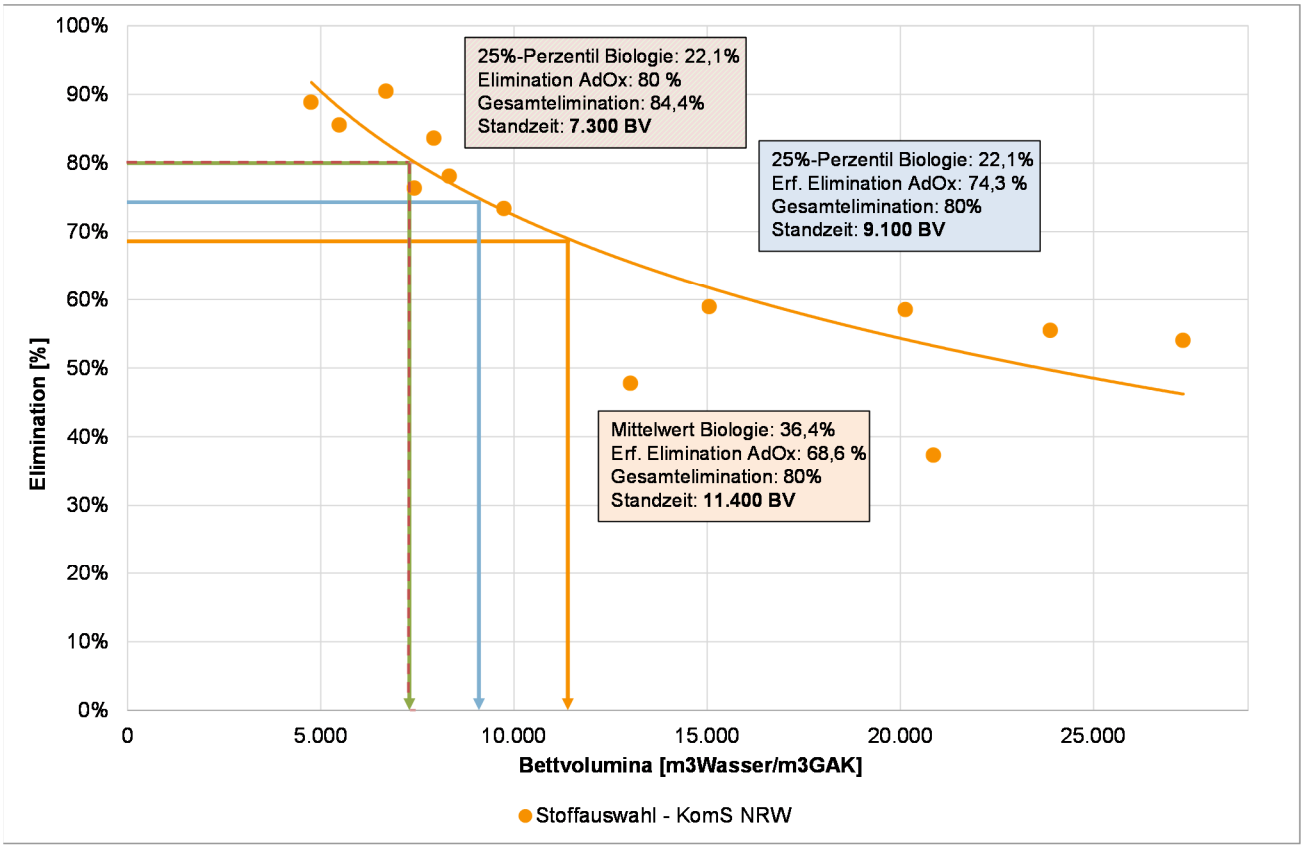


Bild 181: Standzeit der GAK unter Berücksichtigung der Leitsubstanzen nach KomS NRW

Im großtechnischen Maßstab werden Filterzellen üblicherweise parallel betrieben, um die Aktivkohle möglichst maximal zu beladen und damit betriebs- und kostenoptimierend auszunutzen. (Sontheimer, 1988) stellten fest, dass eine Parallelschaltung zu einer besseren Ausnutzung und damit auch zu längeren Standzeiten der GAK führt, sofern die höchstbeladene immer gegen unbeladene Aktivkohle ausgetauscht wird. Dies resultiert aus der Tatsache, dass durch das Austauschen der GAK gewisse Filter immer unterhalb des definierten oder geforderten Ablaufwerts betrieben werden. Der einzuhaltende Grenzwert bezieht sich jedoch auf die Mischung der Abläufe aller GAK-Filterzellen, sodass einige Filter oberhalb des zulässigen Grenzwerts betrieben werden. Damit wird eine maximale Beladung der GAK und gleichzeitig die Reduktion der Betriebskosten ermöglicht.

Zur Berechnung der theoretischen Laufzeit von parallelgeschalteten GAK-Filtern auf der KA Rodenkirchen wurden die ermittelte Durchbruchskurve für die beiden unterschiedlichen Spurenstoffauswahlen zu Grunde gelegt (**Bild 179**). Anhand einer einfachen Mischungsrechnung kann so der gemittelte Eliminationsverlauf berechnet werden. Weiterhin wurden folgenden Annahmen getroffen:

- Parallelbetrieb von sechs Filtern
- GAK wird ausgetauscht, sobald die in **Tabelle 69** beschriebenen Ablaufwerte der einzelnen Varianten in der Mischungsrechnung (gemittelter Ablauf aus allen sechs Filtern) erreicht sind
- GAK mit höchster Beladung wird gegen frische GAK ausgetauscht

Bild 182 zeigt den qualitativen Verlauf der Elimination unter Berücksichtigung von sechs Adsorbern mit gleichem zeitlichem Versatz (alle 3.400 BV wird ein Filter hinzugeschaltet) für das 2. Szenario (Biol. Elimination: 45,6 %, Erf. Elimination AdOx: 63,2 %) für die Auswahl „Alle Spurenstoffe". Das Gesamtfiltrat berechnet sich dabei aus dem arithemtischen Mittel der Einzelfilter. Im Einzelfilterbetrieb erreicht die Kohle eine Standzeit für das betrachtete Szenario von 21.300 BV. Beim Parallelbetrieb von sechs Filtern kann eine Standzeit von rd. 29.800 BV erreicht werden (+40,1 %). Insgesamt lässt sich auch für die anderen Szenarien eine deutliche Verlängerung des Reaktivierungsintervalls durch den Parallelbetrieb von sechs Filtern erreichen (s. **Tabelle 69**).

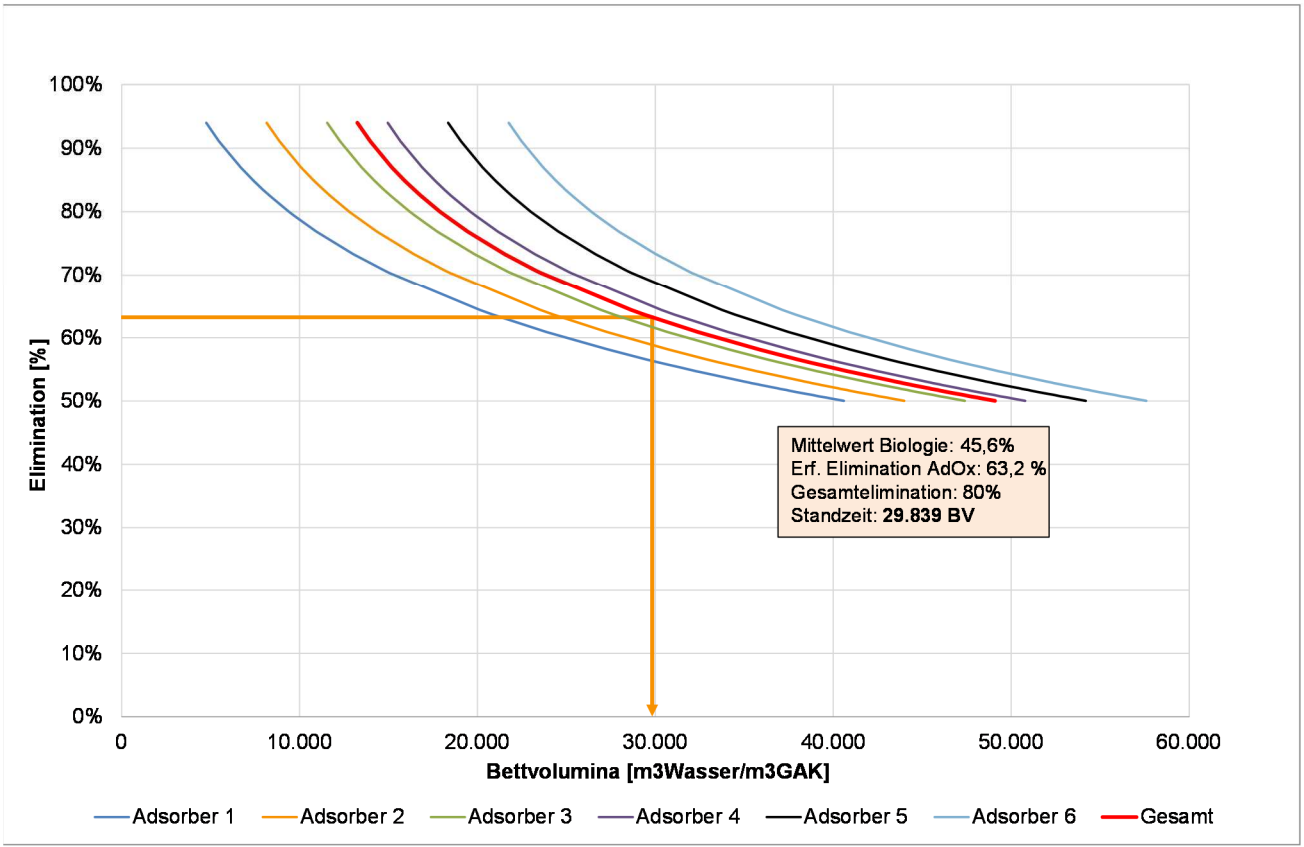


Bild 182: Adsorptionsverlauf von sechs parallel betriebenen Filtern auf der KA Köln Rodenkirchen für die Variante 2 für „Alle Spurenstoffe"

Tabelle 69: Standzeit eines Einzelfilters und von sechs parallel betriebenen Filtern für die unterschiedlichen Szenarien

Variante „Alle Stoffe"	Standzeit Einzelfilter [BV]	Standzeit Parallelschaltung (n=6) [BV]	Standzeiterhöhung [%]
1. Elimination Biologie: 31,7%, Erf. Elimination AdOx: 70,7%	14.800	19.800	+33,8
2. Elimination Biologie: 45,6%, Erf. Elimination AdOx: 63,2%	21.300	29.840	+40,1
3. Elimination Biologie: 31,7%, Elimination AdOx: 80%	9.400	11.400	+21,3
4. Elimination Biologie: 60,5%, Elimination AdOx: 80%			
Variante „KomS NRW"	**Standzeit Einzelfilter [BV]**	**Standzeit Parallelschaltung (n=6) [BV]**	**Standzeiterhöhung [%]**
1. Elimination Biologie: 22,1%, Erf. Elimination AdOx: 74,3	9.100	13.745	+51,0
2. Elimination Biologie: 36,4%, Erf. Elimination AdOx: 68,6%	11.400	17.740	+55,6
3. Elimination Biologie: 22,1%, Elimination AdOx: 80%	7.300	8.975	+22,9
4. Elimination Biologie: 52,6%, Elimination AdOx: 80%			

6.2 Bewertung der Kosteneffizienz

Der Umbau im Bestand (vorhandene BIOFOR-Filteranlage) im Klärwerk Köln-Rodenkirchen hat sich als zeit- und kostenaufwändig herausgestellt. Wie in **Kapitel 5** beschrieben, wurden für die Herstellung einer Anlage mit je 30.000 EW (jeweils für Aktivkohle-filtration und Ozonung) insgesamt 1,63 Mio. € brutto an Investitionskosten verausgabt – ergänzt durch 490 T€ Planungskosten und einen Anteil Eigeningenieurleistung. Etwa 17% der Investitionen sind in Nachrüstungen (Nachträge und Unvorhergesehenes) für die großtechnische Pilotanlage eingeflossen, was darauf hindeutet, dass trotz umfangreicher Planung die Errichtung einer 4. Reinigungsstufe immer noch mit einem mäßig bis hohen Aufwand an Nachbesserungen verbunden ist. Vor dem Hintergrund betriebstauglicher Anwendbarkeit bedürfen „neue Reinigungsverfahren" in der Abwassertechnik noch einer entsprechenden „Nachjustierung", sowohl bei den Herstellern als auch bei Bau und Betrieb, um mit fortschreitenden Erkenntnisgewinn zukünftig eine bessere Marktgängigkeit und Harmonisierung der verfahrenstechnischen Produkte zu erreichen.

Bezüglich der Ozonung wird an vielen Stellen betriebskostenseitig noch Optimierungspotenzial gesehen. Je nach Einstellung der Ozonstufe ergibt sich ein unterschiedlicher Energiebedarf für Ozonerzeugung, Kühlung und Restozonvernichtung. Was der Aggregate der Filtration (Pumpen von Rohwasser, Beaufschlagung mit Spülwasser und Spülluft) anbelangt, so ist die Filteranlage im Klärwerk Köln-Rodenkirchen, aufgrund der vorhandenen baulichen Gegebenheiten, eingeschränkt. Die in den 90er Jahren ausgelegten, hydraulischen Höhen der Filteranlage wurden damals auf das vergleichsweise schwere Filtermaterial BIOLIT bezogen. Die im Projekt AdOx Köln eingesetzten Filtermaterialien der granulierten Aktivkohle und des Blähtons verfügen über eine wesentlich geringere Dichte und lassen sich viel einfacher durchströmen und in Schwebe bringen, so dass ein geringerer hydraulicher Vordruck ermöglicht wird. Dies wiederum bedeutet, dass die Förderhöhe der Rohwasserpumpen theoretisch reduziert werden könnte, was ein erhebliches Einsparpotenzial darstellt. Da die Leitungswege und die Position der Rohwasserverteilrinne durch die Bausubstanz vorgegeben ist, konnte dies im Projekt nicht berücksichtigt werden. Für eine Vorplanung der Großanlage im GKW Köln-Stammheim sollte dieser Aspekt jedoch weiter verfolgt werden. Darüber hinaus kann durch den fortschreitenden technischen Fortschritt in der Online-Analytik von SAK eine Einsparung erzielt werden. Je flacher der Sondendrift sich einstellt, umso länger kann der Intervall für die Sondenkopfreinigung gestreckt werden. Dies kann sich positiv auf den erforderlichen Personalaufwand auswirken. Alternativ können verbesserte, automatische Reinigungssysteme zu einem verlängerten Reinigungsintervall führen.

Zur Bewertung der Kosteneffizienz in der Projektabwicklung von AdOx Köln – Phase 2, schließt das Projekt mit Gesamtkosten (inkl. Umbau, Betrieb, Analytik, wissenschaftliche Begleitung etc.) in Höhe von 3,07 Mio. € brutto ab bei einer Förderung von 2,03 Mio. € brutto (vorbehaltlich der Verwendungsnachweisprüfung). Somit entfallen 1.04 Mio. € brutto auf den Eigenanteil der StEB Köln. Während ursprünglich mit einer Förderung in Höhe von 80% kalkuliert wurde, hat sich aufgrund der Höhe von nicht förderanrechnungsfähigen Mehrkosten ein Verhältnis von Fördermittel zu Eigenanteil von etwa 2:1 ergeben.

6.3 Bewertung der Betriebstauglichkeit

Wie in **Kapitel 3.3** beschrieben, wird die Betriebstauglichkeit oder auch Anwenderfreundlichkeit eines „neuen" Reinigungsverfahrens von einer Reihe unterschiedlicher Aspekte bestimmt, die letzten Endes den täglichen Betriebsalltag im Klärwerk seitens Bedienung und Wartung entweder erleichtern oder erschweren (siehe auch **Tabelle** 15, „Einschätzung seitens des Betriebspersonals", Seite 42).

Aufgrund der Tatsache, dass das Betriebspersonal bereits über langjährige Erfahrungen mit einer BIOFOR-Filteranlage verfügt, waren mit dem Wechsel zu einem anderen Filtermaterial (hier: granulierte Aktivkohle) die grundlegenden Funktionalitäten und neuralgischen Anlagenpunkte bereits bekannt. Charakteristische Betriebspunkte der Aktivkohlefiltration, wie Inbetriebnahmespülungen, Spülprogramm und Aktivkohlewechsel stellen einen überschaubaren Aufwand dar.

Bei der Ozonung verhält es sich hingegen anders. Es handelte sich für den Klärwerksbetrieb um eine relativ „neue" Verfahrenstechnik. **Der Einarbeitungsaufwand in die Steuerung und Regelung der verschiedenen Anlagenteile bedarf hohem Engagement und ist gleichzeitig sehr zeitintensiv.**

Während die Aktivkohlefiltration quasi im Automatikbetrieb ohne besonderen Überwachungsbedarf läuft, muss bei der Ozonung eine Vielzahl an Überwachungsparamtern ständig im Blick behalten werden. Hinzu kommt ein hoher Reinigungsaufwand (wöchentlich) für die Sonden und ein Handling von diversen Chemikalien, die seitens des Arbeitsschutzes auch erhöhter Aufmerksamkeit bedürfen.

Der Gesamteindruck des Klärwerksbetriebs wird im Folgenden noch einmal aufgegriffen und zusammengefasst:

Gesamteindruck des Betriebspersonals	*„Unkomplizierte und prozessstabile Filtertechnik, deren Handhabung bereits mit dem BIOFOR-Filter bekannt war. Einziger Anspruch liegt im Spülprogramm und Filtermaterialwechsel."*	*„Komplexe und aufwändige Steuer- und Regelungstechnik, die viel Einarbeitung erfordert. Hoher Reinigungs- und Wartungsaufwand. Viele Überwachungsparameter."*
Fazit:	**Hohe Akzeptanz**	**Erschwerte Akzeptanz**

Insgesamt genießt damit die Aktivkohlefiltration derzeit eine höhere Akzeptanz beim Betriebspersonal im Klärwerk Köln-Rodenkirchen als die Ozonung.

6.4 Auswirkung für den Rhein

6.4.1 Einordnung der Kölner Klärwerke gemäß WRRL

Die Einleitstellen der Kölner Klärwerke werden für die Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) unter verschiedenenen Wasserkörpern geführt:

Die Klärwerke Rodenkirchen, Stammheim und Langel leiten in den Rhein ein. Der Ablaufkanal des Klärwerkes Wahn nimmt vor der Querung des Rheindeiches den deutlichen kleineren „Rheinkanal 1" auf. In dem Fachinformationssystem ELWAS des Landes NRW wird die gemeinsame Querung als Gewässer „Rheinkanal 1" geführt. Das Klärwerk Weiden leitet in den „Kölner Randkanal" ein, kurz nach Beginn von seinem oberirdischen Verlauf. Zur Bewirtschaftung von „Rheinkanal I" und „Kölner Randkanal" liegen Stellungnahmen des WBV – Wasser und Bodenverband Wahn - und der StEB Köln vor. Am runden Tisch vom September 2014 wurden sie zurückgestellt.

6.4.2 Einstufung der Klärwerke Rodenkirchen und Stammheim gemäß WRRL

Im Weiteren wird die Einstufung gemäß WRRL für das Gewässer der Einleitungen vom Klärwerk Rodenkirchen und vom GKW Stammheim betrachtet. Außerdem wird aus den Ergebnissen des Screenings und der Pilotanlage AdOx Köln die Auswirkung einer Spurenstoffelimination in Stammheim für den Rhein abgeschätzt.

Beide Einleitungen, Rodenkirchen und Stammheim, werden für die WRRL im Teileinzugsgebiet Rheingraben-Nord unter der Planungseinheit PE_RHE_1500 geführt. Die Einleitungen erfolgen in den Wasserkörper 2_639268 „Bad Honnef, Landesgrenze bis Leverkusen".

In dem Entwurf zum Bewirtschaftungsplan 2022-2027 WRRL vom Dezember 2020 weist der Steckbrief den **ökologischen Zustand** für diesen Wasserkörper insgesamt und hinsichtlich der meisten Kriterien als „mäßig" aus. Für das Makrozoobenthos (MZB) wird die Saprobie als „gut" eingestuft, eine Versauerung wird für das MZB als „nicht relevant" angesehen.

Das **ökologische Potential** dieses Wasserkörpers wird insgesamt als „mäßig" eingestuft.
Bei den allgemeinen physikalisch-chemischen Qualitätskomponenten (ACP) werden die Kriterien für Sauerstoff und Wassertemperatur „nicht eingehalten". Außerdem wird für einige sonstige Stoffe („Sonst. St. ges. n. verb. (OW)") ein gesetzlich nicht verbindlicher Orientierungswert „nicht eingehalten". Im Kriterium „Fische" wird der Wasserkörper als „mäßig" gewertet. Weitere Kriterien zum ökologischen Potential werden als „eingehalten gut" eingestuft bzw. variieren in der Wertung zwischen „gut" bis „sehr gut".
Bei den „Sonst. St. ges. n. verb. (OW)" sind als typische Spurenstoffe für Kommunalabwasser Röntgenkontrastmittel (RKM) und Pharmaka, sowie deren Metabolite, auffällig.
Als RKM: Amidotrizoesäure, Iomeprol, und Iompamdol und Iopromid.
Als Pharmaka: Diclofenac, Gabapentin, Metformin, N-Guanylharnstoff, Valsartan und Valsartansäure.

Beim 1. Durchlauf des Screening wurden **Röntgenkontrastmittel** im Ablauf beider Klärwerke gefunden. Röntgenkontrastmittel werden durch die beide betrachteten Verfahren, Ozonung und Adsorption, nicht bedeutsam eliminiert. Da für diese Stoffe weder eine Human- noch eine Ökotoxizität vorliegt, wurden Röntgenkontrastmittel für den 2. Teils des Screening (1. Meilensteintermin vom Oktober 2012) sowie in den halb- und großtechnischen Versuchsläufe nicht weiter analysiert (Förderantrag Phase-2 vom März 2013).

Das Verhältnis der Einleitungswassermenge zur mittleren Niedrigwasserführung des Gewässers wird im Ergebnisbericht der Bestandsaufnahme zum Rheingraben Nord von 2005 als < 0,5 % ausgewiesen, ist also gering. Eine Spurenstoffbehandlung für Stammheim könnte aber hinsichtlich der Fracht bedeutsam sein.
Hinsichtlich der im Wasserkörpersteckbrief aufgeführten **Pharmaka** und deren Metabolite wird für Diclofenac eine frachtmäßige Abschätzung der Einleitung von Stammheim im Kapitel 6.4.6 ausgewiesen.

Die weiteren Pharmaka und deren Metabolite waren in dem bei Projektstart relevanten Steckbrief 2009-2015 noch nicht benannt worden und wurden für AdOx Köln nicht analysiert.
Für diese neu in den Fokus genommenen Stoffe liegen aus den letzten Jahren jedoch Ergebnisse aus der amtlichen Einleiterüberwachung für Rodenkirchen und Stammheim vor.
Hilfsweise wurde eine Literaturrecherche durchgeführt.
Bei den in AdOx Köln nicht untersuchten Pharmaka wird für Valsartan und Valsartansäure eine mäßige bis gute Wirkung durch beide Verfahren, Adsorption und Ozonung, erwartet. Für Gabapentin wird nur eine mäßige Wirkung erwartet. Bei Metformin wird ein guter Abbaubarkeit in der Biologie erwartet. Zu N-Guanylharnstoff liegt keine Einschätzung vor.

Der **chemische Zustand** wird auch bei Herausnahme ubiquitärer Stoffe (wie Quecksilber, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), bromierte Diphenylether (BDE), Tributylzinn etc.) als „nicht gut" gewertet. Hinsichtlich der Nitratbelastung wird der Wassserkörper als „gut" eingestuft.
Bei den Stoffen, welche im chemischen Zustand auffällig sind, ist kann kommunales Abwasser für „Perfluoroktansulfonsäure inkl. Isomere" eine relevante Quelle sein.
Bei der der Auswertung der amtlichen Einleiterüberwachung der Jahre 2010-2017 für die Isomere der Perfluoroktansulfonsäure („GPFOS", LANUV-Stoffnr. 4007) gab es für Stammheim zuletzt in 2010 einen Wert am Rand der Bestimmungsgrenze. Seitdem lagen die Ergebnisse unterhalb der Bestimmungsgrenze. Für Rodenkirchen gab es keinen Befund.

6.4.3 Trinkwassergewinnung

In dem Gewässersteckbrief der WRRL ist vermerkt, daß aus diesem Abschnitt des Rheines Trinkwasser gewonnen wird. Das ist auch für den nachfolgenden Rheinabschnitt ab Leverkusen der Fall. Rodenkirchen und Stammheim liegen in der Entfernungs-Stufe „2-10 km" flussaufwärts zu einer Trinkwassergewinnung.

Einerseits wird die Nähe zur nächsten Trinkwassergewinnung in NRW als ein Kriterium angesetzt, warum ein Klärwerk eine Spurenstoffelimination durchführen sollte. So in (Envilab, 2012) im Kapitel 2.6 als Entfernungs-Stufen „bis 2 km" und „2-10 km". Andererseits setzt das Stoffflußmodell des Landes NRW (Envilab, 2012) im Kapitel 3.1 für die Anwendung des Modelles voraus, daß die Selbstreinigungskraft des Gewässers für Spurenstoffe irrelevant ist: *„Kein oder nur unwesentlicher biologischer Abbau innerhalb der Fliesszeit …".* Wenn sich die Konzentration auf der Fließstrecke nicht ändert, ist die Entfernung zur Trinkwassergewinnung - gemäß dem Stoffflußmodell des Landes NRW - ohne Belang.

Da sich für die Bedeutung des Abstandes einer Spurenstoffeinleitung zur nächsten Trinkwassergewinnung aus Flußwasser in NRW unterschiedliche Interpretationen anbieten, erfolgt hier keine generelle Einschätzung.

6.4.4 Trinkwassergewinnung unterhalb, Bromat

In 2014-2015 wurden Gespräche mit zwei großen Unterliegern geführt, der Kölner Rheinenergie AG und den Stadtwerken Düsseldorf AG.

Von beiden wurde eher eine Adsorption als eine Ozonung als Spurenstoffbehandlung auf dem Klärwerk bevorzugt, da mit der Adsorption keine Transformationsprodukte enstehen. Die doppelte Anwendung derselben Verfahrenstechnik „Adsorption mit Kornaktivkohle", sowohl zur Abwasserreinigung als auch zur Trinkwasser-aufbereitung, wurde nicht als nachteilig angesehen.

Bei den potentiellen Transformationsprodukten wird Bromat als potentiell kritisch eingestuft. Bromat ist so langlebig, daß sich die Teilfrachten mehrerer Ozonungsanlagen längs der Rheines addieren könnten. Wenn die addierte Bromatkonzentration in die Nähe des Trinkwassergrenzwertes gelangt, kann dies die Anwendung der Ozonung zur Trinkwasseraufbereitung einschränken.

6.4.5 Berücksichtigung Bestimmungsgrenze

Die Grenze für die analytische Bestimmung wird unterschiedlich gewertet. In diesem Kapitel wird das Vorgehen im Projekt AdOx Köln zu anderen Vorhaben des Landes NRW eingeordnet.

Immer_50 %_BG: Bei der Jahresfrachtabschätzung 2015-2017 durch das LANUV NRW (LANUV, 2018) wurden Messungen unterhalb der Bestimmungsgrenze generell mit 50 %_BG gewertet.

Fallweise_50 %_BG: a) Mit den gesetzlich vorgeschriebenen Meldungen zum Pollutant Release and Transfer Register PRTR wurde in 2008 die fallweise Frachtwertung der BG gemäß der Bund-/Länder-Abstimmung (BLAK, 2008) bei den StEB Köln eingeführt. Im Projekt AdOx Köln kommt diese Methode zur Anwendung.
b) Das Umweltbundesamt (UBA, 2020) faßt seine Regelung enger als (BLAK, 2008). Nur wenn der Median oberhalb de BG liegt, werden Ergebnisse unterhalb der BG als 50 %_BG gewertet. So wird vermieden, daß der Median einer Auswertung noch unterhalb der Bestimmungsgrenze liegt.

Nie_50 %_BG: Im Stoffflußmodell NRW (Envilab, 2012), dort im Kapitel 1.3.5 Modellüberprüfung: Vergleich mit Messdaten in den Gewässern: „wobei nur Werte oberhalb der analytischen Bestimmungsgrenzen (BG) für die mittleren Frachtberechnungen berücksichtigt wurden."

Das Vorgehen „Immer_50 %_BG" führt tendenziell zu höheren Werten für die Jahresfracht. Bei anderem Ansatz zur Wertung der Bestimmungsgrenze mag die Jahresfracht im Gewässer niedriger ausfallen, dann wird der durch eine Emission veursachte, prozentuale Frachtzuwachs im Gewässer höher ausgewiesen. In der Konstellation von Ibuprofen– der Orientierungswert ist kleiner als die Hälfte der BG – wird bei dem Vorgehen „Immer_50 %_BG" für den Rhein bei Honnef auch dann eine Überschreitung des Orientierungswertes ausgewiesen, wenn die Konzentration nicht bestimmbar ist.

Von den 13 Spurenstoffen weicht eine Auswertung nach (BLAK, 2008) für 6 Stoffe geringere Werte aus, als nach „Immer_50%:BG", bei einer Auswertung nach (Envilab, 2012) sind es für 11 der 13 Stoffe geringere Werte.

Bei fortlaufenden Meßreihen, mit einem noch unbekannten Anteil von nicht bestimmbaren Proben, ist eine temporäre Abschätzung der BG verständlich. In dem Stoffflußmodell und in abgeschlossenen Messreihen sollten Ergebnisse unterhalb der Bestimmungsgrenze konsistent gewertet werden. Für den Rhein wäre eine länderübergreifende Regelung zu begrüßen.

6.4.6 Umweltrelevanz

Belastung im Gewässer oberhalb

Zur Ausweiseung der Spurenstoffbelastung des Rheines im Bereich der Klärwerke Rodenkirchen und Stammheim, dem Abschnitt Bad Honnef bis Leverkusen, wurde vom LANUV NRW im Dezember 2018 für das Spurenstoffspektrum von AdOx Köln eine „abflusskorrigierte Jahresfrachtabschätzung 2015-2017 nach der LAWA-Methodik aus 2003" zur Verfügung gestellt (LANUV, 2018).

Darin werden die Konzentrationen an der Überblicksmessstelle „WkSt Süd/Bad Honnef" (ID 000 103) mit den zu den Probenahmetagen korrespondierenden Tageswassermengen für den Abfluss Bonn (Pegel ID 2 710 080) als Jahresfracht hochgerechnet. Im Verhältnis der Tageswassermenge im Jahresmittel zum Mittelwert der Tageswassermengen aus den Probenahmetagen wird aus den beprobten Frachten eine „abflusskorrigierte Jahresfracht" abgeschätzt und für die Jahre 2015-2017in t/a ausgewiesen.

In dem Rheinabschnitt Bad Honnef bis Leverkusen ist die Überblicksmeßstelle „WkSt Süd/Bad Honnef" die einzige Messstelle, welche (Envilab, 2012) in „Kapitel 1.3.5 Modellüberprüfung: Vergleich mit Messdaten in den Gewässern" für die jährlichen Zeiträume in 2015-2017 entspricht (mindestens 12 Proben, korrespondierende Tagesabflusswerte). Somit ist dies auch der letzte Bilanzpunkt am Gewässer oberhalb der Klärwerke Rodenkirchen und Stammheim.

Die Wasserführung des Rheines verändert sich im Verlauf des Abschnittes nur geringfügig von 915 m3/s in Bad Honnef auf 939 m³/s in Leverkusen laut Tab. 3.1.1.4-1 in (WRRL, 2009 - 2015). Für die zwischen Bad Honnef und Köln-Stammheim emittierte Belastungen liegen keine Angaben vor, im Folgenden wird eine Abschätzung für den Riskokquotienten vorgenommen.

Umwelttoxikzität

In der „D4-Liste" zum dritten Zyklus der WRRL werden Jahresdurchschnittswerte „JD" als Maß für die chronische Umwelttoxizität geführt. diese liegen tendenziell unter den Werten für eine akute Umwelttoxizität. Wenn für diese Spurenstoffe keine verbindlichen Umweltqualitätsnorm UQN vorliegt, ist als Beurteilungswert ein ökotoxikologisch abgeleiteter Orientierungswert OW oder ein aus dem Trinkwasserschutz abgeleiteter Präventivwert PW ausgewiesen.

Tabelle 70: Beurteilungswerte nach der D4-Liste zum 3. Zyklus der WRRL

Stoffname D4-Liste	Stoff-Nr. LANUV	Bezeichnung AdOx	JD Zyklus 3	Einheit	Art Beurteilung
Ibuprofen	2637	identisch	0,01	ug/l	OW
Diclofenac	2639	identisch	0,05	ug/l	OW
Naproxen	2641	identisch	0,1	ug/l	PW
Metoprolol	2656	identisch	7,3	ug/l	OW
Carbamazepin	2667	identisch	0,5	ug/l	OW
Sulfamethoxazol	2691	identisch	0,6	ug/l	OW
Clarithromycin	2918	identisch	0,1	ug/l	OW

Atenolol	2946	identisch	0,1	ug/l	PW
Sotalol	2947	identisch	0,1	ug/l	PW
Benzotriazol	4097	1H-Benzotriazol	10	ug/l	PW
4-Methyl benzotriazol	4098	Methyl-Benzotriazol	10	ug/l	PW
5-Methyl benzotriazol	4099	Methyl-Benzotriazol	10	ug/l	PW
N-Acetyl-Sulfamethoxazol	4138	identisch	0,1	ug/l	PW

Lage der rechnerischen Konzentration im Gewässer zur Bestimmungsgrenze der Analytik

Zum Datenkollektivs des LANUV NRW sind Kennwerte auf der linken Seite von **Tabelle 71** ausgewiesen, ergänzt um die Bestimmungsgrenze, die mittlerer Konzentration im Gewässer und das Verhältnis der Konzentration zur Bestimmungsgrenze. Spurenstoffe, für welche selten einer gemessene Konzentration, aber dafür häufig die hälftige Bestimmungsgrenze angesetzt wurde, sind grau hinterlegt.

Bei der Untersuchung des Landes wurden die Spurenstoffe 4- bzw. 5-Methylbenzotriazol separat bestimmt, in der Analytik für AdOx wurde die Summe aus beiden als „Methylbenzotriazol". Zum Vergleich ist die Summe der beiden Isomere ausgewiesen.

Risikoquotient

Auf der rechten Seiten von **Tabelle 71** sind Beurteilungswerte für die chronische Toxizität ergänzt, zudem der Risikoquotient als Verhältnis aus der Konzentration zum Beurteilungswert der „D4-Liste". Von den 13 Spurenstoffen liegt der Riskikoquotient für 11 Stoffe unter 15%, eine Umweltrelevanz ist nicht erkennbar.

Ibuprofen - rot markiert - weist mit 142% den höchsten Risikoquotienten auf, das bereinigte Messergebnis beträgt jedoch nur 57% der Bestimmungsgrenze. Für Ibuprofen liegt der Orientierungswert von 10 ng/l unterhalb der Bestimmgungsgrenze von 25 ng/l. Die Umweltrelevanz ist bei Ansatz der Regel „Immer_50%_BG" rechnerisch gegeben, liegt analytisch aber in einer Grauzone.

Bei Diclofenac – **fett in rot markiert** – beträgt das bereinigte Meßergebnis 112 % des Orientierungswertes, die Ausweisung ist analytisch eindeutig.

Tabelle 71: Risikoquotient im Gewässer Rhein vor dem GKW Stammheim

Stoffkennung LANUV		Anzahl Proben			Anzahl "echtes" Mess-ergebnis			BG	bereinigtes Mess-ergebnis (ggf. 0,5*BG)	bereinigtes Mess-ergebnis /BG	Ökotox. Parameter chronische Toxizität JD Jahresdurchschnitt-konzentration		Risiko-quotient Gewässer vor GKW
	Standort	Bad Honnef			Bad Honnef				Bad Honnef	Bad Honnef	D4-Liste_Zyklus3		Bad Honnef
	Runden Nachkomma								2	2			3
	Aufbereitung								Ø				
	Einheit				n > BG			ng/l	ng/l	[_]	ng/l	Typ	[_]
stoff_nr	stoff_name	2015	2016	2017	2015	2016	2017		2015-2017	2015-2017			2015-2017
2637	Ibuprofen	13	13	13	2	2	1	25	14,23	57%	10	Ow	142,3 %
2639	**Diclofenac**	13	13	13	11	9	9	25	56,21	**225%**	50	Ow	**112,4 %**
2641	Naproxen	13	13	13	0	2	1	25	13,56	54%	100	Pw	13,6 %
2656	Metoprolol	13	13	13	12	12	12	25	52,32	209%	7.300	Ow	0,7 %
2667	Carbamazepin	13	13	13	13	11	12	25	45,14	181%	500	Ow	9, %
2691	Sulfamethoxazol	13	13	13	10	8	10	25	27,6	110%	600	Ow	4,6 %
2918	Clarithromycin	13	13	13	2	0	2	25	14,24	57%	100	Ow	14,2 %
2946	Atenolol	13	13	13	0	0	0	25	12,5	50%	100	Pw	12,5 %
2947	Sotalol	13	13	13	1	1	1	25	14,18	57%	100	Pw	14,2 %
4097	Benzotriazol		13	13		13	13	25	550,	2.200%	10.000	Pw	5,5 %
4098	4-Methylbenzotriazol		13	13		13	13	25	219,46	878%	10.000	Pw	2,2 %
4099	5-Methylbenzotriazol		13	13		8	13	25	75,58	302%	10.000	Pw	0,8 %
4138	N-Acetyl-Sulfamethoxazol	13	13	13	0	0	0	25	12,5	50%	100	Pw	12,5 %
4098 +4099	(Su_4+5)-Methylbenzotriazol								295,04		10.000	Pw	3, %

Emission Stammheim

Der Vergleich der für AdOx Köln aufgenommenen Meßreihen in **Kapitel 4.2.2** erfolgte über die für Extremwerte unempfindlicheren Mediane. Bei der Frachtauswertung gehen alle Werte linear ein, auch die Extremwerte. Zur Auswahl der Meßreihe zur Frachtauswertung wird auch ein Vergleich über die Mittelwerte gezogen. Beim Screening und in der Halbtechnik weisen Stammheim und Rodenkirchen ein vergleichbares Konzentrationsniveau auf. Die Konzentrationen für den Ablauf der Nachklärung aus dem Stammheimer Screening 2012 liegen tendenziell höher als für die Stammheimer Halbtechnik 2016-2018 oder die Rodenkirchener Großtechnik 2017-2018.

Tabelle 72: Vergleich der Meßreihen über die Mittelwerte der Konzentrationen

	Potential Umweltbelastung ohne Spurenstoffbehandlung						
	Screening			Zulauf Pilotanlage GAK im GKW		Zulauf Großtechnik KRO	
					zum Screening		zum Screening
Standort	GKW Stammheim	KRO	Scr_KRO / Scr_GKW	HT-GKW	HT-GKW / Scr_GKW	GT-KRO	GT-KRO / Scr_GKW
Runden Nachkomma			3		3		3
Aufbereitung	Ø(Scr1+Scr2)	Ø(Scr1+Scr2)		Ø		Ø	
Einheit	ng/l	ng/l	[_]	ng/l	[_]	ng/l	[_]
stoff_name	2012	2012	2012	2016-2018	(2016-2018) /2012	2017-2018	(2017-2018) /2012
Ibuprofen	953,	564,	59,2 %	522,7	54,8 %	379,3	39,8 %
Diclofenac	3.299,	2.613,	79,2 %	3.990,5	121, %	2.873,1	87,1 %
Naproxen	561,	170,	30,3 %	363,6	64,8 %	238,7	42,5 %
Metoprolol	3.066,	3.188,	104, %	2.255,1	73,6 %	1.756,7	57,3 %
Carbamazepin	1.074,	1.379,	128,4 %	1.003,8	93,5 %	949,2	88,4 %
Sulfamethoxazol	779,	902,	115,8 %	468,6	60,2 %	455,9	58,5 %
Clarithromycin	163,	84,	51,5 %	163,9	100,6 %	153,3	94, %
Atenolol	618,	489,	79,1 %	288,5	46,7 %	386,1	62,5 %
Sotalol	736,	1.210,	164,4 %	184,2	25, %	223,1	30,3 %
Benzotriazol	14.545,	19.321,	132,8 %	15.132,1	104, %	8.657,3	59,5 %
4-Methylbenzotriazol							
5-Methylbenzotriazol							
N-Acetyl-Sulfamethoxazol	39,	21,	53,8 %	0	0%	0	0%
(Su_4+5)-Methylbenzotriazol	15.901,	20.484,	128,8 %	5.987,9	37,7 %	2.961,5	18,6 %
Mittelwert für die Konzentrationsverhältnisse			**93,9 %**		**65,2 %**		**53,2 %**

Zur Abschätzung des Umweltpotentials der Stammheimer Emission nach oben wird die Meßreihe mit den höchsten Konzentrationen herangezogen, die Werte aus dem Screening 2012 für das GKW Stammheim. Die Frachtbildung erfolgt mit den Mittelwert der Stammheimer Jahresabwassermengen für die Jahre 2015-2017, den Betrach-tungsjahren des LANUV NRW. Die Relation zu der Fracht in Bad Honnef ist als Zuwachs im Risikoquotienten angesetzt, die Wassermenge von Stammheim ist dabei nicht als Verdünnung eingerechnet worden..

Ohne Behandlung auf Spurenstoffe erhöht in dieser Abschätzung das unbehandelte Stammheimer Abwasser den Risikoquotienten für den Rhein für 5-Methylbenzotriazol um 34%, für die anderen Spurenstoffe um Beträge von bis zu 10 %. Wenn die unbekannten Emissionen von Bad Honnef bis Stammheim, durch z.B. Siegen, Siegburg, Bonn, Köln-Rodenkirchen und Köln-Wahn als Abschätzung nach oben mit demselben Betrag wie Stammheim angesetzt werden, ergibt für die Umweltriskanz, ausgedrück als Lage zur jeweiligen Risikoschwelle (Risiko-quotient = 100%) keine Änderung: Die Risikoschwelle für Diclofenac ist bereits an der Landesgrenze über-schritten. Die Klärwerkseinleitungen erhöhen die umweltriskante Fracht. Bei Anwendung der Regel „Immer_50%_BG" gilt dies rechnerisch ebenso für Ibuprofen, allerdings in der analyischen Grauzone unterhalb der Bestimmungsgrenze. Für die anderen Spurenstoffe liegt der Quotient auch nach den Klärwerkseinleitungen mit deutlichem Abstand von der Risikoschwelle.

Tabelle 73: Zuwachs Risikoquotient durch Emission GKW Stammheim

	Potential Umweltbelastung ohne Spurenstoffbehandlung, Ablauf Nachklärung						
	Risiko- quotient Gewässer vor GKW	abfl.korr. Jahres-frachtabs. vor GKW	Jahres-abwasser-menge	Potential Umweltbelastung Screening 2012 * JAM_Ø(2015-2017)		Zuwachs durch Emission durch GKW	Risiko-quotient Gewässer mit GKW
Standort	Bad Honnef	Bad Honnef	GKW Stammheim	GKW Stammheim	GKW Stammheim	GKW_NKab /Bad Honnef	mit Emission GKW NKab, ohne AdOx
Runden Nachkomma	3	2			3	3	3
Aufbereitung		Ø	Ø	Ø(Scr1+Scr2)			
Einheit	[_]	t/a	m3/a	ng/l=µg/m3	t/a	[_]	[_]
stoff_name	2015-2017	2015-2017	2015-2017	2012			(2015-2017) +2012
			8,34 E+ 7				
Ibuprofen	142,3 %	0,87		953,	0,079	9,1 %	155,2 %
Diclofenac	**112,4 %**	**3,17**		3.299,	0,275	**8,7 %**	**122,2 %**
Naproxen	13,6 %	0,8		561,	0,047	5,9 %	14,4 %
Metoprolol	0,7 %	2,9		3.066,	0,256	8,8 %	0,8 %
Carbamazepin	9, %	2,33		1.074,	0,09	3,9 %	9,4 %
Sulfamethoxazol	4,6 %	1,43		779,	0,065	4,5 %	4,8 %
Clarithromycin	14,2 %	0,83		163,	0,014	1,7 %	14,4 %
Atenolol	12,5 %	0,77		618,	0,052	6,8 %	13,4 %
Sotalol	14,2 %	0,83		736,	0,061	7,3 %	15,2 %
Benzotriazol	5,5 %	30,6		14.545,	1,213	4, %	5,7 %
4-Methylbenzotriazol	2,2 %	11,65					2,2 %
5-Methylbenzotriazol	0,8 %	3,9					0,8 %
N-Acetyl-Sulfamethoxazol	12,5 %	0,77		39,	0,003	0,4 %	12,6 %
(Su_4+5)-Methylbenzotriazol	3, %	15,55		15.901,	1,326	8,5 %	11,5 %

Die umweltrelevante Emission von Diclofenac kann durch Ozon bei mittlerer Dosierung mit hohem Wirkungsgrad reduziert werden. Mit Aktivkohle ist für einen Wirkungsgrad von 80% im Vergleich mit anderen Spurenstoffen ein eher früher Kohlewechsel nach 8.000 BV beim Einzelfilter erforderlich. Ibuprofen kann mit Aktivkohle bei höheren BV wirksam reduziert werden, mit Ozon ist eine höhere Dosis erforderlich. Der hochgradige Abbau in der Biologie führte zeitweise aber bereits im Zulauf der Großtechnik zu einem Ibuprofengehalt unterhalt der Bestimmungsgrenze. Die Frachtemission von Stammheim in den Rhein kann durch eine Ozonung für Dicklofenac um 60-80% und für Ibuprofen um 35-75% gesenkt werden. Mit Aktivkohle senkt sich die Frachtemission durch Diclofenac und Ibuprofen um 60-70%

Zusammenfassung

Bei Bewertung der Wasserphase des Rheines im Oberlauf von Stammheim gemäß der „D4-Liste" zum 3. Zyklus der WRRL ist nur für Diclofenac eine eindeutige Umweltrelevanz feststellbar. Für Ibuprofen liegt die Umweltrelevanz in der Grauzone der analytischen Genauigkeit. Für die restlichen 11 der 13 untersuchten Stoffe ist keine Umweltrelevanz erkennbar.

Zur Abschätzung wurden Messreihen verschiedener Zeiträume kombiniert. In dieser Abschätzung nach oben erhöht die Emission des GKW Stammheim die Fracht für Diclofenac und Ibuprofen im Rhein um etwa 9 %. Beide Verfahren, Ozonung und Adsorption sind für diese Stoffe wirksam.

Wird aus dem in Kapitel 6.1.6 und Kapitel 6.1.7 skizzierten Anwendungsbereich eine hoher Dosierung gewählt, dann erreicht Ozon etwas bessere Wirkungsgrade, als Aktivkohle. Wird aus dem in Kapitel 6.1.6 und Kapitel 6.1.7 skizzierten Anwendungsbereich eine niedrige Dosis gewählt, sind beide Verfahren für die Reduzierung von Diclofenac gleichwertig, für die Reduzierung von Ibuprofen ist Aktikohle wirksamer.

Mit der Teilstrombehandlung auf Spurenstoffe wird für Stammheim eine Erfassung von 84 % der Fracht aus dem Ablauf der konventionellen Biologie erwartet. Der Frachtzuwachs durch die Emission von Stammheim in den Rhein kann durch eine Ozonung oder Adsorption für Diclofenac und Ibuprofen von 9% auf 2-3% gesenkt werden.

Einschätzung zu den Zielen der WRRL

An dem Rheinabschnitt „Bad Honnef, Landesgrenze bis Leverkusen" kann die Überlastung für den gesetzlich nicht verbindlichen Orientierungswert des Parameters Diclofenac durch eine Spurenstoffbehandlung in Stammheim vermindert werden, aber nicht eingehalten werden.

Um für den Wasserkörper eine bessere Einstufung nach WRRL zu erreichen ist es erfordelich, eine Spurenstoffbehandlung in Stammheim in eine länderübergreifende Bewirtschaftung einzubinden.

7 ÜBERTRAGUNG AUF DAS GKW STAMMHEIM

7.1 Rahmenbedingungen

Die Kölner BIOFOR-Filter wurden Anfang der 90er Jahre als zusätzliche Reinigungsstufe errichtet. Mit einer kleinen Ausnahme für die Filteranlage des Klärwerkes Wahn kann kein natürliches Gefälle genutzt werden. Die Filteranlagen zweigen von Ablaufkanal des Klärwerkes über eine eigene Pumpstation ab und führen das Filtrat sohlgleich wieden in den Ablaufkanal zu. Die überprüften Pumpstationen in Rodenkirchen und Stammheim weisen für den Energiebedarf gute spezifische Kennwerte in [Wh/(m3*mWS)] auf. Mit etwa 7m beträgt die Förderhöhe aber etwa das Doppelte von dem, was im DWA-Regelwertk als typisch für eine Filteranlage angesehen wird. Daher ist der Energiebedarf für die Kölner BIOFOR-Filter vergleichsweise hoch. Der Bedarf an Spülwasser und die anfallenden Spülabwassermenge waren mit 15-20% ebenfalls hoch. Trotzdem konnten die BIOFOR-Filter nicht, wie ursprünglich erwartet, als Polizeifilter bei feststoffhaltigem Ablauf der Nachklärung dienen. Als aufwärtsbetriebene Filter stellen die Filterdüsen ein unzugänglicheds Nadelöhr dar und sind daher darauf angewiesenn, daß die vorgelagerte Feststoffabscheidung permanent zuverlässig ist. Bei den originalen sowie bei den in den 90er Jahren ergänzten Komponenten war dies leider nicht der Fall. Die maschinen- und elektrotechnische Einrichtung aus den 90er Jahren hat das Ende der Standzeit erreicht. Inbesondere für die Elektrotechnik sind Ersatzteile nicht mehr verfügbar. Bei Überprüfungen in Stammheim 2002 und aktuell in Rodenkirchen zeigte sich die Bausubstanz noch in einem guten Zustand.

7.1.1 Spektrum der Spurenstoffe

Bei den halbtechnischen Adsorptiosnversuchen lagen die Mediane in Stammheim für Metoprolol, Sulfamethoxazol und Benzotriazol höher als in der Großtechnk Rodenkirchen (Kapitel 4.2.2). Bei der Elimination von Metropolol und Benzotriazol liegen die Vorteile bei der GAK (Kapitel 4.2.9.4), für Sulfamethoxazol bei der Ozonung. Mit beiden Verfahren ist die Elimination von Spurenstoffen in Stammheim hinreichend möglich. Aus dem Unterschied im Spurenstoffspektrum läßt sich keine Präferenz für eine der beiden Verfahren ableiten. Bei Auswahl eines Verfahrens sind die Standzeit der Aktivkohle bzw. die Dosierung von Ozon auf die Unterschiede im Spurenstoffspektrum anzupassen.

7.2 Skalierung der untersuchten Verfahren und Empfehlungen für den Umbau von BIOFOR-Filtern

7.2.1 Filtration

Die vor dem AdOx-Betrieb vorgenommenen Umbauten an der Nachklärung (Optimierungen Einlaufbauwerk und Ablaufrinne, Abdeckung Ablaufrinnen) und der Austausch der manuelle gereinigten Rechen gegen ein automatisches Trommelsieb stellen eine deutliche Verbesserung für den Filterbetrieb dar, inbesonders für die aufwärts betriebenen BIOFOR-Filter. Bei Umnutzung eines BIOFOR-Filter zur Spurenstoffbehandlung sollten diese Maßnahmen in einem ersten Schritt durchgeführt werden.

Bei der Skalierung der Filtration aus der Pilotanlage Rodenkirchen auf Stammheim sind abweichende geometrische Verhältnisse vom Ablauf der Nachklärung über eine Siebung bis zum Pumpenschacht für die Beschickung der Filtraton zu berücksichtigen. Derzeit werde werden die Nachklärbecken in Stammheim umgebaut und die Ablaufschwellen erhöht.

Nach Festlegung für die Art der Siebung ist die Hydraulik neu zu rechnen, die Höhenstände im Pumpensumpf und die Förderhöhe für die Rohwasserpumpen sind neu festzulegen.

Das in den 90er Jahren eingebrachte Filtermaterial Biolit sollte nicht weiter verwendet werden. Bei der maschinentechnischen Konfiguration der Kölner BIOFOR-Filteranlagen sind gebrochener Blähton oder Aktivkohle die besseren Filtermaterialien. Bei diese druckverlustarmen Filtermaterialien ist die BIOFOR-typische, konstante Förderhöhe für maximalen Druckverlust allermeist nicht erforderlich. Durch Ergänzung zusätzlicher Schwellen für die Rohwasserverteilung könnte der Energiebedaf für die Hebung des Abwassers reduziert werden. In Stammheim kann für diese Optimierung nur der innere Bereich der bestehenden Filterflügel genutzt werden. Bei Ausnutzung dieses Effektes sind alle vier Filterflügel für GAK oder Ozonung umzubauen und zu betreiben. Mit den Materialien sinkt das anfallende Spülabwasser auf 5%. Bei Umstellung des Anfiltrierens auf Rohwasser sinkt der Spülwasserbedarf auf unter 2%.

7.2.2 Aktivkohlefiltration

Bei Erneuerung von Maschinentechnik inkl. Rohrleitungen und Düsen, Elektro- und Leittechnk können die Baukörper der Kölner BIOFOR-Filteranlagen zur Spurenstoffbehandlung mit GAK genutzt werden. In Rodenkirchen war eine bauliche Sanierung der Filterkammern nicht erforderlich. Die in Rodenkirchen praktizierte Einbringung von Aktivkohle ist für alle anderen BIOFOR-Filteranlagen anwendbar, dazu sind die Abdeckungen temporär abzunehmen. Die Entnahme der Aktivkkohle war im Projekt AdOx Köln für Umbaumaßnahmen erforderlich. Mit dem installierten Equipment war eine automatisierte Entnahme nicht möglich und daher arbeitsaufwendig. Für den Dauerbetrieb mit mehreren Filterzellen ist die Einrichtung der Pilotanlage nicht geeignet. Zudem liegen in Stammheim nicht alle Filterzellen direkt an der Umfahrung, es gibt unugängliche Hinterlieger. Ein System zur automatisierten Kohleentnahme ist für die BIOFOR-Filter noch zu entwickeln.

Über den fast 2-jährigen ausgewerteten Betrieb hat sich die klassierende Spülung für die eingesetzte Aktivkohle bewährt. Bei dem Start der Adsorption im Frühsommer war eine Anpassung der Spülgeschwindigkeit an Abwassertemperatur und Standzeit der Kohle nicht erforderlich. Für einen Dauerbetrieb mit zyklischem Wechsel der Aktivkohle sollten diese Abhängigkeiten für jede eingesetzte Kohlequaliät in den halbtechnischen Säulen ausgetestet und für jeden einzlenen Filter über eine Sollwerttabelle in der PLS verankert werden.

7.2.3 Ozonung

Die Bauweise des Ozonreaktors der Pilotanlage in Rodenkirchen ist auch für die BIOFOR-Anlagen derselben Größenordnung in Köln-Langel und Köln-Wahn geeignet.

In der Skalierung für Stammheim ist eine bauliche Ausführung des Ozonreaktors anzustreben, welche die in der Pilotanlage Rodenkirchen realisierten Strömungsverhältnisse für Abwasser und Ozongas aufrechterhält. Der positive Effekt der hohen Diffusor-Belegungsdichte sollte für Stammheim übernommen werden.

Durch die Untergliederung der 48 Filter in vier separate Filterflügel besteht in Stammheim die Möglichkeit, in dem Verteilerbauwerk für die Filterflügel eine zentrale Ozonung auszuführen, dann jedoch nur mit einem Begasungskompartiment. Gegenüber dem Konzept der Pilotanlage hätte dies den Vorteil der deutlich einfacheren Bauweise. Welche Nachteile damit verbunden wären, auf den über mehrere Begasungs-kompartimente verteilten Ozoneintrag zu verzeichten, ist über weitere Versuche noch festzustellen.

Wenn die Bauweise der Pilotanlage für Stammheim übernommen wird, sind mit Höhe und „Breite" (quer zur Durchströmung von Zulauf bis Ablauf) 2 Dimensionen der Begasungskompartimente hinreichend erprobt. Die Auswirkung für die Skalierung der „Länge"(Schmalseite, längs der Durchströmung von Zulauf bis Ablauf) ist durch Versuche in Rodenkirchen noch festzustellen.

Der Energiebedarf für die Kühlung des Ozonerzeugers kann in Stamm eine Vorkühlung mit dem Ablauf aus der Nachklärung reduziert werden.

7.3 Ermittlung der Vorzugsvariante

Ursprünglich war es ein Bestandteil der Phase 2 des Fördervorhabens AdOx Köln, die im Klärwerk Köln-Rodenkirchen erzielten Ergebnisse über eine Vorplanung für die ausgewählte Vorzugsvariante auf die Filteranlage des Großklärwerks Köln-Stammheim zu übertragen. Als es sich abzeichnete, dass eher eine Kombination der Verfahren zu bevorzugen ist, als eine Auswahl für eine einzelne Variante, wurde die Leistung der Vorplanung für das GKW Stammheim am Meilensteinermin mit dem Fördergeber vom 18.07.2018 aus dem Fördervorhaben „AdOx Köln" gestrichen. Für eine Ertüchtung der Filteranlage im GKW Stammheim werden daher im vorliegenden Abschlussbericht vorwiegend qualitative Aussagen getroffen. Die Investitionskosten wurden in Ermangelung einer Kostenschätzung für GKW Stammheim auf dem Niveau einer Vorplanung lediglich grob abgeschätzt.

Für mögliche Investitionsentscheidungen im Zusammenhang mit einer 4. Reinigungsstufe im Großklärwerk Köln-Stammheim ist neben weiteren Forschungsbedarf (Betrachtung von optimierten GAK-Wechsel, GAK-Reaktivierung, Lebenszyklus-Auswertung, CO_2-Footprint, angepasstes Ozonreaktordesign für strömungsoptimierte Begasung, Bereitstellung von Sauerstoff aus Eigenherstellung, mögliche Kombination beider Reinigungsverfahren zur Erschließung von Synergieeffekten etc.) auch eine reguläre Vorplanung erforderlich, um fundierte, effizienz- und wirtschaftlichkeitsbezogene Aussagen treffen zu können.

7.4 Weiterer Untersuchungsbedarf

Die Pilotanlage zur Spurenstoffbehandlung in Rodenkirchen sollte nach dem Projekt AdOx Köln für weitere Untersuchungen genutzt werden, um eine Vorplanung für das GKW Stammheim zu stützen:

<u>Untersuchungen im direkten Anschlußprojekt „RedOxA" und begleitend dazu, ab 2021</u>

- Kombination beider Reinigungsverfahren zur Erschließung von Synergieeffekten
  Der Förderantrag für ein Anschlußprojekt „RedOxA" zur Durchführung in 2021 ist gestellt
- Ermittelung des Aktivkohle-Abtriebes bei Aufstromfiltration mit der für AdOx realisierten Spülsystematik: Soll 2021 im Rahmen des parallelen Projektes „Solidus" des ISA RWTH Aachen in Rodenkirchen untersucht werden, und mit einem Abstromfilter sowie mit zwei weiteren Aufstromfiltern verglichen werden.
- Nitritgehalt in Rodenkirchen nach energetischer Optimierung der Belüftungsregelung
- Bromidgehalt und Bromatbildung bei der in „RedOxA" eingesetzten Ozondosis
  Bromidgehalt KRO und GKW bei Ø140 µg/l könnte kritisch für Bromabildung werden,
  wenn ein z_spezif von > 0,5 mgO3/mgDOC erforderlich wird

- Optimierung der Erfassung für die im Teilstrom behandelten Frachtanteile
  Auswertung für den Zusammenhang zwischen Spurenstoffkonzentration und „Trockenwetterqualität" mit Online-Messungen für SAK254korr, Temperaturgradient, pH-Wert, Leitfähigkeit

Untersuchungen nach Abschluß des Projektes „RedOxA", ab 2022

GAK

- Entwicklung einer automatisierten Methode für den Wechsel der Aktivkohle
  Die Methode sollte auch für Filterzellen in Stammheim geeignet sein, die nicht an der Fahrstraße liegen
- Erkennung für das Ende der mechanische Standzeit der Aktivkohle

Ozonung

- Variation Kammerbegasung
  Kombination Auf- und Abstrom, Verifizierung des Einsparpotentiales für den Ozoneintrag und die Minimierung der Bromatbildung bei Hinzunahme eines zweiten und dritten Begasungskompartimentes
- Variation der Begasungsmenge pro Diffusor.
  In der CFD und im Tracer-Versuch wurden zwei feste Lastfälle überprüft.
  Ausdehnung auf den gesamten Arbeitsbereich für die Wasser- und Gasmengen zur Überprüfung des Strömungsverhaltens für Wasser und Gas .
) Online-Überprüfung für das Ansprechverhalten für Restozon und den prozentualen Ozonverlust im Abgas
) CFD-Simulation zur Überprüfung aussichtreicher Betriebsbereiche
) Tracer-Versuche zur Verifizierung aussichtreicher CFD-Simulationen
- Variation für die Begrenzung des Diffusorfeldes durch ziehen der Leitbleche,
  Die auf Stammheim skalierten Kompartimente der Ozonung sind zweimal so breit und dreimal so tief wie bislang in Rodenkirchen erprobt
- Variation der Belegungsdichte für die Diffusoren

8 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

8.1 Zusammenfassung der Phase 2 des Forschungsvorhabens „AdOx Köln“

Projektbeschreibung

Mit dem vom Umweltministerium NRW geförderten Projekt „AdOx Köln“ verfolgen die StEB Köln die Entwicklung einer optimalen verfahrenstechnischen Lösung für das GKW Stammheim in Bezug auf eine Umrüstung der bestehenden Filteranlage vom Typ BIOFOR zu einer Behandlungsstufe mit Spurenstoffelimination. Die praktische Erprobung geeigneter Verfahren wurde aus Kostengründen jedoch nicht direkt auf dem GKW Stammheim durchgeführt, sondern mit einer Pilotanlage auf dem kleineren Kölner Außenklärwerk Rodenkirchen. Das Ziel war dabei die Ermittlung einer Vorzugsvariante auf Basis der beiden favorisierten Verfahren (GAK-Filtration und Ozonung) unter den Aspekten der Wirksamkeit, Kosteneffizienz und Betriebstauglichkeit. Die Ergebnisse sollte dann auf die Großanlage des Großklärwerks Köln-Stammheim mit 48 Filterflügeln unter Berücksichtiung verschiedener technischer und betrieblicher Fragestellungen entsprechend hochskaliert und übertragen werden. Da BIOFOR-Flockungsfiltrationsanlagen eine verbreitete Technik auf vielen Kläranlagen darstellen, können Erkenntnisse zu deren Umrüstung für andere Kläranlagenbetreiber ebenfalls relevant und wegweisend sein.

Im Laufe des Projektes zeichnete sich ab, daß eine Kombination der Verfahren Vorteile gegenüber der Entscheidung für ein Verfahren bietet. In Abstimmung mit dem Fördergeber wurde die Vorplanung für GKW Stammheim daher nicht durchgeführt, eine fundierte Ermittelung der Investitionskosten fand nicht statt.

Das Projekt teilte sich in zwei Phasen: Gegenstand der Projektphase 1 war die Planung zur Integration einer großtechnischen Versuchsanlage auf der KA Rodenkirchen. Bevor die Ausführung der Verfahren Ozonung und GAK umgesetzt werden konnten, waren verschiedene Voruntersuchungen zur Klärung verfahrensrelevanter Fragestellungen (z.B. Wahl der Aktivkohle, Eintragssystem von Ozon) notwendig. Außerdem erfolgte ein Spurenstoffscreening zur Bestandsaufnahme der Spurenstoffsituation des Kölner Abwassers, auf dessen Grundlage die im Versuchsprogramm des Projekts untersuchten Parameter ausgewählt wurden. Die Voruntersuchungen zur Aktivkohle wurden zunächst mittels Schnellfiltertests (RSSCT) im Labormaßstab durchgeführt und anschließend mit einer halbtechnischen Anlage weitergeführt. Die Ergebnisse der Projektphase 1 wurden 2013 veröffentlicht und können dem zugehörigen Abschlussbericht entnommen werden. Innerhalb der Projektphase 2 erfolgte, neben der Fortführung der halbtechnischen Versuche, die Ausschreibung und Vergabe sowie die Errichtung der geplanten, großtechnischen Versuchsanlagen auf dem Klärwerk Rodenkirchen. Die Verfahren wurden hinsichtlich ihrer Betriebsstabilität sowie der Leistungsfähigkeit zur Elimination der in Projektphase 1 ausgewählten Spurenstoffe untersucht und bewertet.

Ergebnisse der halbtechnischen Untersuchungen

Die halbtechnischen Filter wurden von November 2014 bis September 2015 auf der Kläranlage Köln Rodenkirchen mit zwei unterschiedlichen Aktivkohlearten (HydraffinAR und Aquasorb 5000) und Kontaktzeiten (EBCT = 15 min und EBCT = 30 min) betrieben. Anschließend wurden die Filter entleert, abgebaut und auf der Kläranlage Köln Stammheim wieder aufgebaut, mit unbeladener GAK der gleichen Charge befüllt, in Betrieb genommen und schließlich von August 2016 bis zum Ende des Projekts betrieben. Die Ergebnisse der halbtechnischen Untersuchungen liefern für einige Spurenstoffe einen klaren Zusammenhang zwischen der Elimination und der Kontaktzeit. So wurden beispielsweise Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol und Naproxen bei einer EBCT = 30 min besser eliminiert als bei einer EBCT = 15 min. Für 1H-Benzotriazol, Atenolol und Sotalol

konnte dieser Zusammenhang nicht festgestellt werden, da die Adsorptionsergebnisse der drei Stoffe auch bei kürzerer Kontaktzeit bis zum Ende der Versuchslaufzeit sehr gut waren (> 80 %-ige Elimination). Sulfamethoxazol wurde unabhängig von der Kontaktzeit und der eingesetzten Aktivkohle sehr schlecht adsorbiert. Im Allgemeinen konnte festgestellt werden, dass Aquasorb 5000 deutlich bessere Adsorptionsergebnisse als Hydraffin AR gegenüber den betrachteten Spurenstoffen aufwies.

Aktivkohleauswahl

Im Zuge der Projektphase 1 wurden RSSC-Tests im Labormaßstab mit fünf unterschiedlichen Aktivkohlen durchgeführt und anschließend zwei Aktivkohlearten in den halbtechnischen Filteruntersuchungen betrachtet. Auf Grundlage der Ergebnisse der halbtechnischen Versuche wurde über das Kosten/Nutzen-Verhältnis Aquasorb 5000 für die großtechnischen Untersuchungen ausgewählt.

Ergebnisse der großtechnischen Untersuchungen zur Spurenstoffelimination

Sowohl die Ozonung als auch die GAK-Filtration eignen sich grundsätzlich als vierte Reinigungsstufe zur gezielten Spurenstoffelimination. Die Spurenstoffelimination in der Ozonanlage ist hauptsächlich von der Ozondosis und der Abwassermatrix abhängig. In der Ozonanlage können in Kombination mit der biologischen Nachbehandlung (Filter mit Blähton) bei spezifischen Ozondosen von 0,5 - 0,7 mg O_3/mg DOC sieben der elf untersuchten Spurenstoffe zu > 80 % eliminiert werden. Bei einer spezifischen Ozondosis < 0,3 mg O_3/mg DOC wird kein Spurenstoff zu mehr als 80 % eliminiert. Es zeigte sich, dass 1-H-Benzotriazol selbst bei den höchsten getesteten Ozondosen nur zu < 50 % eliminiert werden konnte. Sehr gut ließen sich in der Ozonungsstufe die Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol und Naproxen eliminieren. Bei der Ozonung von Abwasser entstehen Oxidationsnebenprodukte. Als toxikologisch am relevantesten wird Bromat eingestuft, welches aus Bromid gebildet wird. In der Ozonanlage der Kläranlage Köln Rodenkirchen wird Bromat in Abhängigkeit von spezifischer Ozondosis und Bromidkonzentration im Zulauf gebildet, jedoch sind die vorliegenden Messwerte für eine Bewertung des Risikos durch die Bromatbildung nicht ausreichend. Die Eliminationsleistung der GAK-Filtration wird dabei maßgeblich von den durchgesetzten Bettvolumina bestimmt. Bei 5.000 BV wurden zehn der elf untersuchten Stoffe zu > 80 % eliminiert (N-Acetyl-Sulfamethoxazol konnte im Zulauf der Versuchsanlage nicht detektiert werden), wohingegen es bei Versuchsende mit rd. 40.500 BV nur noch zwei Spurenstoffe waren, die dieses Kriterium erfüllten. Sulfamethoxazol konnte bereits ab Beginn der Untersuchungen < 50 % eliminiert werden. Atenolol und Sotalol konnten bis zum Versuchsende noch zu über 90 % eliminiert werden. Der vollständige Durchbruch des filtrierten CSB erfolgt bei etwa 10.000 BV und der des DOC bei etwa 13.500 BV ($c/c_0 \approx 0{,}8$). Danach erfolgt bis zum Versuchsende noch eine Restelimination von etwa 15-20 %. Der BIOFOR-Referenzfilter eignet sich nicht, um Spurenstoffe ausreichend aus dem Abwasser zu entfernen.

Auswirkungen auf die östrogen aktiven Substanzen konnten aufgrund der Messmethode (Einzelstoffnachweis) im Zuge des Projekts nicht getroffen werden, da die Analytik nicht in den erforderlichen Konzentrationsbereich im unteren pg/l – Bereich kommt, weshalb weder im Zulauf noch im Ablauf der Ozonanlage östrogen aktive Stoffe gemessen werden konnten. Die ökotoxikologischen Wirktests fielen sowohl für die GAK-Filtration als auch für die Ozonung negativ aus. Das gereinigte Abwasser zeigte weder eine akute, noch eine chronische Wirkung auf Wasserorganismen, und auch die Embryotoxizität sowie Gentoxizität konnten ausgeschlossen werden. Demnach könnte das Abwasser aus den Versuchsanlagen ohne negative Auswirkungen auf die Biozönose in ein Gewässer eingeleitet werden.

Ergebnisse der großtechnischen Untersuchungen zum Betrieb der Filtration

Der BIOFOR-Filter konnte mit den beiden neuen Filtermaterialien, gebrochener Blähton FILTRALITE® NC und Kornaktivkohle Aquasorb 5000, in der Teilstrombehandlung für die maximale Trockenwettermenge über 15 Monate problemlos betrieben werden. Der Bedarf an Spülwasser und Spülabwasser reduzierte sich dabei drastisch von 15-20% mit Biolit im Vollstrombetrieb auf 2-5%. Die mechanische Standzeit der Aktivkohle war selbst nach über 40.000 Bettvolumina noch gegeben. Beide neuen Filtermaterialien zeigen deutlich günstigere Eigenschaften als das Filtermaterial Biolit aus den 90er Jahren. Für den problemlosen Betrieb der Filtration war es wesentlich, den Feststoffgehalt im Ablauf der Nachklärung zu minmieren. Für den dauerhaft problemlosen Betrieb der BIOFOR-Filter als Aufstrom-Filtration war es förderlich, die Filterdüsen mit 2,5 mm Spaltweite durch ein inspizierbares Nadelöhr zu schützen. In der Pilotanlage Rodenkirchen wurde dafür ein automatisiertes Trommelsieb mit Siebloch 1mm erfolgreich eingesetzt.

Betriebserfahrungen

Aufgrund der Tatsache, dass das Betriebspersonal bereits über langjährige Erfahrungen mit einer BIOFOR-Filteranlage verfügt, waren mit dem Wechsel zu einem anderen Filtermaterial (hier: granulierte Aktivkohle) die grundlegenden Funktionalitäten und neuralgischen Anlagenpunkte bereits bekannt. Während die Aktivkohlefiltration quasi im Automatikbetrieb ohne besonderen Überwachungsbedarf läuft, muss bei der Ozonung eine Vielzahl an Überwachungsparamtern ständig im Blick behalten werden. Hinzu kommt ein hoher Reinigungsaufwand (wöchentlich) für die Sonden und ein Handling von diversen Chemikalien, die seitens des Arbeitsschutzes auch erhöhter Aufmerksamkeit bedürfen. Der Einarbeitungsaufwand in die Steuerung und Regelung der verschiedenen Anlagenteile bedarf hohem Engagement und ist gleichzeitig sehr zeitintensiv.

Insgesamt genießt damit die Aktivkohlefiltration derzeit eine höhere Akzeptanz beim Betriebspersonal im Klärwerk Köln-Rodenkirchen als die Ozonung.

Kosten in Abhängigkeit des Reinigungsziels

Zur Ermittlung des Wechselintervalls für die Aktivkohle und der optimalen Ozondosis wurden, aufgrund der derzeit fehlenden gesetzlichen Vorgaben bezüglich der Spurenstoffelimination, unterschiedliche Szenarien betrachtet. Hierbei wurden zum einen unterschiedliche Spurenstoffe für die Kläranlage Rodenkirchen als relevant eingestuft (Ansatz 1: Auswahl von elf Stoffen, Ansatz 2: Auswahl von sechs Stoffen nach KomS NRW, 2016) und zum anderen unterschiedliche Eliminationen in der biologischen Stufe (Mittelwert, 25 %-Quantil) angenommen. Zudem wurde die Gesamtreinigungsleistung des behandelten Teilstroms nach KomS NRW zu 80 % zwischen Zulauf KA und Ablauf vierte Reinigungsstufe gewählt. Ein anderes Szenario betrachtete eine höhere Gesamtelimination von > 80%. Für die unterschiedlichen Varianten und Spurenstoffe konnten für die GAK im Einzelfilterbetrieb Bettvolumina von 7.300 BV bis 21.300 BV ermittelt werden. Unter der Annahme von sechs parallel geschalteten Adsorbern verlängert sich die Standzeit der Aktivkohle um 21 % bis 55 %. Die optimale Ozondosis liegt für die betrachteten Szenarien im Bereich von 0,32 mg O_3/mg DOC bis 0,6 mg O_3/mg DOC bzw. 3,2-6 mgO_3/l. Unter der Annahme der in Rodenkirchen gegebenen Randbedingungen zum Unbau der Pilotanlage sowie für einen Betriebsaufwand durch einen Kohlewechsel pro Jahr (28.100 BV) bzw. 4,25 mgO_3/l betragen die spezifischen Kosten für das im Teilstrom behandelte Abwasser: 15,7 Ct/m³ für die GAK und 18,3 Ct/m³ für die Ozonung.

Die Vorplanung für Stammheim wurde nicht durchgeführt. Bei einer sehr groben Abschätzung des Investitionsaufwandes sowie unter der Annahme für einen mittleren Betriebsaufwand durch einen Kohlewechsel pro Jahr (24.500 BV) bzw. eine Ozondosis von 4,25 mgO_3/l betragen die spezifischen Kosten der Teilstrombehandlung pro abrechenbare Kubikmeter Frischwasser: 6,9 Ct/m³ für die GAK und 7,5 Ct/m³ für die Ozonung. Werden die

Kosten auf das behandelte Abwasser bezogen, auf einen Teilstrom von 80% der Jahresabwassermenge von Stammheim, dann werden die spezifischen Kosten für die Spurenstoffeliminatin mit GAK bzw. Ozonung auf insgesamt 5-6 Cent pro Kubikmeter behandeltes Abwasser abgeschätzt.

Vor dem Hintegrund der Unschärfe für die Hochrechnung kann aus diesem geringen Kostenunterschied keine Verfahrensempfehlung abgeleitet werden.

Diese Kosten orientieren sich an der 80%igen Konzentrationsminderung durch alle Reinigungsstufen des Klärwerkes für eine generelle Liste von Spurenstoffe.

Bei Bewertung der Wasserphase des Rheines im Oberlauf von Stammheim gemäß der „D4-Liste" zum 3. Zyklus der WRRL ist nur für Diclofenac eine eindeutige Umweltrelevanz feststellbar. Für Ibuprofen liegt die Umweltrelevanz in der Grauzone der analytischen Genauigkeit. Für die restlichen 11 der 13 untersuchten Stoffe ist keine Umweltrelevanz erkennbar.

Ohne Behandlung auf Spurenstoffe erhöht die Einleitung des GKW Stammheim die Fracht im Rhein an Diclofenac und Ibuprofen nach oben abgeschätzt um jeweils etwa 9%. Durch eine Ozonung kann diese Frachtemission für Diclofenac um 60-80% und für Ibuprofen um 35-75% gesenkt werden. Mit Aktivkohle senkt sich die Frachtemission des GKW Stammheim in den Rhein für Diclofenac und Ibuprofen um 60-70%.
Eine Spurenstoffbehandlung in Stammheim vermindert die Überlastung des Wasserkörpers. Um eine bessere Einstufung nach WRRL zu erreichen, ist eine länderübergreifende Bewirtschaftung des Rheines erforderlich.

Fazit:
Vor einer betreiberseitigen Investitionsentscheidung zur Ertüchtigung des Großklärwerks Köln-Stammheim auf Spurenstoffentfernung ist eine Entscheidung der Bewirtschaftungsbehörden über das Bewirtschaftungsziel für die in Frage kommenden Spurenstoffe erforderlich, da nur auf dieser Grundlage eine effiziente Verfahrensauswahl mit einem entsprechenden Anlagendesign erfolgen kann.

8.2 Qualitative Bewertung der untersuchten Verfahren

Tabelle 74 gibt einen Überblick und eine rein qualitative Bewertung der untersuchten Verfahren. Die Bewertung basiert auf den Erfahrungen und Ergebnissen, die im Zuge des Projekts AdOx Köln gemacht bzw. ermittelt wurden.

Tabelle 74: Qualitative Bewertung der Ozonungsstufe und GAK-Filtration Die in der Tabelle verwendeten Symbole sind wie folgt zu lesen: ++ = sehr gut / sehr hoch, + = gut / hoch, o = neutral / keine Wirkung, - schlecht / niedrig, - - sehr schlecht / sehr niedrig

	O3 + Blähton	GAK
CO2-Footprint (REMY)	- bis +	o bis - -
Arbeitssicherheit	-	++
Kosten	- bis o	o bis +
Abhängigkeit von Rohstoffmärkten	++	- -
Betriebsaufwand	-	++
Aufwand EMSR	- -	+
Multibarrierenprinzip	++	++
CSB	0 bis +	o bis +
Metoprolol/BTZ	+	++
Carbamazepin	++	+ bis ++
Diclofenac	++	++
Sulfamethoxazol	++	- bis o
Org. Transformationsprodukte	- -	++
Bromat	-	++
Östrogen aktive Stoffe	k.A.	k.A.
Ökotoxizität	++	++

8.3 Ausblick

- Aufgrund der fehlenden rechtlichen Vorgaben hinsichtlich der Spurenstoffelimination besteht für die Anlagenbetreiber eine Unsicherheit, ob die Betrachtung eines Einzelstoffes oder der Mittelwerte mehrerer Stoffe zur Handlung (z.B. Aktivkohlewechsel) zwingt. Zudem variieren die Betriebskosten je nach Definition eines Ablaufwertes sehr stark. Zur zukünftigen reproduzierbaren Prüfung der Spurenstoffelimination mittels der Ozonung bzw. der GAK-Filtration sind einheitliche Vorgaben erforderlich.
- Für die Überwachung der Spurenstoffelimination im GAK-Filter scheint weder der SAK_{254} (gesamt) noch der SAK_{366} (gesamt) geeignet zu sein. Für die Überwachung der Spurenstoffelimination in der Ozonanlage bzw. Ozonungsstufe ist der eta SAK_{254} ohne Trübungskorrektur ein geeigneter Surrogatparameter und sollte im laufenden Betrieb regelmäßig analysiert werden. Derzeit wird eine Sonde für den eta SAK_{254} mit Trübungskorrektur eingesetzt. Dessen Eignung als Surrogatparameter für GAK und Ozonung ist noch zu prüfen.
- Die Überwachung der östrogen aktiven Substanzen sollte zukünftig mittels der summarischen Erfassung der östrogenen Aktivität erfolgen (z.B. ER CALUX-Test oder YES-Test), da die Analytik beim Einzelstoffnachweis nicht in den erforderlichen Konzentrationsbereich im unteren pg/l – Bereich vordringt.
- Die Untersuchungen zeigen, dass das Oxidationsnebenprodukt Bromat im Vorfeld einer geplanten Umsetzung einer Ozonungsstufe auf den Kläranlagen Köln Rodenkirchen und Stammheim berücksichtigt werden muss. Da die durchgeführten Untersuchungen kein eindeutiges Ergebnis hinsichtlich des Potenzials zur Bildung von Bromat aufwiesen, sind weitere Untersuchungen erforderlich.
- Die Regelung nach dem eta SAK_{254} weist viele Vorteile auf und ist auf der Kläranlage Köln Rodenkirchen umsetzbar. Die Onlinemesstechnik wurde in 2019 angepasst. Vor Abschaltung war damit über 2 Monate eine sichere und störungsfreie Regelung für den bei 550 nm trübungskorrigierten eta SAK_{254}möglich.
- Die betrieblichen Spülintervalle der GAK-Filter sollten für eine so geringe AFS-Konzentration, wie sie im Zulauf der Versuchsanlage vorherrscht, erhöht werden. Bei längeren Spülintervallen ist mit dem Aufwuchs eines Biofilms zu rechnen, sodass eine weitere Reduktion der Spuren- und Kohlenstoffe im GAK-Filter durch biologische Prozesse stattfinden könnte.
- Bei einer Kombination beider Verfahren (Ozon + GAK) werden Vorteile bei der Spuren- und Kohlenstoffelimination erwartet, da einige Spurenstoffe besser mittels der Ozonung und andere Spurenstoffe besser mittels einer GAK-Filtration eliminiert werden. Neben der verbesserten Spurenstoffelimination ist zu vermuten, dass sich die Standzeit der GAK mit einer vorgeschalteten Ozonung verlängert und sich damit auch betriebswirtschaftliche Vorteile ergeben. Bei einer Kombinationslösung wären geringe spezifische Ozondosen vermutlich ausreichend, sodass die Gefahr der Bildung von Oxidationsnebenprodukten eingeschränkt wäre. **Die Verfahrenskombination könnte die optimale verfahrenstechnische Lösung zur Spurenstoffelimination für die Kölner Kläranlagen darstellen und sollte weiter untersucht werden.**

9 VERZEICHNISSE

9.1 Verzeichnis der Abkürzungen

Abkürzung	Erläuterung	Einheit
AFS	Abfiltrierbare Stoffe (entspricht TSS = engl.: total suspended solids)	[mg/l]
AKW	Außenklärwerk	
ATE	Atenolol (Betablocker)	[ng/l]
Bd,aM	Tagesfracht im Jahresmittel	[kg/d]
BG	Bestimmungsgrenze	[ng/l] oder [mg/l]
BIOFOR	engl.: BIOlogical-Fixed-Oxygen-Reactor	
BAK	Biologisch aktivierte Aktivkohle	
BSB_5	Biochemischer Sauerstoffbedarf über 5 Tage	[mg/l]
CTM	Clarithromycin (Antibiotikum)	[ng/l]
1H-BTZ	1H-Benzotriazol (Korrosionsschutzmittel)	[ng/l]
Methyl-BTZ	Methyl-Benzotriazol (Korrosionsschutzmittel)	[ng/l]
Bio NB	Biologische Nachbehandlung	
BV	(engl. Bed volumes) = durchgesetzte Bettvolumina	[m^3Abwasser / m^3GAK]
C	Konzentration	
CBZ	Carbamazepin (Antiepileptikum)	[ng/l]
CFD	Computational Fluid Dynamics	
CSB_{filtr}	Chemischer Sauerstoffbedarf der filtrierten Probe	[mg/l]
CSB_{gesamt}	Chemischer Sauerstoffbedarf der homogenisierten Probe	[mg/l]
CSB_{sed}	Chemischer Sauerstoffbedarf der abgesetzten Probe	[mg/l]
DCF	Diclofenac (Nichtopioid- Analgetikum / Nichtsteroidales Antirheumatikum)	[ng/l]
DEV	Deutsche Einheitsverfahren	
DOC	(engl.: dissolved organic carbon); Gelöster organischer Kohlenstoff	[mg/l]
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.	
E2-ac	Estradiol-Acetat	[ng/l]
EAWAG	Wasserforschungsinstitut des ETH-Bereichs, Dübendorf, Schweiz	
EBCT	(engl.: Empty Bed Contact Time) = Leerrohrkontaktzeit	[min]
ELWAS	ELektronisches WAsserwirtschaftliches VerbundSystem für die Wasserwirtschaftsverwaltung in NRW (Fachinformationssystem)	

Abkürzung	Erläuterung	Einheit
G_x	Verdünnungsstufe (G-Wert), bei der ein Effektlevel das erste Mal unterschritten wurde	-
GAK	Granulierte Aktivkohle	[mg/l]
GKW	Großklärwerk	
GT	Großtechnische Versuchsanlage	
HPLC-MS^n	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie gekoppelt mit der Massenspektrometrie	
HAT	Halbtechnische Versuchsanlage	
Hydro-Ing.	Hydroingenieure Planungsgesellschaft für Siedlungswasserwirtschaft	
IBU	Ibuprofen (Antirheumatikum)	[ng/l]
ISA	Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen	
ISV	Index Schlammvolumen	[ml/g]
JD	Jahresdurchschnittswert	
K	Freundlich-Koeffizient	
KA	Kläranlage	
KomS NRW	Kompetenzzentrum Spurenstoffe Nordrhein-Westfalen	
KRO	Außenklärwerk Köln Rodenkirchen	
KW	Kalenderwoche	
k. A.	keine Angabe	
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz	
LC-MS	(engl.: liquid chromatography-mass spectrometry); Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie	
LF	Elektrische Leitfähigkeit	[mS/cm; mS/m, S/m]
Mesh	Amerikanisches Maß zur Angabe der Körnung granulierter Aktivkohle	
MET	Metoprolol (Betablocker)	[ng/l]
MW	Mittelwert	
24h-MP	Mischprobe entnommen über 24 Stunden	
NO_2-N	Nitrit-Stickstoff	
MKULNV	Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen	
MS	Massenspektrometrie	
MULNV	Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz	
N	Freundlich-Exponent	
NPX	Naproxen (Antirheumatikum)	[ng/l]
NTU	(engl.: nephelometric turbidity unit); Einheit der Trübung	[NTU]

Abkürzung	Erläuterung	Einheit
n. a.	nicht auswertbar	
n. n.	nicht benannt	
n. v.	nicht verfügbar	
N4-SMX	N4-Acetylsulfamethoxazol (Hauptmetabolit von Sulfamethoxazol)	[ng/l]
OH•	Hydroxylradikal	
O_3	Ozon / Ozonanlage	
OW	Orientierungswert (ökotoxikologisch abgeleiteter Konzentrationswert)	
PAK	Pulverisierte Aktivkohle	[mg/l]
P_{ges}	Gesamter Phosphor	[mg/l]
PLS	Prozessleitsystem	
PN	Probenahme	
PRTR	Pollutant Release and Transfer Register	
PW	Präventivwert (aus dem Trinkwasserschutz abgeleiteter Konzentrationswert)	
qSp	Qualifizierte Stichprobe	
R^2	Bestimmtheitsmaß	
SP	Stichprobe	
RSSCT	(engl.: rapid small scale column test); Kleinfilterschnelltest	
STS	Suspected Target Screening	
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient, sofern nicht anders angegeben bei einer Messwellenlänge von 254 nm, unfiltriert und ohne Trübungskorrektur, Bezeichnung im Projekt: „gesamter SAK“	[1/m]
SMX	Sulfamethoxazol (Antibiotikum)	[ng/l]
SOT	Sotalol (Betablocker)	[ng/l]
StEB Köln	Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR	
TOC	(engl.: total organic carbon); Gesamter organischer Kohlenstoff	[mg/l]
TP	Transformationsprodukt	
UQN	Umweltqualitätsnorm	
VA	Versuchsanlage	
VK	Variationskoeffizient, „Standardabweichung der Stichprobe/Mittelwert“	[%_Mittelwert]
WBV	Wasser- und Bodenverband	
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie	

9.2 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Projektteam für Projektphase 2 11
Tabelle 2: Auswertung der Wassermengen für das Klärwerk Rodenkirchen (2008 – 2010) 16
Tabelle 3: Abmessungen des Ozonreaktors (ohne Ablaufkammer) 19
Tabelle 4: Prozessparameter des Ozonreaktors (ohne Ablaufkammer) 19
Tabelle 5: Gewählte Ozondosen 19
Tabelle 6: Abmessungen des Filters zur biologischen Nachbehandlung 28
Tabelle 7: Prozessparameter des Filters zur biologischen Nachbehandlung 28
Tabelle 8: Bemessungsparameter des GAK-Filters 30
Tabelle 9: Abmessungen des GAK-Filters 30
Tabelle 10: Spülgeschwindigkeiten des GAK-Filters 31
Tabelle 11: Abmessungen des BIOFOR-Referenzfilters 34
Tabelle 12: Prozessparameter des BIOFOR-Referenzfilters 35
Tabelle 13: Spülgeschwindigkeiten des Referenzfilters 35
Tabelle 14: Problemstellung beim Filterumbau 37
Tabelle 15: Einschätzung seitens des Betriebspersonals 42
Tabelle 16: Analytische Methoden zur Bestimmung von Standardparametern 44
Tabelle 17: HPLC Gradient für die Analytik der Pharmaka und Benzotriazole 45
Tabelle 18: Analysierte Pharmaka und Benzotriazole mit ihren Quantifizierungsmassen und internen Standards 45
Tabelle 19: HPLC Gradienten für die Analytik der endokrin wirksamen Substanzen 46
Tabelle 20: Analysierte endokrin wirksame Substanzen mit ihren Quantifizierungsmassen und internen Standards 46
Tabelle 21: HPLC Gradient für das STS 51
Tabelle 22: Ablauf der täglichen automatischen Spülung der halbtechnischen Filter 55
Tabelle 23: Spezifikation der verwendeten GAK im Projekt AdOx 57
Tabelle 24: Übersicht der bestehenden Erfahrungen mit den verwendeten GAK und den Versuchsmaßstäben, (LT: Labortechnik/RSSCT, HT: Halbtechnik und GT: Großtechnik) in denen die GAK im Projekt AdOx untersucht wurden 58
Tabelle 25: Gemessene Parameter an der halbtechnischen GAK-Filtration in Köln-Rodenkirchen und Köln-Stammheim 59
Tabelle 26: Identifizierte Betriebsphasen der großtechnischen Ozonanlage, Mittelwerte und Standardabweichungen berechnen sich aus den 15 min Onlinemesswerten 63
Tabelle 27: Versuchseinstellungen (VE) der volumenproportionalen Steuerung der Ozonanlage 65
Tabelle 28: Versuchseinstellungen (VE) der Regelung der Ozonanlage nach dem eta SAK_{254} 66
Tabelle 29: Versuchseinstellungen (VE) der Regelung der Ozonanlage nach dem eta SAK_{254} mit Variation der Kammerbegasung 66
Tabelle 30: Ablauf der automatischen Spülung des GAK-Filters und Matrix der Wasserspülung 67
Tabelle 31: An- und Abfahrrampen für die Spülgeschwindigkeiten des GAK-Filter 68
Tabelle 32: Ablauf der automatischen Spülung des Referenzfilters 69
Tabelle 33: Probenumfang für den Zulauf der Klärwerke Rodenkirchen und Stammheim 71
Tabelle 34: Probenumfang für den Zulauf der Pilotanlagen Rodenkirchen und Stammheim 72
Tabelle 35: Charakterisierung des Zulaufs zur Halbtechnik KRO 76
Tabelle 36: Charakterisierung des Zulaufs zur Halbtechnik GKW 76
Tabelle 37: Ermittlung der Feststoffbeladung und mögliche Spülintervalle für die HT KRO 80

Tabelle 38: Ermittlung der Feststoffbeladung und mögliche Spülintervalle für die HT GKW 80
Tabelle 39: Durchgesetzte BV in den halbtechnischen Filtern 82
Tabelle 40: Bestimmtheitsmaße der linearen Regressionsgeraden bezogen auf die Spurenstoffelimination und die SAK_{254} Elimination auf der HT KRO 94
Tabelle 41: Bestimmtheitsmaße der linearen Regressionsgeraden bezogen auf die Spurenstoffelimination und die SAK_{254} Elimination auf der HT GKW 95
Tabelle 42: Bestimmtheitsmaße der linearen Regressionsgeraden bezogen auf die Spurenstoffelimination und die SAK_{366} Elimination auf der HT GKW 95
Tabelle 43: Analysierte Standardparameter und Spurenstoffe im Zulauf der KA Rodenkirchen 99
Tabelle 44: Analysierte Spurenstoffe im Zulauf der großtechnischen Versuchsanlage 102
Tabelle 45: Betriebsparameter an den Probenahmetagen. Mittelwerte und Standardabweichungen berechnen sich aus den 15-min-Onlinemesswerten 109
Tabelle 46: Auswirkungen der Nitrit-Konzentration im Zulauf der Versuchsanlage auf die spezifische Ozondosis 117
Tabelle 47: Schwellenwerte für die Bromidkonzentrationen im Zulauf einer Ozonanlage (KomS NRW, 2016) 118
Tabelle 48: Zusammenfassung der für die Ozonung relevanten anorganischen Parameter 122
Tabelle 49: Mittelwert, Standardabweichung und Anzahl der Werte für die Spurenstoffelimination bei verschiedenen Einstellungen der volumenproportionalen Steuerung 133
Tabelle 50: Mittelwert, Standardabweichung und Anzahl der Werte für die Spurenstoffelimination bei verschiedenen Einstellungen der Regelung nach dem eta SAK_{254} 137
Tabelle 51: Übersicht über die Rahmen des STS detektierten TP inklusive ihrer Identifikationskriterien und -sicherheit. Die Identifikationssicherheit wird über eine Farbkodierung angegeben: grün = hohe Identifikationssicherheit, gelb = mittlere Identifikationssicherheit, rot = geringe Identifikationssicherheit. ✓ = Kriterium erfüllt, ✗ / ✓ = Kriterium teilweise erfüllt, ✗ = Kriterium nicht erfüllt, ? = keine Aussage möglich. 145
Tabelle 52: Vorkommen der detektierten TP bei unterschiedlichen Ozondosierungen bzw. bei Steuerung der Ozonanlage über eta-SAK 147
Tabelle 53: Elimination der detektierten TP in der biologischen Nachbehandlung. Einteilung der Eliminationsleistung: + = hohe Elimination (> 75 %), +/- = mäßige Elimination (25 – 75 %), - = keine/schlechte Elimination (< 25 %) 149
Tabelle 54: Ermittlung des Spülintervalls für den großtechnischen GAK-Filter 152
Tabelle 55: Bestimmtheitsmaße der linearen Regressionsgeraden bezogen auf die Spurenstoffelimination und die SAK_{254} bzw. SAK_{366} Elimination auf der GT KRO 165
Tabelle 56: Ergebnisse des Leuchtbakterientests in G_L Stufen 170
Tabelle 57: Ergebnisse des Algenwachstumshemmtests in G_A Stufen 171
Tabelle 58: Ergebnisse des Daphnientests in G_D Stufen (*Wiederholung des Tests) 171
Tabelle 59: Ergebnisse des FET in G_{Ei} Stufen 172
Tabelle 60: Ergebnisse des umu - Tests in G Stufen 172
Tabelle 61: Mittelwert, Standardabweichung und Anzahl der Werte für die Spurenstoffelimination bei verschiedenen spezifischen Ozondosen 175
Tabelle 62: Zusammenfassende Ergebnisse des BIOFOR-Referenzfilters 183
Tabelle 63: Vergleichende qualitative Bewertung der Verfahren. Die in der Tabelle verwendeten Symbole sind wir folgt zu lesen: ++ = sehr gut / sehr hoch, + = gut / hoch, o = neutral / keine Wirkung, - schlecht / niedrig, - - sehr schlecht / sehr niedrig 185
Tabelle 64: Zusammenfassung der Investitionskosten für den Umbau in Rodenkirchen 186

Tabelle 65: Jahreskostenvergleich für 4. Reinigungsstufe im Klärwerk Rodenkirchen und im Großlärwerk Stammheim ... 190
Tabelle 66: Kostenaufstellung für Projektphase 2 des Forschungsvorhabens „AdOx Köln" ... 190
Tabelle 67: Spurenstoffauswahl ... 191
Tabelle 68: Betrachtete Szenarien zur Bewertung der Verfahren ... 192
Tabelle 69: Standzeit eines Einzelfilters und von sechs parallel betriebenen Filtern für die unterschiedlichen Szenarien ... 202
Tabelle 70: Beurteilungswerte nach der D4-Liste zum 3. Zyklus der WRRL ... 208
Tabelle 71: Risikoquotient im Gewässer Rhein vor dem GKW Stammheim ... 210
Tabelle 72: Vergleich der Meßreihen über die Mittelwerte der Konzentrationen ... 211
Tabelle 73: Zuwachs Risikoquotient durch Emission GKW Stammheim ... 212
Tabelle 74: Qualitative Bewertung der Ozonungsstufe und GAK-Filtration Die in der Tabelle verwendeten Symbole sind wie folgt zu lesen: ++ = sehr gut / sehr hoch, + = gut / hoch, o = neutral / keine Wirkung, - schlecht / niedrig, - - sehr schlecht / sehr niedrig ... 222
Tabelle 75: Elimination von Standardparametern und Spurenstoffen in der mechanisch-biologischen Stufe der Kläranlage Köln Rodenkirchen ... 253
Tabelle 76: Prozentuale Elimination von Standardparametern und Spurenstoffen in der mechanisch-biologischen Stufe der Kläranlage Köln Rodenkirchen ... 254
Tabelle 77: Betriebsdaten für die Filtration, „2018" ... 256
Tabelle 78: Betriebsdaten für die Filtration, „2019" ... 257
Tabelle 79: Betriebsdaten für beispielhafte Betriebsphasen der Ozonung, Teil 1 ... 261
Tabelle 80: Betriebsdaten für beispielhafte Betriebsphasen der Ozonung, Teil 2 ... 262
Tabelle 81: Transformationsprodukte von 4-Acetamidoantipyrin (Aaa) ... 284
Tabelle 82: Transformationsprodukte von Acesulfam (Ace) ... 286
Tabelle 83: Transformationsprodukte von Atenolol (Ate) ... 287
Tabelle 84: Transformationsprodukte von Bisphenol A (Bpa) ... 291
Tabelle 85: Transformationsprodukte von Carbamazepin (Cbz) ... 294
Tabelle 86: Transformationsprodukte von Clarithromycin (Cla) ... 298
Tabelle 87: Transformationsprodukte von Coffein (Cof). ... 299
Tabelle 88: Transformationsprodukte von Diclofenac (Dic) ... 300
Tabelle 89: Transformationsprodukte von Diuron (Diu) ... 303
Tabelle 90: Transformationsprodukte von Estron (Est) ... 305
Tabelle 91: Transformationsprodukte von 17α-Ethinylestradiol (Eth) ... 307
Tabelle 92: Transformationsprodukte von Formyl-4-aminoantipyrin (Faa) ... 310
Tabelle 93: Transformationsprodukte von 1H-Benzotriazol (Hbt) ... 312
Tabelle 94: Transformationsprodukte von Iomeprol (Iom) ... 313
Tabelle 95: Transformationsprodukte von Metoprolol (Met) ... 314
Tabelle 96: Transformationsprodukte von Phenazon (Phe) ... 318
Tabelle 97: Transformationsprodukte von Propyphenazon (Pph) ... 320
Tabelle 98: Transformationsprodukte von Propanolol (Pro) ... 322
Tabelle 99: Transformationsprodukte von Sulfamethoxazol (Smx) ... 323
Tabelle 100: Transformationsprodukte von Tramadol (Tra) ... 324
Tabelle 101: Transformationsprodukte von Triclosan (Tri) ... 325
Tabelle 102: Transformationsprodukte von 17β-Estradiol (βEs) ... 326
Tabelle 103: Transformationsprodukte von 4-Methylbenzotriazol (4Mb) ... 327
Tabelle 104: Transformationsprodukte von 5-Methylbenzotriazol (5Mb) ... 328

9.3 Verzeichnis der Bilder

Bild 1: Übersicht zu den Maßnahmen innerhalb der Projekteinteilung für AdOx Köln 10
Bild 2: Darstellung des zeitlichen Projektverlaufs 11
Bild 3: Luftbildaufnahme des Großklärwerks Köln-Stammheim (Foto von Herrn Hubert Harst) 12
Bild 4: Luftbildaufnahme des Klärwerks Köln-Rodenkirchen (Foto von Herrn Hubert Harst) 13
Bild 5: Räumliche Abgrenzung des Projekts AdOx Köln im Klärwerk Köln-Rodenkirchen 14
Bild 6: Umgebaute Filteranlage im Klärwerk Köln-Rodenkirchen (links: Seitenansicht, rechts: schräge Draufsicht) 15
Bild 7: Verfahrensschema der Pilotanlage im Klärwerk Köln-Rodenkrichen 15
Bild 8: Anteil des behandelten Teilstroms an der Jahresabwassermenge 16
Bild 9: Rechenanlage im Zulaufgerinne der Filteranlage (links: Siebtrommel, rechts: Abdeckung) 17
Bild 10: Blick in abwassergefüllten Ozonreaktor (bei abgenommenen Deckel und ohne Begasung) 18
Bild 11: Zirkulationsströmung und radialer Queraustausch in der Blasensäule 20
Bild 12: Sauerstofftank (links: während Befüllung, rechts: Nahansicht) 22
Bild 13: Ozonerzeuger (links) und Kühler (rechts) 23
Bild 14: Diffusorengitter am Boden des Ozonreaktors (links: Nahansicht, rechts: Draufsicht bei Sauerstoffeintragsversuch) 24
Bild 15: Grundriss (links) und Längsschnitt (rechts) des Ozonreaktors 25
Bild 16: Restozonvernichter (links) und oberseitiges Auslassrohr (rechts) 25
Bild 17: SWAN-Messung für Ozonkonzentration im Ablauf (links) und SAK-Sonde von Hach Lange (rechts) 26
Bild 18: Filter der biologischen Nachbehandlung bei Spülung (links) und mit abgesenktem Wasserspiegel (rechts) 27
Bild 19: Stützschicht 1 (links), Stützschicht 2 (Mitte), Blähton (rechts) 29
Bild 20: Filter mit granulierter Aktivkohle bei Spülung (links) und bei Filterbetrieb (rechts) 30
Bild 21: Grundriss (links) und Längsschnitt (rechts) des GAK-Filters 31
Bild 22: GAK-Filter bei Nasseinspülung der Aktivkohle mittels Silowagen 31
Bild 23: Filterdüsenkopf (links) und Einbau der Filterdüsen (rechts) 32
Bild 24: Referenzfilter im Filterbetrieb (links) und Blick durch Mannloch unterhalb des Filterbodens (rechts) 34
Bild 25: Grundriss (links) und Längsschnitt (rechts) des BIOFOR-Referenzfilters 35
Bild 26: Korrelation zwischen Online und Labormessung (Stichproben) im Zulauf der Ozonanlage 39
Bild 27: Korrelation zwischen Online und Labormessung (Stichproben) im Ablauf der Ozonanlage 39
Bild 28: Korrelation zwischen dem eta SAK_{254} berechnet aus Online und Labormessungen (Stichproben) 40
Bild 29: links: Korrelation zwischen Online und Labormessung (Stichproben) im Zulauf der Ozonanlage; rechts: Korrelation zwischen dem eta SAK_{254} berechnet aus Online- und Labormessungen (Stichproben) 40
Bild 30: Typischer Zusammenhang zwischen Beladung der Festphase q und Konzentration c in der Flüssigphase eines Einzelstoffs und eines Stoffgemischs (Konzentration in der Flüssigphase gemessen als DOC) im Gleichgewichtszustand (Benstöm, 2017) 47
Bild 31: Ablauf einer Adsorptionsanalyse (Worch 2012, verändert) 48
Bild 32: Ablauf eines STS im Vergleich zu Target und Non-Target Screening nach (Krauss, et al., 2010) 49

Bild 33: Verfahrensfließbild der in Rodenkirchen und Stammheim betriebenen halbtechnischen GAK-Filtration 54
Bild 34: Halbtechnische Filtersäulen auf der KA Rodenkirchen (oben l.) und auf dem GKW Stammheim (oben r.) sowie Beschickungsmimik (unten l.) und Schaltschrank mit SPS (unten r.) 56
Bild 35: Verwendetes Bogensieb (Spaltweite 1 mm) zur Entfernung von Festoffen im Zulauf der halbtechnischen Filter 56
Bild 36: Aufbau der Stütz- und Filterschichten mit 10 cm Grobkies und 10 cm Feinkies als Stützschicht sowie der darüber angeordneten GAK-Filterschicht 58
Bild 37: Probenahmestellen der halbtechnischen Filtersäulen 59
Bild 38: Versuchszeitraum der großtechnischen Anlage auf der KA Rodenkirchen 60
Bild 39: Verfahrensschema der großtechnischen Pilotanlage auf der Kläranlage Köln-Rodenkirchen 61
Bild 40: Abgestufte Spülung des GAK-Filters 67
Bild 41: Standardparameter „im Zulauf der Pilotanlage" KRO und GKW, Screening, HT und GT (Mediane 2012-2018) 72
Bild 42: Spurenstoffe „im Zulauf der Pilotanlage" KRO und GKW, Screening, HT und GT (Mediane 2012-2018) 73
Bild 43: Leseschlüssel für Box-Whisker-Diagramme 74
Bild 44: Standardparameter im Zulauf der halbtechnischen GAK-Filtersäulenanlage KRO 74
Bild 45: Standardparameter im Zulauf der halbtechnischen GAK-Filtersäulenanlage GKW 74
Bild 46: Spurenstoffe im Zulauf der halbtechnischen GAK-Filtersäulenanlage KRO 75
Bild 47: Spurenstoffe im Zulauf halbtechnischen GAK-Filtersäulenanlage GKW 75
Bild 48: Bettausdehnung der GAK in Abhängigkeit der Wasserspülgeschwindigkeit mit Umrechnung auf typische Wassertemperaturen 77
Bild 49: Betthöhe Aquasorb 5000 inkl. Stützschicht 78
Bild 50: Betthöhe Hydraffin AR inkl. Stützschicht 79
Bild 51: AFS im Zu- und Ablauf der halbtechnischen GAK-Filter in KRO 79
Bild 52: Vergleich der fraktionierten organischen Hintergrundmatrix im Ablauf der Kläranlage Köln Rodenkirchen (Probenahmen A1, A4, A5; Kreise) und im Ablauf des GKW Stammheim (Probenahmen B1, B4 und B5; Dreiecke) 81
Bild 53: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration $CSB_{filtriert}$ für den Aquasorb 5000-Filter 83
Bild 54: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration $CSB_{filtriert}$ für den Hydraffin AR-Filter 83
Bild 55: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration DOC für den Aquasorb 5000-Filter 84
Bild 56: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration DOC für den Hydraffin AR-Filter 84
Bild 57: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration SAK_{254} für den Aquasorb 5000-Filter 85
Bild 58: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration SAK_{254} für den Hydraffin AR-Filter 85
Bild 59: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration SAK_{366} für den Aquasorb 5000-Filter 85
Bild 60: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration SAK_{366} für den Hydraffin AR-Filter 85
Bild 61: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Carbamazepin für den Aquasorb 5000-Filter 86
Bild 62: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Carbamazepin für den Hydraffin AR-Filter 86
Bild 63: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Diclofenac für den Aquasorb 5000-Filter 87
Bild 64: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Diclofenac für den Hydraffin AR-Filter 87
Bild 65: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Metoprolol für den Aquasorb 5000-Filter 87
Bild 66: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Metoprolol für den Hydraffin AR-Filter 87
Bild 67: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Naproxen für den Aquasorb 5000-Filter 88

Bild 68: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Naproxen für den Hydraffin AR-Filter 88
Bild 69: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Sotalol für den Aquasorb 5000-Filter 88
Bild 70: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Sotalol für den Hydraffin AR-Filter 88
Bild 71: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Atenolol für den Aquasorb 5000-Filter 89
Bild 72: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Atenolol für den Hydraffin AR-Filter 89
Bild 73: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Methyl-Benzotriazol für den Aquasorb 5000-Filter 89
Bild 74: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Methyl-Benzotriazol für den Hydraffin AR-Filter 89
Bild 75: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration 1H-Benzotriazol für den Aquasorb 5000-Filter 90
Bild 76: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration 1H-Benzotriazol für den Hydraffin AR-Filter 90
Bild 77: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Clarithromycin für den Aquasorb 5000-Filter 90
Bild 78: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Clarithromycin für den Hydraffin AR-Filter 90
Bild 79: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Ibuprofen für den Aquasorb 5000-Filter 91
Bild 80: Auf Filterzulauf normierte Ablauf-konzentration Ibuprofen für den Hydraffin AR-Filter 91
Bild 81: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Sulfamethoxazol für den Aquasorb 5000-Filter 91
Bild 82: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Sulfamethoxazol für den Hydraffin AR-Filter 91
Bild 83: Anzahl der untersuchten Spurenstoffe, die zu < 50 %, 50 – 80 % bzw. > 80 % eliminiert wurden, für die KA Rodenkirchen 92
Bild 84: Anzahl der untersuchten Spurenstoffe, die zu < 50%, 50 – 80 % bzw. > 80 % eliminiert wurden, für das GKW Stammheim 92
Bild 85: Spurenstoffelimination über SAK_{254}-Elimination auf der halbtechnischen Anlage der KA Rodenkirchen mit Aquasorb 5000 (Mittelabgriff) 94
Bild 86: Prognostizierte Betriebsmittelkosten der Aquasorb 500 und Hydraffin AR 96
Bild 87: Standardparameter im Zulauf der Kläranlage Köln Rodenkirchen 98
Bild 88: Spurenstoffe im Zulauf der Kläranlage [ng/l] 98
Bild 89: Spurenstoffelimination in der biologischen Stufe (Mittelwerte) 100
Bild 90: Spurenstoffelimination in der biologischen Stufe in Abhängigkeit der Abwasserzusammensetzung 100
Bild 91: Standardparameter im Zulauf der Versuchsanlage auf der Kläranlage Köln-Rodenkirchen 101
Bild 92: Spurenstoffe im Zulauf der Versuchsanlage auf der Kläranlage Köln-Rodenkirchen 101
Bild 93: Überprüfung der baulichen Ausführung im Tracer-Versuch, CFD Lastfälle NL und HL 103
Bild 94: Ansprechverhalten für Ozon im Abgas bei Begasung im Gleichstrom 104
Bild 95: Mittelwert und Standardabweichung der Ozondosis und des eta SAK_{254} in den verschiedenen Betriebsphasen 107
Bild 96: Korrelation zwischen Produktgasfracht und Durchfluss durch die Ozonanlage bei unterschiedlichen Ozondosen 107
Bild 97: SAK_{254}-Messung im Zu- und Ablauf der Ozonanlage, eta SAK_{254}, Produktgasfracht und Leitfähigkeit im Zeitraum 22.09.2018 bis 06.10.2018 108
Bild 98: links: Korrelation der spezifischen Ozondosis mit dem eta SAK_{254}; rechts: Korrelation der mittleren Spurenstoffelimination (11 Stoffe) mit dem eta SAK_{254} 110
Bild 99: Eta SAK_{254} als 24-h-Mischprobe gemessen im Labor (Abszisse) und Mittelwert der Online-Messungen (Ordinate) 111
Bild 100: Konzentration des filtrierten CSB im Zulauf der Versuchsanlage (Zulauf VA), Ablauf der Ozonanlage (O_3) und Ablauf der biologischen Nachbehandlung (Ablauf bio. NB) 114
Bild 101: Konzentration von DOC im Zulauf der Versuchsanlage (Zulauf VA), Ablauf der Ozonanlage (O_3) und Ablauf der biologischen Nachbehandlung (Ablauf bio. NB) 114

Bild 102: SAK_{254} im Zulauf der Versuchsanlage (Zulauf VA), Ablauf der Ozonanlage (Ablauf O_3) und Ablauf der biologischen Nachbehandlung (Ablauf bio. NB) ... 115
Bild 103: SAK_{366} im Zulauf der Versuchsanlage (Zulauf VA), Ablauf der Ozonanlage (Ablauf O_3) und Ablauf der biologischen Nachbehandlung (Ablauf bio. NB) ... 116
Bild 104: Leitfähigkeit, spezifische Ozondosis, Bromid-Konzentration im Zulauf der Ozonanlage und Bromat-Konzentration im Ablauf der Ozonanlage (gelb gekennzeichnete Bromatwerte wurden mit einer Bestimmungsgrenze < 25 µg/l gemessen) ... 119
Bild 105: links: Bromatkonzentration im Ablauf der Ozonanlage in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis; rechts: Bromatausbeute dargestellt in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis. (Gelb gekennzeichnete Bromatwerte wurden mit einer Bestimmungsgrenze < 25 µg/l gemessen) ... 120
Bild 106: Nitrit, Bromid und Hydrogencarbonat im Ablauf des GKW Köln Stammheim und des Klärwerks Köln Rodenkirchen in Abhängigkeit der Leitfähigkeit ... 121
Bild 107: Konzentration von Carbamazepin im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung ... 123
Bild 108: Konzentration von Diclofenac im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung ... 124
Bild 109: Konzentration von Metoprolol im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung ... 125
Bild 110: Konzentration von Sulfamethoxazol im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung ... 125
Bild 111: Konzentration von Atenolol im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung ... 126
Bild 112: Konzentration von Sotalol im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung ... 127
Bild 113: Konzentration von Clarithromycin im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung ... 127
Bild 114: Konzentration von Ibuprofen im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung ... 128
Bild 115: Konzentration von Naproxen im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung ... 129
Bild 116: Konzentration von Methyl-Benzotriazol im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung ... 129
Bild 117: Konzentration von 1-H-Benzotriazol im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung ... 130
Bild 118: Spurenstoff aufgetragen über die Ozondosis ... 131
Bild 119: Spurenstoffelimination aufgetragen über die spezifische Ozondosis ... 132
Bild 120: Elimination der Spurenstoffe bei unterschiedlichen Einstellungen der volumenproportionalen Steuerung jeweils dargestellt für die Ozonanlage (O_3) und die Ozonungsstufe bestehend aus Ozonanlage und biologischer Nachbehandlung (O_3 + NB) ... 134
Bild 121: Elimination der Spurenstoffe aufgetragen über den eta SAK_{254} zur Ermittlung der Einstellungen für die zweite Versuchreihe ... 134
Bild 122: Spurenstoffelimination aufgetragen über die Ozondosis, erweitertet um die Ergebnisse der Versuchsreihe 2 (Regelung nach eta SAK_{254}) ... 135
Bild 123: Spurenstoffelimination aufgetragen über die spezifische Ozondosis erweitertet um die Ergebnisse der Versuchsreihe 2 (Regelung nach eta SAK_{254}) ... 136

Bild 124: Elimination der Spurenstoffe bei unterschiedlichen Einstellungen der Regelung nach dem eta SAK_{254} ... 138
Bild 125: Anzahl der untersuchten Spurenstoffe, die zu < 50 %, 50 – 80 % bzw. > 80 % eliminiert wurden ... 139
Bild 126: Anzahl der untersuchten Spurenstoffe, die zu < 50 %, 50 – 80 % bzw. > 80 % eliminiert wurden ... 139
Bild 127: Elimination gut eliminierbarer Spurenstoffe aufgetragen über den im Labor gemessenen eta SAK_{254} (Versuchsreihe 1 und 2); links: in der Ozonanlage; rechts: in der Ozonungsstufe ... 140
Bild 128: Elimination mäßig bis gut eliminierbarer Spurenstoffe aufgetragen über den im Labor gemessenen eta SAK (Versuchsreihe 1 und 2); links: in der Ozonanlage; rechts: in der Ozonungsstufe ... 141
Bild 129: Elimination mäßig bis gut eliminierbarer Spurenstoffe aufgetragen über den im Labor gemessenen eta SAK_{254} (Versuchsreihe 1 und 2); links: in der Ozonanlage; rechts: in der Ozonungsstufe ... 141
Bild 130: Fragmentspektrum von Cla-01. ... 143
Bild 131: Anzahl detektierter TP in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis ... 148
Bild 132: Durchgesetzte Bettvolumina und Höhe der Filterschicht ... 150
Bild 133: Kaum Ablagerung im Düsenbodenraum bei Revison im Januar 2020 ... 151
Bild 134: Druckverlauf im GAK-Filter beispielhaft für die KW 25 ... 152
Bild 135: Druckverläufe Filter 1 bis 3 und Online-TS bei Sturm Eberhard inklusive Nachlauf, März 2019 ... 154
Bild 136: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration $CSB_{filtriert}$ für die Aquasorb 5000-Filter ... 156
Bild 137: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration DOC für die Aquasorb 5000-Filter ... 156
Bild 138: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration SAK_{254} für die Aquasorb 5000-Filter ... 157
Bild 139: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration SAK_{366} für die Aquasorb 5000-Filter ... 157
Bild 140: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Carbamazepin für die Aquasorb 5000-Filter ... 159
Bild 141: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Diclofenac für die Aquasorb 5000-Filter ... 159
Bild 142: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Metoprolol für die Aquasorb 5000-Filter ... 159
Bild 143: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Naproxen für die Aquasorb 5000-Filter ... 159
Bild 144: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Sotalol für die Aquasorb 5000-Filter ... 160
Bild 145: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Atenolol für die Aquasorb 5000-Filter ... 160
Bild 146: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Methyl-Benzotriazol für die Aquasorb 5000-Filter ... 161
Bild 147: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration 1H-Benzotriazol für die Aquasorb 5000-Filter ... 161
Bild 148: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Clarithromycin für die Aquasorb 5000-Filter ... 161
Bild 149: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Ibuprofen für die Aquasorb 5000-Filter ... 161
Bild 150: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration Sulfatmethoxazol für die Aquasorb 5000-Filter ... 162
Bild 151: Anzahl der untersuchten Spurenstoffe, die zu < 50 %, 50 – 80 % bzw. > 80 % eliminiert wurden ... 163
Bild 152: Korrelation der Elimination von Spurenstoffen mit der SAK_{254}-Elimination auf der großtechnischen Anlage ... 164
Bild 153: Korrelation der Elimination von Spurenstoffen mit der SAK_{366}-Elimination auf der großtechnischen Anlage ... 164
Bild 154: Druckverlauf im Referenzfilter beispielhaft für die KW 25 ... 166
Bild 155: BIOFOR-Referenzfilter Zulauf- und Ablaufkonzentration CSB_{filtr}, DOC, SAK_{254} und SAK_{366} ... 167

Bild 156: Spurenstoffelimination im Referenzfilter (Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol) ... 168
Bild 157: Spurenstoffelimination im Referenzfilter (Atenolol, Sotalol, Clarithromycin, Ibuprofen) ... 169
Bild 158: Spurenstoffelimination im Referenzfilter (Naproxen, Methyl-Benzotriazol, 1H-Benzotriazol) ... 169
Bild 159: Mittlere Elimination von Spurenstoffen in der Ozonanlage bzw. in der Ozonanlage + biologische Nachbehandlung, eingeteilt nach der spezifischen Ozondosis (0 - 0,2 mgO_3/mgDOC; 0,2 - 0,35 mgO_3/mgDOC; 0,35 - 0,55 mgO_3/mgDOC und 0,55 - 0,66 mgO_3/mgDOC) ... 176
Bild 160: Elimination des CSB_{filtr}, DOC, SAK_{254} und SAK_{366} im GAK-Filter ... 178
Bild 161: Eliminationsverhalten für Spurenstoffe, die bis zum Ende des Versuchszeittraums (nach ca. 41.000 BV) noch mindestens zu ca. 80 % eliminiert wurden ... 179
Bild 162: Eliminationsverhalten für Spurenstoffe, die bis zum Ende des Versuchszeittraums (nach ca. 41.000 BV) noch mindestens zu ca. 50 % eliminiert wurden ... 180
Bild 163: Eliminationsverhalten für Spurenstoffe, die bis zum Ende des Versuchszeittraums (nach ca. 41.000 BV) zu weniger als ca. 50 % eliminiert wurden bzw. desorbierten ... 181
Bild 164: Vergleich der Spurenstoffelimination durch die Ozonung (0,06 – 0,66 mgO_3/mgDOC) und die Aktivkohleadsorption (4.800 – 40.500 BV), dargestellt als Mittelwerte und Standardabweichung ... 184
Bild 165: Aufteilung der Investitionskosten für den Umbau in Rodenkirchen ... 186
Bild 166: Spezifische Betriebskosten (mit Afa) der Aktivkohlefiltration und Ozonung im KRO ... 188
Bild 167: Spezifische Betriebskosten (ohne Afa) der Aktivkohlefiltration und Ozonung im KRO ... 188
Bild 168: Abzurechnende Kosten (ohne Afa) der Aktivkohlefiltration und Ozonung im GKW ... 189
Bild 169: Abzurechnende Kosten (mit Afa) der Aktivkohlefiltration und Ozonung im GKW ... 189
Bild 170: Mittlere Spurenstoffelimination in der biologischen Stufe ... 191
Bild 171: Ammoniumkonzentration und Leitfähigkeit im Zulaufbereich des GKW Stammheim ... 194
Bild 172: Spurenstoffkonzentration im Zulauf AdOx als Funktion der Leitfähigkeitf, Einzelstoffe KomS ... 195
Bild 173: Spurenstoffkonzentration im Zulauf AdOx als Funktion der Leitfähigkeit, Stoffgemisch ... 195
Bild 174: Behandelte Anteile Wassermengen und LF-Fracht in Rodenkirchen, Betriebsphasen Ozonung 2018 ... 196
Bild 175: Behandelbare Anteile Wassermenge und LF-Fracht in Stammheim 2018 ... 196
Bild 176: Spurenstoffelimination in der Ozonungsstufe (Ozonung + biologische Nachbehandlung; Varianten der Stoffauswahl) ... 197
Bild 177: spezifische Ozondosis unter Berücksichtigung aller Spurenstoffe ... 198
Bild 178: spezifische Ozondosis unter Berücksichtigung der KomS NRW Stoffe ... 198
Bild 179: Spurenstoffelimination der GAK (Varianten der Stoffauswahl) ... 199
Bild 180: Standzeit der GAK unter Berücksichtigung aller Spurenstoffe ... 200
Bild 181: Standzeit der GAK unter Berücksichtigung der Leitsubstanzen nach KomS NRW ... 200
Bild 182: Adsorptionsverlauf von sechs parallel betriebenen Filtern auf der KA Köln Rodenkirchen für die Variante 2 für „Alle Spurenstoffe" ... 202
Bild 183: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration AFS für den Aquasorb 5000-Filter ... 251
Bild 184: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration AFS für den Hydraffin AR-Filter ... 251
Bild 185: Auf Filterzulauf normierte Ablauftrübung für den Aquasorb 5000-Filter ... 251
Bild 186: Auf den Filterzulauf normierte Ablauftrübung für den Hydraffin AR-Filter ... 251
Bild 187: Auf Filterzulauf normierter pH-Wert im Ablauf für den Aquasorb 5000-Filter ... 251

Bild 188: Auf den Filterzulauf normierter pH-Wert im Ablauf für den Hydraffin AR-Filter 251
Bild 189: Auf den Filterzulauf normierte elektrische Leitfähigkeit im Ablauf für den Aquasorb 5000-Filter 252
Bild 190: Auf den Filterzulauf normierte elektrische Leitfähigkeit im Ablauf für den Hydraffin AR-Filter 252
Bild 191 und Bild 192 Spüldruck Filter 1 bis 3 für „2018" und „2019", ISV auf der rechten Y-Achse 255
Bild 193: Leitfähigkeit im Zulauf und Durchfluss durch die Ozonanlage über den gesamten Versuchszeitraum 258
Bild 194: Leitfähigkeit, eta SAK_{254} und SAK_{254} im Zu- und Ablauf der Ozonanlage während des gesamten Versuchszeitraumes 259
Bild 195: eta SAK_{254} und Ozondosis während des gesamten Versuchszeitraums 260
Bild 196: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 04. Juni 2018, Sollwert: 3 mgO_3/l 263
Bild 197: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 11. Juni 2018, Sollwert: 3 mgO_3/l 263
Bild 198: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 18. Juni 2018, Sollwert: 5,5 mgO_3/l 264
Bild 199: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 25. Juni 2018, Sollwert: 5,5 mgO_3/l 264
Bild 200: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 09. Juli 2018, Sollwert: 1,5 mgO_3/l 265
Bild 201: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 11. Juli 2018, Sollwert: 1,5 mgO_3/l 265
Bild 202: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 13. August 2018, Sollwert: 1,5 mgO_3/l 266
Bild 203: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 15. August 2018, Sollwert: 1,5 mgO_3/l 266
Bild 204: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 20. August 2018, Sollwert: 7 mgO_3/l 267
Bild 205: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 22. August 2018, Sollwert: 7 mgO_3/l 267
Bild 206: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 27. August 2018, Sollwert: 7 mgO_3/l 268
Bild 207: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 20. August 2018, Sollwert: 5,5 mgO_3/l 268
Bild 208: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 05. September 2018, Sollwert: 3 mgO_3/l 269
Bild 209: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 10. September 2018, Sollwert: 7 mgO_3/l 269
Bild 210: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 12. September 2018, Sollwert: 7 mgO_3/l 270
Bild 211: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 17. September 2018, Sollwert: 30 % eta SAK_{254} 270
Bild 212: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 19. September 2018, Sollwert: 30 % eta SAK_{254} 271
Bild 213: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 26. September 2018, Sollwert: 30 % eta SAK_{254} 271
Bild 214: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 01. Oktober 2018, Sollwert: 30 % eta SAK_{254} 272

Bild 215: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 08. Oktober 2018, Sollwert: 20 % eta SAK_{254} ... 272
Bild 216: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 10. Oktober 2018, Sollwert: 20 % eta SAK_{254} ... 273
Bild 217: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 15. Oktober 2018, Sollwert: 40 % eta SAK_{254} ... 273
Bild 218: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 22. Oktober 2018, Sollwert: 40 % eta SAK_{254} ... 274
Bild 219: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 24. Oktober 2018, Sollwert: 40 % eta SAK_{254} ... 274
Bild 220: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 29. Oktober 2018, Sollwert: 30 % eta SAK_{254} ... 275
Bild 221: Betriebsdaten der Ozonanlage (15-Minuten-Werte) am 05. November 2018, Sollwert: 30 % eta SAK_{254} ... 275
Bild 222: Konzentration von AFS im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung,, ebenfalls dargestellt sind die spezifische Ozondosis und de Leitfähigkeit ... 276
Bild 223: Trübung im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung,, ebenfalls dargestellt sind die spezifische Ozondosis und de Leitfähigkeit ... 276
Bild 224: Konzentration von TNb im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung,, ebenfalls dargestellt sind die spezifische Ozondosis und de Leitfähigkeit ... 276
Bild 225: Konzentration von Pges im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung,, ebenfalls dargestellt sind die spezifische Ozondosis und de Leitfähigkeit ... 277
Bild 226: pH-Wert im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung,, ebenfalls dargestellt sind die spezifische Ozondosis und de Leitfähigkeit ... 277
Bild 227: elektrische Leitfhigkeit im Zulauf der Versuchsanlage, Ablauf der Ozonanlage und Ablauf der biologischen Nachbehandlung,, ebenfalls dargestellt sind die spezifische Ozondosis und de Leitfähigkeit ... 277
Bild 228: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration AFS ... 278
Bild 229: Auf Filterzulauf normierte Trübung im Ablauf ... 278
Bild 230: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration TN_b ... 278
Bild 231: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentration P_{ges} ... 278
Bild 232: Auf Filterzulauf normierter pH-Wert im Ablauf ... 278
Bild 233: Auf Filterzulauf normierte elektrische Leitfähigkeit im Ablauf ... 278
Bild 234: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentrationen für CSBgesamt, TOC, AFS und Trübung ... 279
Bild 235: Auf Filterzulauf normierte Ablaufkonzentrationen für TN_b, P_{gesamt}, Leitfähigkeit und pH-Wert ... 279
Bild 236: Elimination gut eliminierbarer Spurenstoffe aufgetragen über die Ozondosis ... 280
Bild 237: Elimination mäßig bis gut eliminierbarer Spurenstoffe aufgetragen über die Ozondosis ... 280
Bild 238: Elimination mäßig bis gut eliminierbarer Spurenstoffe aufgetragen über die Ozondosis ... 280
Bild 239: Elimination gut eliminierbarer Spurenstoffe aufgetragen über die spezifische Ozondosis ... 281

Bild 240: Elimination mäßig bis gut eliminierbarer Spurenstoffe aufgetragen über die spezifische Ozondosis 281
Bild 241: Elimination mäßig bis gut eliminierbarer Spurenstoffe aufgetragen über die spezifische Ozondosis 281
Bild 242: Elimination gut eliminierbarer Spurenstoffe aufgetragen über die Ozondosis erweitertet um die Ergebnisse der Versuchsreihe 2 (Regelung nach eta SAK_{254}) 282
Bild 243: Elimination mäßig bis gut eliminierbarer Spurenstoffe aufgetragen über die Ozondosis erweitertet um die Ergebnisse der Versuchsreihe 2 (Regelung nach eta SAK_{254}) 282
Bild 244: Elimination mäßig bis gut eliminierbarer Spurenstoffe aufgetragen über die Ozondosis erweitertet um die Ergebnisse der Versuchsreihe 2 (Regelung nach eta SAK_{254}) 282
Bild 245: Elimination gut eliminierbarer Spurenstoffe aufgetragen über die spezifische Ozondosis erweitertet um die Ergebnisse der Versuchsreihe 2 (Regelung nach eta SAK_{254}) 283
Bild 246: Elimination mäßig bis gut eliminierbarer Spurenstoffe aufgetragen über die spezifische Ozondosis erweitertet um die Ergebnisse der Versuchsreihe 2 (Regelung nach eta SAK_{254}) 283
Bild 247: Elimination mäßig bis gut eliminierbarer Spurenstoffe aufgetragen über die spezifische Ozondosis erweitertet um die Ergebnisse der Versuchsreihe 2 (Regelung nach eta SAK_{254}) 283