

Abschlussbericht

AdOx Köln

Umrüstung der Kölner BIOFOR- Flockungsfilter auf Spurenstoff- elimination – Phase 1



gerichtet an das:

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



AZ: 54.2-3.3-1889-Wt

Abschlussbericht

zum Forschungsvorhaben:




„AdOx Köln – Umrüstung der Kölner BIOFOR-Flockungsfilter auf Spurenstoffelimination – Phase 1“

AZ.: 54.2-3.3-1889-Wt

gerichtet an das

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



	 Stadtentwässerungs- betriebe Köln, AöR	 RWTH AACHEN UNIVERSITY ISA	 Hydro Ingenieure
Unternehmen:	Stadtentwässerungs- betriebe Köln, AöR (kurz: StEB)	Institut für Siedlungswasser- wirtschaft der RWTH Aachen (kurz: ISA)	Hydro-Ingenieure Planungs- gesellschaft für Siedlungs- wasserwirtschaft mbH (kurz: Hydros)
Name:	Dipl.-Ing. Otto Schaaf	Univ.-Prof. Dr.-Ing. Johannes Pinnekamp	Dipl.-Ing. Klaus Alt
Autorenteam:			
StEB: Dipl.-Ing. Burkhard Baur, Dipl.-Ing. Manuel Hartenberger, Dr. rer. nat. Andrea Poppe, Dipl.-Ing. (FH) Chemie Anja Bomba			
ISA: Dipl.-Ing. Frank Benstöm, Dipl.-Ing. Christopher Keyzers, Dr. Agr. Dipl. Chem. Volker Linnemann; Dr. rer. nat. Jana Bressling			
Hydros: Dr.-Ing. Christian Mauer, Dipl.-Ing. Hauke Niehoff			

Köln, im November 2015

gez. Otto Schaaf
(StEB, Vorstand)

Zitierung:

BENSTÖM, F.; KEYSERS, C.; LINNEMANN, V.; BRESSLING, J.; PINNEKAMP, J.; NIEHOFF, H.; MAUER, C.; ARMBRUSTER, M.; DITTMANN, R.; ROTZSCHE, I.; HARTENBERGER, M.; BAUER, B.; POPPE, A.; BOMBA, A. (2013): Umrüstung der Kölner BIOFOR-Flockungsfilter auf Spurenstoffelimination (AdOx Köln) – Abschlussbericht Phase 1, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV)

Inhaltsverzeichnis

1	PROJEKTÜBERSICHT	6
1.1	Veranlassung	6
1.2	Verfahrensvorauswahl	7
1.3	Projektziele und Projekteinteilung in Phase 1 und 2	7
2	KURZBESCHREIBUNG DER BETRACHTETEN KLÄRANLAGEN	9
2.1	Großklärwerk Köln-Stammheim	9
2.2	Außenklärwerk Köln-Rodenkirchen	10
3	GRUNDLAGEN DER VERFAHREN	12
3.1	Grundlagen der Aktivkohlefiltration	12
3.2	Grundlagen der Ozonung	15
4	WISSENSCHAFTLICHE UNTERSUCHUNGEN	18
4.1	Material und Methoden	18
4.1.1	Analytische Methoden zur Bestimmung von Standardparametern	18
4.1.2	Analytische Methoden zur Bestimmung von Spurenstoffen	19
4.1.2.1	Pharmaka	20
4.1.2.2	Röntgenkontrastmittel	21
4.1.2.3	Benzotriazole	21
4.1.2.4	Endokrine Stoffe (ISA)	22
4.1.2.5	Pflanzenschutzmittel	23
4.1.2.6	Phosphorflammschutzmittel (TCPP)	23
4.1.2.7	Tributylzinn-Kation	24
4.1.2.8	Weichmacher (Phthalate /DEHP)	24
4.1.3	Auswahl der granulierten Aktivkohlen (GAK)	25
4.1.4	Versuchsdurchführung: Spurenstoff-Screening	27
4.1.5	Versuchsdurchführung: Ozonzehrungstests	30
4.1.6	Versuchsdurchführung: Kleinsäulenschnellfiltertests (RSSCT)	31
4.1.7	Versuchsdurchführung: Halbtechnische Filtersäulenversuche	34
4.1.8	Versuchsdurchführung: CFD-Simulation	36
4.2	Ergebnisse und Diskussion	36
4.2.1	Ergebnisse des Spurenstoff-Screenings	36
4.2.2	Ergebnisse der Ozonzehrungstests	51
4.2.3	Ergebnisse der Kleinsäulenschnellfiltertests (RSSCT)	63
4.2.4	Ergebnisse der halbtechnischen Filtersäulenversuche	73
4.2.5	Ergebnisse der CFD-Simulation	74
5	PLANUNGSKONZEPT FÜR GROSSTECHNISCHEN VERSUCH	75
5.1	Allgemeines	75
5.2	Zu behandelnder Teilstrom	75

5.3	Rechenanlage	76
5.3.1	Allgemeines	76
5.3.2	Maßnahmen Bautechnik und technische Ausrüstung	77
5.3.3	Verfahrens- und Funktionsbeschreibung	78
5.4	Aktivkohlefiltration	79
5.4.1	Allgemeines	79
5.4.2	Klärtechnische Bemessung	79
5.4.3	Bauliche Ausrüstung	81
5.4.4	Technische Ausrüstung	82
5.4.5	Verfahrens- und Funktionsbeschreibung	82
5.5	Planung der großtechnischen Pilotanlage: Ozonung	83
5.5.1	Allgemeines	83
5.5.2	Klärtechnische Bemessung	83
5.5.3	Bauliche Ausrüstung	85
5.5.4	Technische Ausrüstung	86
5.5.5	Verfahrens- und Funktionsbeschreibung	91
5.6	Planung der großtechnischen Pilotanlage: Biologische Nachbehandlung des ozonierten Wassers	91
5.6.1	Allgemeines	91
5.6.2	Klärtechnische Bemessung	92
5.6.3	Bauliche Ausrüstung	92
5.6.4	Technische Ausrüstung	92
5.6.5	Verfahrens- und Funktionsbeschreibung	93
5.7	Planung der großtechnischen Pilotanlage: Referenzfilter	93
5.7.1	Allgemeines	93
5.7.2	Klärtechnische Bemessung	93
5.7.3	Bauliche Ausrüstung	94
5.7.4	Technische Ausrüstung	94
5.7.5	Verfahrens- und Funktionsbeschreibung	95
5.8	Übertragung der Ergebnisse aus Rodenkirchen auf das GWK Stammheim	95
5.8.1	Zu behandelnde Wassermengen	95
5.8.2	Ozonung	96
5.8.3	GAK-Filtration	97
5.8.4	Biologische Nachbehandlung des ozonierten Abwassers	98
6	KOSTEN FÜR GROSSTECHNISCHEN VERSUCH	99
7	VARIANTENVERGLEICH ZWISCHEN GAK-FILTRATION UND OZONUNG	100
8	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	104
8.1	Zusammenfassung der Phase 1 des Forschungsvorhabens	104
8.2	Ausblick und Empfehlung für Phase 2 des Forschungsvorhabens	108
9	VERZEICHNISSE	109

9.1	Verzeichnis der Autoren	109
9.2	Verzeichnis der Abkürzungen	110
9.3	Verzeichnis der Tabellen	113
9.4	Verzeichnis der Bilder	114
9.5	Verzeichnis der Literatur	117
10	ANHANG	121
10.1	Analyseergebnisse der dritten Versuchsreihe der Batch-Versuche zur Ozonzehrung	121
10.2	Vergleich Filtergeschwindigkeiten und Kontaktzeiten bei GAK Filtern	122
10.3	Durchbruchskurve Spektraler Absorptionskoeffizient (SAK) bei 254 nm aus RSSCT, KRO	123
10.4	Durchbruchskurve Spektraler Absorptionskoeffizient (SAK) bei 254 nm aus RSSCT, GWK	124
10.5	Datentabelle Screening 1 (08.08.12 bis 19.08.12), Standardparameter	125
10.6	Datentabelle Screening 1 (08.08.12 bis 19.08.12), Spurenstoffe	126
10.7	Datentabelle Screening 2 (13.11.12 bis 19.11.12), Standardparameter	127
10.8	Datentabelle Screening 2 (13.11.12 bis 19.11.12), Spurenstoffe	128
10.9	Ergebnisse CFD-Simulationen	129
10.10	Ergebnisse zusätzliche CFD-Simulationen	130

1 PROJEKTÜBERSICHT

1.1 Veranlassung

Die Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR, (StEB) 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 weiteren 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, 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 (MKULNV) 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 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 Verfahrensvorauswahl

Dem Projekt „AdOx Köln“ ist eine Machbarkeitsstudie vorausgegangen, in welcher vom Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der RWTH Aachen aussichtsreiche Behandlungsverfahren unter den Randbedingungen des GWK Köln-Stammheim betrachtet wurden. Bei der Bewertung von insgesamt sieben verschiedenen Umsetzungsoptionen zur Spurenstoffelimination haben sich die folgenden zwei nachgeschalteten Verfahren als besonders vielversprechend und gleichberechtigt verfolgenswert herauskristallisiert:

- (1) **Adsorption (Ad)** an granulierter Aktivkohle (GAK) in einem aufwärts durchströmten Filter
- (2) **Oxidation (Ox)** mittels Ozonung mit anschließender biologischer Nachbehandlung

Diese beiden Verfahren waren namensgebend für das Projekt „AdOx Köln“ und bildeten die Grundlage für die weitere Planung des Forschungsvorhabens.

Die Varianten, bei denen eine Umkehr der Fließrichtung in den BIOFOR-Flockungsfiltern vorgenommen werden müsste, oder Verfahren mit Pulveraktivkohleeinsatz sowie Optionen mit Rückführung behandelten Abwassers in die biologische Stufe, wurden verworfen. Der Abschlussbericht zur Machbarkeitsstudie wurde den StEB im Oktober 2012 vorgelegt unter dem Titel „Integration von Verfahren zur Spurenstoffelimination auf dem Großklärwerk Stammheim“.

1.3 Projektziele und Projekteinteilung in Phase 1 und 2

Mit dem vom Umweltministerium NRW geförderten Projekt „AdOx Köln“ verfolgen die StEB die Entwicklung einer optimalen verfahrenstechnischen Lösung für das GWK 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 GWK 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.

Die Ergebnisse werden dann auf die Großanlage des Großklärwerks Köln-Stammheim mit 48 Filterflügeln unter Berücksichtigung verschiedener technischer und betrieblicher Fragestellungen entsprechend hochskaliert und übertragen, wobei die Ermittlung fundierter Investitions- und Betriebskosten im Vordergrund steht. Denn für beide Verfahrensansätze ergeben sich jeweils spezifische offene Fragen hinsichtlich einer großtechnischen Umsetzung, die es aufgrund der Komplexität und Größe der Anlage zu berücksichtigen gilt. Bislang wurden nur in kleineren Filtrationsanlagen oder einzelnen Filtern verschiedene Verfahren großtechnisch erprobt. Insbesondere sollen daher Energie- und Ressourceneinsatz und alle kostenrelevanten betrieblichen Aspekte wie Standzeiten des Filtermaterials, Spülzyklen, Materialschwund, Materialwechsel, Materialreaktivierung, Sauerstoffbedarf, Ozonerzeugung, Ozonintrag usw. betrachtet werden.

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 eine Übertragung der Ergebnisse auf die anderen mit BIOFOR-Filtern ausgerüsteten Klärwerke der StEB Köln erzielt werden soll. Dabei steht das GWK Köln-Stammheim im Fokus der planerischen Betrachtungen.

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

Tabelle 1: Übersicht zu den Maßnahmen innerhalb der Projekteinteilung AdOx Köln

Projektphase 1		Projektphase 2	
1	Spurenstoff-Screening (Messkampagne 1) im GWK Stammheim und im AKW Rodenkirchen zur Spurenstoff-Bestandsaufnahme im Abwasser.	1	Fortführung halbtechnischer Versuche im AKW Rodenkirchen zur Erprobung zweier favorisierter Aktivkohlen.
2	Spurenstoff-Screening (Messkampagne 2) im GWK Stammheim und im AKW Rodenkirchen zur Spurenstoff-Bestandsaufnahme im Abwasser.	2	Durchführung halbtechnischer Versuche im GWK Stammheim zur Erprobung zweier favorisierter Aktivkohlen.
3	Laborversuche zur Ozonzehung zur Bestimmung der erforderlichen Ozondosis.	3	Ausschreibung und Vergabe für Großtechnik als ersten Schritt vor den Baumaßnahmen.
4	Laborversuche an Kleinsäulenschnellfiltrertest (RSSCT) als Grundlage zur Aktivkohleauswahl.	4	Bau der großtechnischen Versuchsanlage im AKW Rodenkirchen.
5	Start halbtechnischer Versuche im AKW Rodenkirchen zur Erprobung der Verfahrenstechnik Aktivkohle.	5	Großtechnische Versuchsdurchführung im AKW Rodenkirchen.
6	CFD-Simulation für Ozonreaktorauslegung zur Bestimmung Strömungsverhalten und Kinetik.	6	Adsorptionsanalyse zur Bestimmung der Abwassermatrix.
7	Variantenvergleich GAK-Filtration und Ozonung als vorläufigen, ergebnisoffenen Kostenvergleich.	7	Suspected Target Screening zur Detektion erwarteter Transformationsprodukte.
8	Planung der großtechnischen Versuchsanlage im AKW Rodenkirchen.	8	CFD-Simulationen zur Modellvalidierung und Optimierung für GWK Stammheim.
9	Erstellung des bepreisten Leistungsverzeichnisses als Grundlage für die spätere Ausschreibung.	9	Planung zur Umrüstung der BIOFOR-Filteranlage im GWK Stammheim.
10	Erstellung des Abschlussberichts für Phase 1	10	Erstellung des Abschlussberichts für Phase 2

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 1 liefert einen Überblick über die Ausmaße des Großklärwerks.



Bild 1: 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 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 GW Stammheim über eine Filteranlage nach dem BIOFOR-Verfahren, welche zurzeit jedoch nicht betrieben wird. Der Filter besteht aus 48 Filterzellen mit einer Gesamtfilterfläche von 3.500 m². Innerhalb der Filterstufe können eine weitere Elimination des CSB, eine Nachnitritifikation und gegebenenfalls eine Nachfällung des Phosphors erfolgen. Das gereinigte Abwasser wird in den Rhein als Vorfluter 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 2 stellt eine Luftbildaufnahme der Anlage dar.



Bild 2: Luftbildaufnahme des Außenklärwerks Köln-Rodenkirchen (Foto von Herrn Hubert Harst)

Die Abwasserreinigung ist auf einen maximalen Mischwasserzufluss in Höhe von 587 l/s sowie einen Trockenwetterzufluss 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. Im Zuge der Filtration erfolgen eine Restnitrifizierung, Feststoffrückhalt, eine Oxidation des Rest-CSB sowie eine Phosphorfällung durch die Zugabe von Eisen(III)-chloridsulfat. Das gereinigte Abwasser wird in den Rhein als Vorfluter geleitet.

Um eine genauere Vorstellung zur räumlichen Abgrenzung des Projekts AdOx Köln zu vermitteln, wird in Bild 3 der betroffene Anlagenbereich (BIOFOR-Flockungsfilteranlage) farblich herausgestellt.

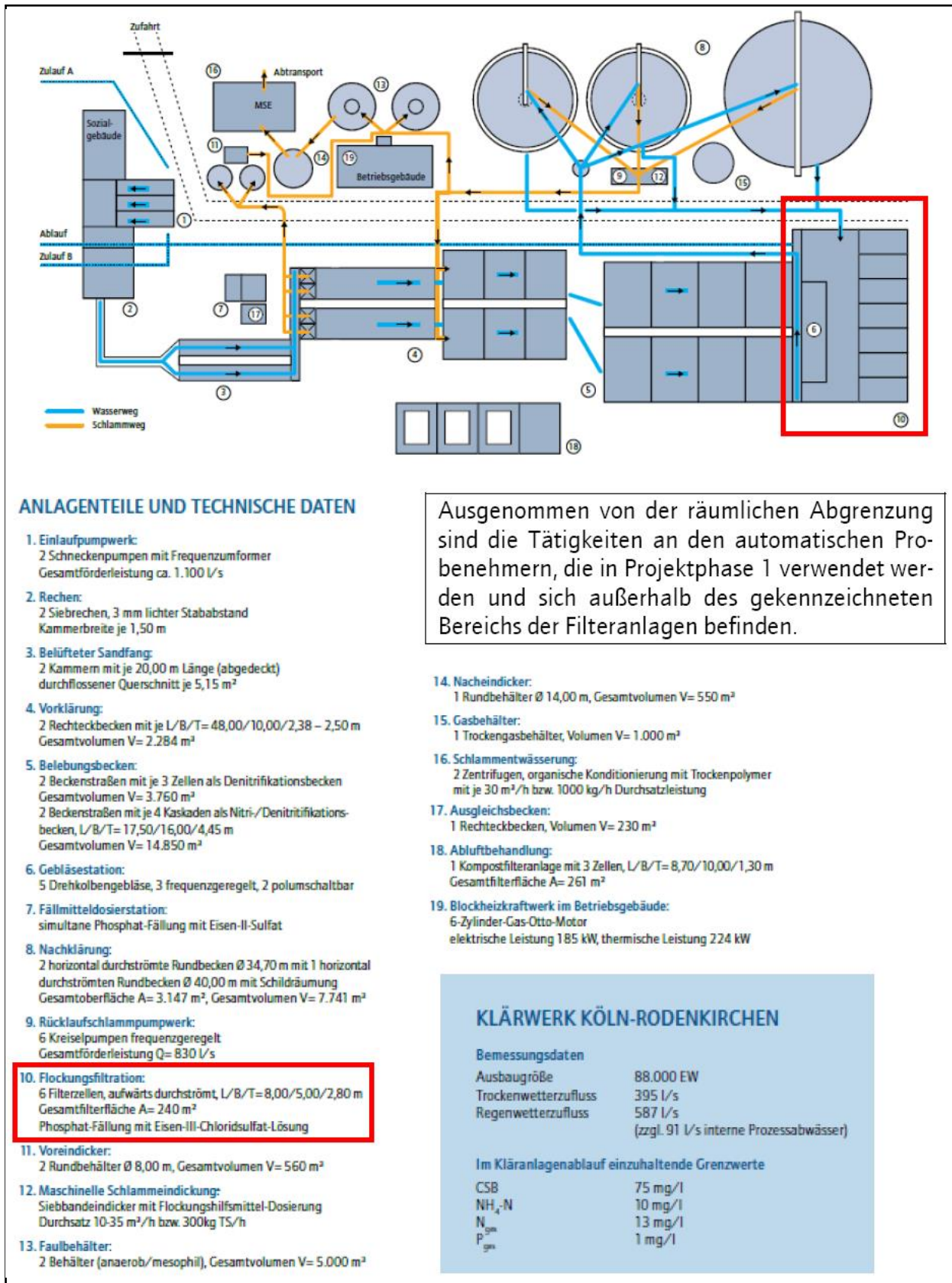


Bild 3: Räumliche Abgrenzung des Projekts AdOx Köln am Standort Klärwerk Rodenkirchen

3 GRUNDLAGEN DER VERFAHREN

3.1 Grundlagen der Aktivkohlefiltration

Bei Aktivkohle handelt es sich um ein starkes, hochporöses Adsorptionsmittel auf Kohlenstoffbasis, das durch Aktivierung von verkoktem Ausgangsmaterial entsteht. Als Ausgangsmaterial eignet sich zunächst jedes stark kohlenstoffhaltige Material. Zumeist wird die Auswahl der zur Verfügung stehenden Materialien jedoch durch deren kostengünstige und verlässliche Verfügbarkeit auf dem Markt und deren spätere Eigenschaften als Aktivkohle bestimmt. Häufig verwendete Ausgangsmaterialien sind Stein- und Braunkohle, Kokosnussschalen, Holz und Torf. Die Ausgangsmaterialien müssen zunächst einen Verkokungsschritt durchlaufen, der die flüchtigen Bestandteile austreibt und den prozentualen Kohlenstoffgehalt erhöht. Die Verkokung erfolgt entweder durch Zugabe oxidierend wirkender Chemikalien oder durch Erhitzen unter Sauerstoffausschluss.

Das verkokte Material wird anschließend aktiviert. Durch die Aktivierung soll eine Vielzahl von Poren möglichst definierter Größe im bislang nur gering porösen Material entstehen. Dies wird durch Zugabe von Chemikalien oder – in den meisten Fällen – durch thermische Aktivierung erreicht. Bei der thermischen Aktivierung wird die Kohle auf ca. 800 °C erhitzt und einem oxidierend wirkenden Aktivierungsgas (in der Regel Wasserdampf) ausgesetzt (KIENLE und BÄDER, 1980). Durch Verwendung eines bestimmten Ausgangsmaterials und durch Einstellung definierter Aktivierungsbedingungen (Zeit, Temperatur, Aktivierungsgasmenge etc.) erhält man hochporöse Aktivkohle definierter Qualität.

Unter dem Begriff Adsorption wird die Anreicherung von gasförmigen oder in Flüssigkeiten gelösten Stoffen an der Oberfläche von Festkörpern bezeichnet. Die Adsorption ist in erster Linie ein physikalischer Vorgang, d.h. die angelagerten Stoffe gehen keine echte chemische Bindung mit dem Festkörper ein. Der adsorbierende Feststoff wird als Adsorptionsmittel oder Adsorbens, und die zu adsorbierende Komponente in der Flüssig- oder Gasphase als Adsorptiv bezeichnet (IUPAC, 1971). In Bild 4 werden die Begriffe der Adsorption veranschaulicht.

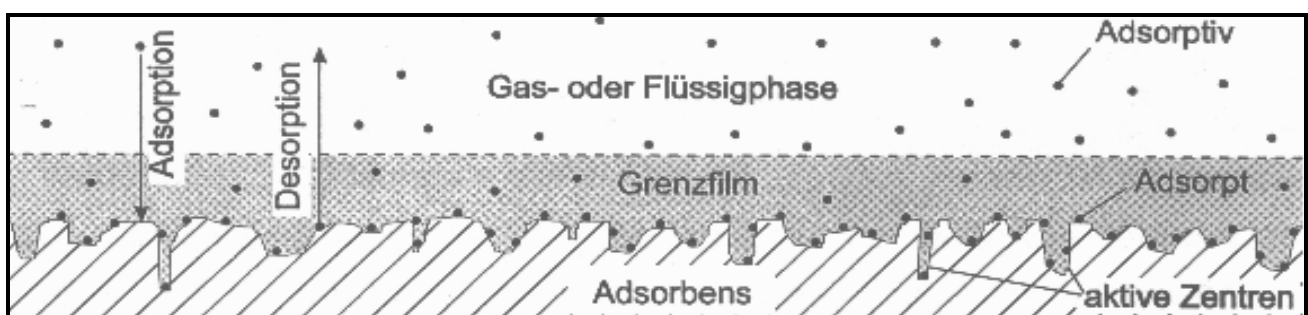


Bild 4: Begriffsdefinitionen an der Aktivkohleoberfläche (KIENLE und BÄDER, 1980)

Der Adsorptionsvorgang verläuft in vier Phasen: Die erste Phase besteht im turbulenten Transport des Adsorptivs in der freien Lösung durch Advektion und Konvektion. In der zweiten Phase geschieht der Transport durch den laminaren Grenzfilm des Korns in die Makro-, Meso- und Mikroporen durch Filmdiffusion. Der Vorgang des Transportes in der Lösung kann durch Gewährleistung einer hohen Turbulenz stark beschleunigt werden, gleichzeitig wird die Dicke des laminaren Grenzfilmes kleiner, womit sich die Diffusionszeit verkürzt. Der weitere Transport innerhalb des Kohlekorns geschieht durch Oberflächen- und Porendiffusion. Die letzte

Phase beschreibt die Anlagerung des Adsorptivs auf der freien Oberfläche, die eigentliche Adsorption. Im Laufe der Kontaktzeit stellt sich zwischen dem in Lösung befindlichen Adsorptiv und den bereits angelagerten Feststoffen ein Gleichgewicht ein. Dieser Zustand wird als Adsorptionsgleichgewicht bezeichnet (BRENDDEL, 1997).

Im Bereich der Trinkwasseraufbereitung wird Aktivkohle seit fast 100 Jahren eingesetzt. Früher diente die Aktivkohle in den Wasserwerken vorwiegend zur Entfernung von Stoffen, die die Färbung oder den Geschmack des Trinkwassers negativ beeinflusst hätten. Seit einigen Jahren gewinnt sie jedoch mehr und mehr an Bedeutung zur Entfernung von organischen Mikroschadstoffen (HOBBY, 2004). Im Bereich der Abwasserbehandlung kommen aktivkohlebasierte Verfahren derzeit überwiegend zur Behandlung industriellen Abwassers zum Einsatz. Für den Fall, dass gesetzliche Vorgaben die Elimination von Spurenstoffen auch für die kommunale Abwasserbehandlung vorschreiben, können adaptierte Aktivkohleverfahren auch in diesem Bereich zur Anwendung kommen.

Verfahrenstechnisch wird zwischen dem Einsatz pulverisierter Aktivkohle (PAK) und granulierter Aktivkohle (GAK) unterschieden. PAK wird in den zu behandelnden Abwasserstrom dosiert, gleichmäßig verteilt und nach erfolgter Adsorption mittels Phasenseparation aus der wässrigen Phase entfernt. Die GAK hingegen wird als adsorptiv wirkendes Filtermaterial in Filterbecken oder -kesseln eingesetzt. Nach Beladung der GAK mit den Schadstoffen wird diese ausgebaut und in der Regel thermisch reaktiviert, um anschließend wieder als Filtermaterial eingesetzt zu werden.

Für die Bemessung von GAK-Filtern sind insbesondere drei Kriterien von entscheidender Bedeutung:

- EBCT (Empty Bed Contact Time = Leerrohrkontaktzeit) [min]
- BV (Bed Volumes = durchgesetzte Bettvolumina) [$\text{m}^3_{\text{Abwasser}}/\text{m}^3_{\text{GAK}}$]
- Korngröße der GAK und verwendetes Produkt

Die EBCT bezeichnet die Zeit, die sich ein Wasserteilchen rein rechnerisch in der durchströmten Filterkammer (ohne Schüttung) befindet. Sie lässt sich in diesem Fall aus der Beschickungswassermenge und dem Volumen der Filterkammer ermitteln. Prinzipiell ist eine möglichst hohe EBCT und damit hohe Kontaktzeit anzustreben, um eine gute Adsorption zu ermöglichen. Die für das Reinigungsziel und die spezifische Abwassermatrix optimale EBCT sollte mittels Vorversuchen ermittelt werden. In Trinkwasserwerken liegt diese im Bereich von 20 min. Für das biologisch gereinigte Abwasser der Halbtechnischen Kläranlage (HtK) Neuss ermittelte NOWOTNY (2008) eine optimale EBCT von 0,4 h, da sich bei längerer EBCT keine signifikante Zunahme der Adsorptionsleistung der betrachteten Spurenstoffe Carbamazepin, Iopromid, Phenazon und TBEP (Tris(2-butoxyethyl)-phosphat) zeigte.

Die Korngröße der GAK ist aus zwei Gründen für die Bemessung von GAK-Filtern von Bedeutung. Einerseits ist GAK mit geringer Korngröße in Hinblick auf die zu erwartende Adsorptionsleistung unter vorgegebenen Prozessrandbedingungen besser als eine grobkörnige, da sie eine potentiell schnellere Reaktionskinetik aufweist. Damit ist eine geringere EBCT erforderlich, um die gleiche Elimination zu erhalten. Andererseits werden in einem GAK-Filter auch partikuläre Stoffe aus dem Abwasser abgeschieden, die im Filterbett zur hydraulischen Verblockung führen können. Eine feinere GAK-Körnung bewirkt prinzipiell eine schnellere Verblockung als eine gröbere. Beide Kriterien – optimale Adsorption und Feststoffelimination – müssen bei der Bemessung gegeneinander abgewogen werden. Das verwendete GAK-Produkt ist ebenfalls von großer

Bedeutung und sollte durch Adsorptionsversuche im Labormaßstab mit der örtlich vorliegenden Abwassermatrix und nach den Erfahrungen des Lieferanten und/oder bereits bestehenden Projekterfahrungen ausgewählt werden.

Die Bettvolumina BV (Einheit [$\text{m}^3_{\text{Wasser}}/\text{m}^3_{\text{GAK}}$]) bezeichnen das Wasservolumen, das pro GAK-Volumen im Filter durchgesetzt wurde. In der Regel werden sogenannte Durchbruchkurven für die GAK-Filterbemessung herangezogen. Dazu trägt man die auf den Zulauf normierten Ablaufkonzentrationen (c/c_0) gegen die BV auf. Solche sogenannten Durchbruchkurven sind in Bild 5 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass sich für unterschiedliche zu entfernende Substanzen in Abhängigkeit ihrer Eigenschaften verschiedene Durchbruchkurven für das gleiche Aktivkohleprodukt ergeben.

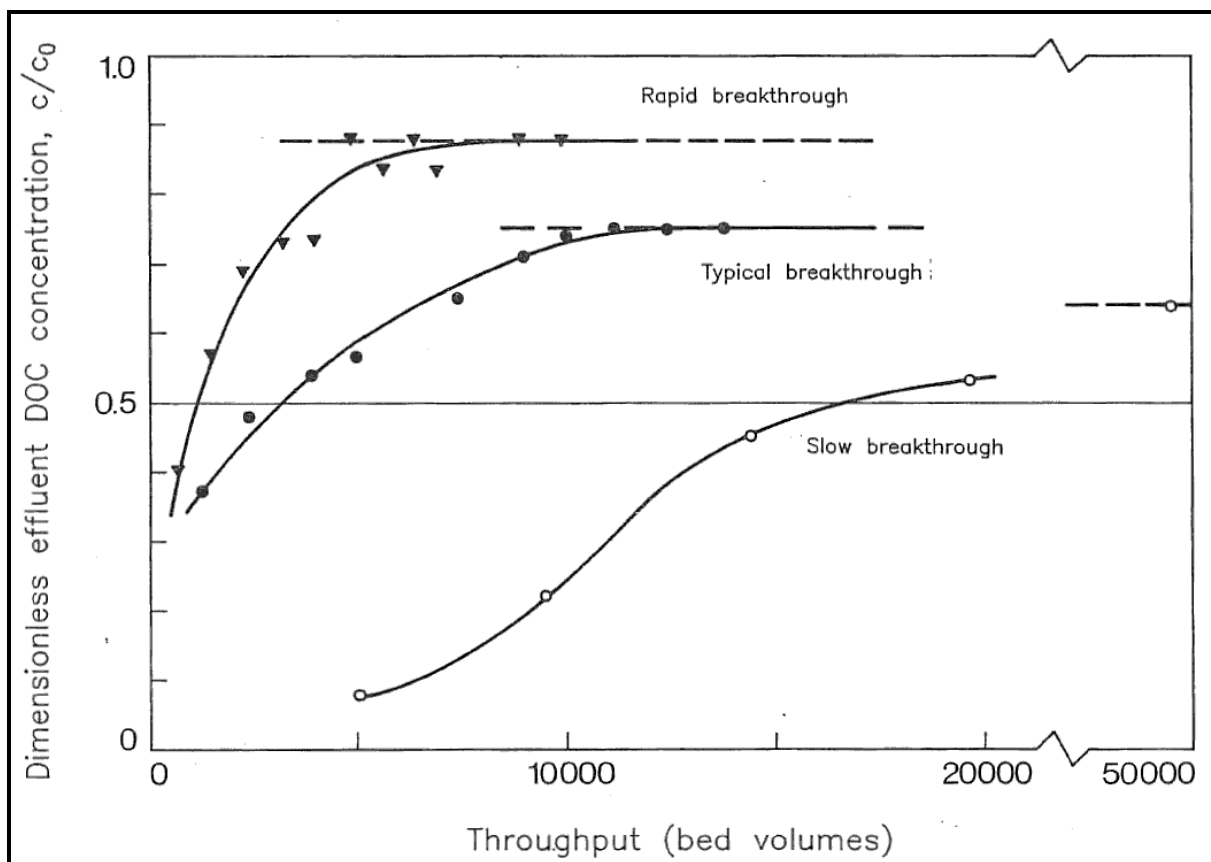


Bild 5: Durchbruchkurven von drei Substanzen mit unterschiedlichem Adsorptionsverhalten (SONTHEIMER et al., 1988)

Für alle drei Kriterien sind aufgrund der Verschiedenheit der Wässer, insbesondere aber aufgrund der im Abwassersektor noch fehlenden (Langzeit-)Erfahrungen, keine mehrfach in der Praxis validierten Bemessungswerte anzugeben.

Die Auswahl der geeigneten GAK unter Verwendung der vorliegenden Abwassermatrix ist entscheidend für eine optimale Spurenstoffadsorption. Oftmals werden zur Auswahl von PAK und GAK Adsorptionsisothermen herangezogen, die mit Hilfe von Becherglasversuchen ermittelt wurden. Dabei bleibt ein kinetischer Einfluss jedoch unberücksichtigt, da die Aktivkohle dazu in der Regel 24 h in Kontakt mit der zu behandelnden Wasserprobe gebracht wird.

Diesen Becherglasversuchen sind Säulenversuche, die die Kinetik berücksichtigen, zur GAK-Auswahl vorzuziehen, wobei mit GAK gefüllte Filtersäulen mit dem zu testenden Wasser beaufschlagt werden und die erzielte (Spurenstoff-)Elimination im Säulenablauf gemessen wird. Normiert man diese Konzentration auf den Filterzulauf und trägt sie gegen die durchgesetzten Bettvolumen auf, erhält man wie oben beschrieben Durchbruchkurven, die für die GAK-Auswahl bewertet werden können.

Ein Säulenversuch, der die reale GAK-Betthöhe des späteren großtechnischen Filters im Maßstab 1:1 abbildet, würde mehrere Monate dauern und für eine vergleichende Untersuchung wären entsprechend viele Säulen im halbtechnischen Maßstab erforderlich. Für eine Auswahl von GAK nimmt man deshalb eine Maßstabsverkleinerung vor, indem man die Betthöhe deutlich reduziert, z. B. von 2,0 m im realen Maßstab auf 0,10 m. Gleichzeitig muss die GAK auf eine kleinere Korngröße aufgemahlen und auf eine definierte, ebenfalls kleinere Körnung abgeseibt werden, um eine Umrechnung auf den realen Maßstab zu ermöglichen. Durch die Maßstabsverkleinerung wird es dann möglich, binnen weniger Tage die entsprechenden Bettvolumina im Filter zu behandeln, ihn damit zu beladen und eine vergleichende Aussage zwischen mehreren untersuchte GAK in Bezug auf deren Eignung für die vorliegende Abwassermatrix zu treffen.

Solche Versuche werden als Kleinsäulenschnellfiltertests (engl. RSSCT = Rapid Small Scale Column Tests) bezeichnet. Die Bemessungsansätze, die auf den Ähnlichkeitsgesetzen beruhen, wurden im Rahmen der Master Arbeit von BERRIGAN (1983) an der Michigan Technological University umfassend beschrieben und von CRITTENDEN et al. (1986) in den Folgejahren weiterentwickelt und an praktischen Beispielen validiert. Aktuellere Anwendungen, insbesondere auf das Themenfeld der Spurenstoffe bezogen (darunter auch Pharmaka), finden sich z. B. in der Dissertation von CORWIN (2010).

3.2 Grundlagen der Ozonung

Ozon (O_3) ist ein starkes Oxidationsmittel, das im Wasser nicht stabil ist und unter Bildung von Hydroxyl-Radikalen ($OH\bullet$) zerfällt. Die Kinetik hängt von der jeweiligen Charakteristik des Wassers ab. Es kommt einerseits zur direkten Reaktion von Ozon mit den Wasserinhaltsstoffen; dieser Vorgang ist sehr selektiv und vor allem bei tiefen pH-Werten sehr langsam ($k = 1 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Andererseits wirken aber auch die während des Ozonzerfalls gebildeten OH-Radikale. Diese Reaktion verläuft sehr unspezifisch und schnell ($k = 10^8 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (GOTTSCHALK, 2000; SCHUMACHER, 2005; VON SONNTAG und VON GUNTEN, 2012).

Organische Wasserinhaltsstoffe reagieren abhängig von ihren Eigenschaften unterschiedlich schnell mit Ozon (direkte Reaktion). Generell reagiert das Ozon vorwiegend mit organischen Verbindungen, die eine hohe Elektronendichte aufweisen (elektrophil). Durch die Reaktion von Ozon mit organischen Abwasserinhaltsstoffen kommt es zur Bildung von Hydroxyl-Radikalen (indirekte Reaktion mit $OH\bullet$). Das Ausmaß der $OH\bullet$ -Bildung und deren Exposition ist von unterschiedlichen Stoffen abhängig. Hohe pH-Werte haben bspw. einen beschleunigenden Einfluss auf die Ozonreaktion, bei der die reaktiven OH-Radikale gebildet werden (SCHUMACHER, 2005).

Anorganische Verbindungen wie Fe^{2+} , Mn^{2+} , S^{2-} und NO_2 werden durch Ozon schnell oxidiert. Die Reaktionskonstanten liegen im Bereich von 10^3 bis $10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Die Reaktion mit NH_3 und NH_4^+ verläuft dagegen sehr langsam (ca. $20 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (HOIGNÉ et al. 1985). Hydrogencarbonat (HCO_3^-) und Carbonat (CO_3^{2-}) stellen Radikalfänger dar und führen dazu, dass der Ozonzerfall verlangsamt und die direkte Reaktion des Ozons mit Wasserinhaltsstoffen gefördert wird. Somit stehen weniger OH-Radikale für eine Reaktion zur Verfügung.

Durch die Anwendung der Ozonung können Spurenstoffe nicht selektiv aus dem Abwasser entfernt werden. Der Eliminationsgrad ist abhängig von den chemischen Eigenschaften der zu transformierenden Substanz und der erreichbaren Ozon- und OH-Radikalexposition, die durch die Charakteristik des Abwassers beeinflusst wird. Die Reaktion eines Stoffes mit Ozon kann mathematisch wie folgt beschrieben werden:

$$\ln\left(\frac{[S_t]}{[S_0]}\right) = -k_{O_3} \cdot \int [O_3] \cdot dt - k_{OH} \cdot \int [OH] \cdot dt$$

Dabei stellt [S] die Konzentration des Stoffes, $\int [O_3] \cdot dt$ die Ozon- und $\int [OH] \cdot dt$ die OH-Radikalexposition dar. k_{O_3} und k_{OH} sind die stoffspezifischen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit Ozon bzw. Hydroxylradikalen. Wissenschaftlich existieren Modelle zur Beschreibung der komplexen Reaktionen während der Oxidation (CHELKOWSKA et al., 1992; GLAZE und KANG 1989a, 1989b; LAPLANCHE et al. 1993; GOTTSCHALK, 1997; NÖHTE, 2009). Eine hinreichende Genauigkeit der Reaktionsvorhersage konnte bisher nur für einfach zusammengesetzte Modellwässer oder durch stark vereinfachende Modellannahmen erbracht werden. Zur Einschätzung der Reaktionsaffinität einer Substanz mit Ozon und/oder OH-Radikalen können die Reaktionskonstanten herangezogen werden.

Zur Charakterisierung des Abwassers ist die Kenntnis der Ozon- und OH-Radikalkonzentration erforderlich. Die Ozonkonzentration kann anhand verschiedener Messmethoden sicher gemessen werden. Die Bestimmung der OH-Radikalkonzentration ist nicht direkt möglich. Zur Ermittlung der Radikalkonzentration wird die Konzentrationsänderung einer zugesetzten Einzelsubstanz, die nur mit OH-Radikalen reagiert, gemessen. Hierzu wird i. d. R. para-Chlorbenzoesäure (pCBA) verwendet, da sie eine vernachlässigbare Reaktion mit Ozon hat und eine bekannte Reaktion zweiter Ordnung mit OH-Radikalen. Der qualitative Konzentrationsverlauf von Ozon und pCBA ist in Bild 6 dargestellt.

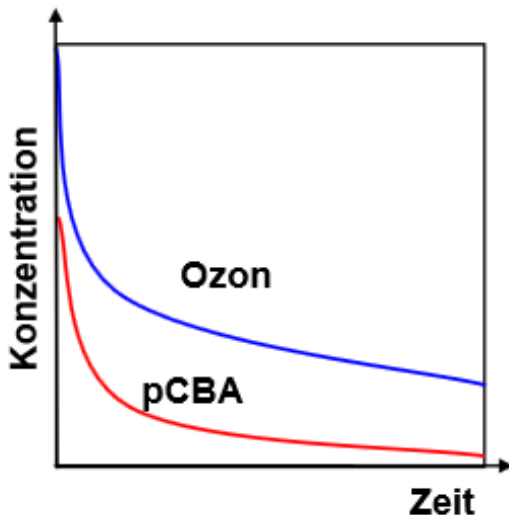


Bild 6: Verlauf der Ozon- und pCBA-Konzentration über der Zeit (SCHUHMACHER, 2006)

Die Affinität organischer Spurenstoffe im Bezug auf die Ozonung kann nicht verallgemeinert werden. In Abhängigkeit der chemisch-physikalischen Eigenschaft des jeweiligen Stoffes erfolgt die Transformation durch O_3 und/oder durch OH-Radikale.

Für eine Auswahl an Spurenstoffen sind in Tabelle 2 die Reaktionskonstanten k_{O_3} und k_{OH} der Reaktion 2. Ordnung sowie die im Rahmen des Forschungsvorhabens „Elimination von Arzneimittelrückständen aus kommunalen Abwasser. Teilprojekt 6“ der Arbeitsgemeinschaft (ARGE) Spurenstoffe NRW erreichbaren Stoffeliminationen aufgeführt.

Tabelle 2: Reaktionskonstanten 2. Ordnung [k_{O_3} und k_{OH}] für verschiedene Spurenstoffe

Spurenstoff	Reaktionskonstante		erreichbare Elimination (ARGE, 2013)		
	$k_{O_3, pH=7}$ [$M^{-1} \cdot s^{-1}$]	$k_{OH, pH=7}$ [$M^{-1} \cdot s^{-1}$]	$Z_{spez.} = 0,3-05$ [g_{O_3}/g_{DOC}]	$Z_{spez.} = 0,6-0,8$ [g_{O_3}/g_{DOC}]	$Z_{spez.} = 1,0-1,2$ [g_{O_3}/g_{DOC}]
Amidotrizoessäure ¹⁾	1	$8,8 \cdot 10^8$	0 %	< 10 %	< 10 %
Atenolol ³⁾	$1,7 \cdot 10^3$	$8,0 \cdot 10^9$	-	-	-
Carbamazepin ²⁾	$3,0 \cdot 10^5$	$8,8 \cdot 10^9$	70%	85%	> 90%
Diazepam ²⁾	0,75	$7,2 \cdot 10^9$	-	-	-
Diclofenac ²⁾	$1,0 \cdot 10^6$	$7,5 \cdot 10^9$	70%	> 95%	> 95%
Ibuprofen ²⁾	9,6	$7,4 \cdot 10^9$	-	-	-
Iopamidol ¹⁾	0,8	$3,4 \cdot 10^9$	0 %	< 10 %	< 10 %
Metoprolol ²⁾	$2,0 \cdot 10^3$	$7,3 \cdot 10^9$	20 %	70 %	90 %
Naproxen ²⁾	$2,0 \cdot 10^5$	$9,6 \cdot 10^9$	-	-	-
Benzotriazol ³⁾	1,9- $2,3 \cdot 10^2$	k. A.			
Sulfamethoxazol ²⁾	$2,5 \cdot 10^6$	$5,5 \cdot 10^9$	50 %	80 %	> 90 %

¹⁾ BAUS et al., 2004
²⁾ HUBER et al., 2003
³⁾ VON SONNTAG und VON GUNTEN, 2012

4 WISSENSCHAFTLICHE UNTERSUCHUNGEN

4.1 Material und Methoden

4.1.1 Analytische Methoden zur 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 $\leq 2\text{L}$ werden per Hand durch Schütteln, größere Probenvolumina mittels eines Homogenisiergeräts homogenisiert werden. 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, der 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, TNb:

Die Analyse von TOC, DOC und TNb 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 Leitfähigkeitsmessgeräts „WTW LF 530“ zum Einsatz kam. Die Trübung wurde nach DIN EN ISO 7027-6.4 über ein Photometer „UV 1800“ der Firma Shimadzu bestimmt.

Bestimmung der Absetzbaren Stoffe (ABS), Abfiltrierbaren Stoffe (AFS):

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

Einen Gesamtüberblick zu den angewandten Methoden der Standardanalytik liefert **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.:**

Tabelle 3: Analytische Methoden zur Bestimmung von Standardparametern

Nr.	Prüfparameter	Einheit	Prüfverfahren	Geräte, Hersteller
1	pH-Wert	n.a.	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 -6.4	Photometer UV-1800 Shimadzu
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} (TNb)	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

4.1.2 Analytische Methoden zur Bestimmung von Spurenstoffen

Für das Screening der Spurenstoffe wurden die Proben bis zur Analyse in Glasflaschen kühl und dunkel bei 4 °C ± 2°C bis zur weiteren Probenvorbereitung gelagert. Für die Bestimmung der verschiedenen Pharmaka, Röntgenkontrastmittel, Benzotriazole, endokrin wirksamen Substanzen und Pestizide wurde nach Anreicherung und Clean-up die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie gekoppelt mit der Massenspektrometrie (HPLC-MSn) angewandt. Die Ionisierung erfolgte je nach Untersuchungsgruppe mit negativer oder positiver APC Ionisierung (Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck). Für die Untersuchung der Industriechemikalien Phosphorflammschutzmittel, Weichmacher, Zinn-Organische Verbindungen wurde die Gaschromatographie gekoppelt mit der Massenspektrometrie verwendet.

4.1.2.1 Pharmaka

Geräte

- Autotrace SPE Workstation, Fa. Thermo Fisher Scientific
- LTQ Orbitrap LC/MS-System, Fa. Thermo Fisher Scientific

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Membranfilter zur Entfernung von Schwebstoffen
- Zugabe von stabilisotopenmarkierten internen Standardsubstanzen
- Anreicherung am Autotracesystem
- Festphasenextraktion mittels Oasis HLB-SPE-Kartuschen 60 mg, Fa. Waters
- Extrakt bei 60 °C im Stickstoffstrom einengen
- Aufnahme mit 0,5 ml Methanol und 0,5 ml Wasser

HPLC-MS Bedingungen

- Eluent A Wasser mit 2 mM Ammoniumacetat und 0,1 % Essigsäure
- Eluent B Methanol mit 2 mM Ammoniumacetat und 0,1 % Essigsäure
- HPLC-Gradient
 - 0 min 80 % A
 - 12 min 10 % A
 - 22 min 10 % A
 - 23 min 80 % A
 - 30 min 80 % A
- Flussrate 0,2 ml/min
- Trennsäule Hypersil Gold aQ 125x2.15 µm
- Injektionsvolumen 10 µL
- Ionisierung ESI positiv und negativ

Tabelle 4: Substanzen und exakte Massen der Analysenmethode Pharmaka

Substanz	Quantifizierungsmasse [M + H] ⁺	Quantifizierungsmasse [M - H] ⁻
	[m/z]	[m/z]
Atenolol	267,1703	
Carbamazepin	237,1022	
Clarithromycin	784,4842	
Diclofenac	296,0231	
Ibuprofen		205,1234
Metoprolol	268,1907	
Naproxen		229,0870
N-Acetyl-Sulfamethoxazol	296,0700	
Sulfamethoxazol	254,0594	
Sotalol	273,1267	

4.1.2.2 Röntgenkontrastmittel

Geräte

- Autotrace SPE Workstation, Fa. Thermo Fisher Scientific
- LTQ Orbitrap LC/MS-System, Fa. Thermo Fisher Scientific

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Membranfilterfilter zur Entfernung von Schwebstoffen
 - Zugabe von stabilisotopenmarkierten internen Standardsubstanzen
 - Anreicherung am Autotracesystem
 - Festphasenextraktion mittels ENV+ SPE Kartuschen 200mg, Fa. Biotage
 - Extrakt bei 60 °C im Stickstoffstrom einengen
 - Aufnahme mit 0,5 ml Methanol und 0,5 ml Wasser
- **HPLC-MS Bedingungen**
 - Eluent A Wasser mit 0,5 % Ameisensäure
 - Eluent B Methanol mit 0,5 % Ameisensäure
 - HPLC-Gradient 0 min 95 % A
3 min 10 % A
20 min 10 % A
21 min 5% A
30 min 5 % A
 - Flussrate 0,2 ml/min
 - Trennsäule Hypersil Gold Phenyl 125x2.15 µm
 - Injektionsvolumen 10 µL
 - Ionisierung ESI positiv

Tabelle 5: Substanzen und exakte Massen der Analysenmethode Röntgenkontrastmittel

Substanz	Quantifizierungsmasse [M + H] ⁺ [m/z]	Quantifizierungsmasse [M - H] ⁻ [m/z]
Iopamidol	777,8622	
Iopromid	791,8770	
Iomeprol	777,8632	

4.1.2.3 Benzotriazole

Anreicherung, chromatographische Trennung und Messmethode analog Pharmaka

Tabelle 6: Substanzen und exakte Massen der Analysenmethode Benzotriazole

Substanz	Quantifizierungsmasse [M + H] ⁺ [m/z]	Quantifizierungsmasse [M - H] ⁻ [m/z]
Methyl-benzotriazol	134,0713	
1-H-Benzotriazol	120,0556	

4.1.2.4 Endokrine Stoffe (ISA)

Geräte

- Autotrace SPE Workstation, Fa. Thermo Fisher Scientific
- LTQ Orbitrap LC/MS-System, Fa. Thermo Fisher Scientific

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Papierfilter zur Entfernung von Schwebstoffen
- Zugabe von internem Standard (Bisphenol A-d14)
- Anreicherung am Autotracesystem
- Festphasenextraktion mittels C18-SPE-Kartuschen 1000 mg, Baker
- Extrakt bei 60 °C im Stickstoffstrom einengen
- Aufnahme mit 1 ml Methanol/Wasser 50:50

HPLC-MS Bedingungen

- Eluent A Wasser
- Eluent B Methanol
- HPLC-Gradient 0 min 75 % A
2 min 75 % A
15 min 0 % A
20 min 0 % A
21 min 75 % A
30 min 75 % A
- Flussrate 0,2 ml/min
- Trennsäule Betasil C18 125x2.15 µm
- Injektionsvolumen 10 µL
- Ionisierung APCI neg.

Tabelle 7: Substanzen und exakte Massen der Analysenmethode Endokrine Stoffe

Substanz	Quantifizierungsmasse [M - H] ⁻ [m/z]
Bisphenol A	227,1078
17β-Estradiol	271,1703
Estriol	287,1653
Estron	269,1547
17α-Ethinylestradiol	295,1703
4-Nonylphenol	219,1754
Octylphenol	205,1587

4.1.2.5 Pflanzenschutzmittel

Die Pflanzenschutzmittel wurden vom Labor SGS Fresenius in Herten mit Hochleistungsflüssigkeitschromatographie gekoppelt mit der Massenspektrometrie (HPLC-MS-MS) untersucht.

4.1.2.6 Phosphorflammschutzmittel (TCPP)

Geräte

- Autotrace SPE Workstation, Fa. Thermo Fisher Scientific
- Autosampler: CTC A 200 S, Fa. CTC
- Gaschromatograph: HP 6890, Fa. Agilent Technologies
- Massenspektrometer: Finnigan MAT 95 XL, Fa. Thermo Fisher Scientific

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Membranfilter 0,45 µm zur Entfernung von Schwebstoffe
- Zugabe von 0,5 µg d27-Tributylphosphat als interner Standard
- Anreicherung am Autotracesystem
- Festphasenextraktion mittels HRP-SPE-Kartuschen 200 mg, Fa. Macherey-Nagel
- Extrakt bei 60 °C im Stickstoffstrom einengen
- Aufnahme mit 1 ml Ethylacetat

GC-MS Bedingungen

- Injektor 300 °C; 2 µL splitless
- GC-Ofenprogramm: Start 60 °C, 3 min halten, mit 12 °C/min auf 200 °C mit 5 °C/min auf 250 °C mit 20 °C/min auf 300 °C, 5 min halten
- Kapillartrennsäule: Agilent DB-35-MS-UI (30m; i.d. 0,25 mm; Filmdicke 0,25 µm)
- Transferlinetemperatur: 290 °C
- Ionenquelle 240 °C
- Ionisierung El positiv

Tabelle 8: Substanzen und exakte Massen der Analysenmethode der Phosphorflammschutzmittel

Substanz	Quantifizierungsmasse [m/z]	Qualifizierungsmasse: [m/z]
TCPP	99	125

4.1.2.7 Tributylzinn-Kation

Geräte

- Autosampler: CTC A 200 S, Fa. CTC
- Gaschromatograph: HP 6890, Fa. Agilent Technologies
- Massenspektrometer: Finnigan MAT 95 XL, Fa. Thermo Fisher Scientific

Probenvorbereitung und Derivatisierung

- Entnahme des benötigten Probevolumens
- Zugabe von internem Standard (Diheptylzinnchlorid, Monoheptylzinnchlorid, Tripropylzinnchlorid, Tetrapropylzinn)
- Derivatisierung mit Natriumtetraethylborat in der auf pH 4,5 gepufferten Probe
- Extraktion mit Hexan durch Ausrühren
- Volumenreduktion des Hexanextrakts auf 1 ml

GC-MS Bedingungen

- Injektor: 280 °C; 2 µL splitless
- GC-Ofenprogramm: Start 60 °C, 2 min halten, mit 4 °C/min auf 240 °C mit 6 C/min auf 300°C, 5 min halten
- Kapillartrennsäule: DB5 MS (30m; i.d. 0,25 mm; Filmdicke 0,25 µm)
- Transferlinetemperatur: 280 °C
- Ionenquelle: 240 °C
- Ionisierung: EI positiv

Tabelle 9: Substanzen und exakte Massen der Analysenmethode der Phosphorflammschutzmittel

Substanz	Quantifizierungsmassen	Qualifizierungsmasse
	Cluster a ₁ /a ₂ [m/z]	Cluster b ₁ /b ₂ [m/z]
TBT	291,1/289,1	179,0/177,0

4.1.2.8 Weichmacher (Phthalate /DEHP)

Geräte

- Gaschromatograph: HP 6890, Fa. Agilent Technologies
- Massenspektrometer: Agilent 5973, Fa. Agilent Technologies

Probenvorbereitung und Festphasenextraktion

- Vorfiltration über Membranfilter 0,45 µm zur Entfernung von Schwebstoffen. Anreicherung über Chromabond Schlauchadapter, Fa. Macherey-Nagel

- Festphasenextraktion mittels C18ec-SPE-Glas-Kartuschen 200 mg, Fa. Macherey-Nagel
- Elution mit Dichlormethan
- Extrakt bei 60 °C im Stickstoffstrom auf 1 ml einengen

GC-MS Bedingungen

- Injektor 250 °C; 1 µL splitless
- GC-Ofenprogramm: Start 80 °C, 1 min halten, mit 40 °C/min auf 300 °C, 3 min halten
- Kapillartrennsäule: DB5-ms (60m; i.d. 0,25 mm; Filmdicke 0,25 µm)
- Transferlinientemperatur: 280 °C
- Ionenquelle 230 °C
- Ionisierung EI positiv

Tabelle 10: Substanzen und exakte Massen der Analysenmethode der Phosphorflammschutzmittel

Substanz	Quantifizierungsmasse [m/z]	Qualifizierungsmasse : [m/z]
DEHP	149	167

4.1.3 Auswahl der granulierten Aktivkohlen (GAK)

Bei der Auswahl der fünf zu untersuchenden GAK wurde auf die Erfahrungen der vom MKUNLV NRW geförderten Projekte auf den Kläranlagen Obere Lutter, Gütersloh-Putzhagen und Düren zurückgegriffen, so dass vier der fünf GAK bereits in anderen Projekten verwendet wurden und hier für die vorliegenden Randbedingungen miteinander verglichen wurden. Das breite Spektrum an GAK, die im Rahmen der RSSCT (engl. Rapid Small Scale Column Tests = Kleinsäulenschnellfiltertests) untersucht wurden, können Tabelle 11 entnommen werden. Alle GAK haben eine vergleichbare Körnung von etwa 8 x 30 mesh, unterscheiden sich jedoch in der Rohstoffbasis und dem Herstellungsprozess (Reaktivat/Frischkohle).

Im Forschungsvorhaben MIKROFLOCK auf der Kläranlage Düren wurden GAK auf Steinkohlebasis in Voruntersuchungen mittels Adsorptionsisothermen mit realer Abwassermatrix getestet. Hier zeigte sich, dass die Reaktivate eine z. T. bessere Eliminationsleistung in Bezug auf DOC, SAK, CSB und ausgewählte Spurenstoffe aus der Pharmakagruppe für die vorliegende Abwassermatrix hatten, als Frischkohlen auf Steinkohlenbasis. Aufgrund der z. T. besseren Eliminationsleistung bei gleichzeitig geringeren Kosten je kg GAK Reaktivat wurden im Projekt MIKROFLOCK, Kläranlage Düren, in den halb- und großtechnischen Versuchen ausschließlich Reaktivate verwendet. Im Projekt AdOx Köln werden zwei dieser Reaktivate, die in Düren großtechnisch untersucht wurden, getestet (Tabelle 11).

Bei den Untersuchungen Obere Lutter / Gütersloh-Putzhagen zeigten bei der Vorauswahl Frischkohlen auf Braunkohlenbasis und Steinkohlen- und Braunkohlenbasis die besten Ergebnisse, die hier von zwei Lieferanten in das zu untersuchende GAK-Spektrum integriert wurden. Bei der fünften im Rahmen der RSSCT zu untersuchenden GAK handelt es sich um eine Steinkohle (Frischkohle), die noch in keinem der o. g. Forschungsvorhaben untersucht wurde, jedoch laut Lieferant ein bereits seit vielen Jahren bewährtes und etabliertes Produkt in der Wasseraufbereitung ist.

Tabelle 11: Verwendete GAK und bestehende Erfahrungen zur Spurenstoffentfernung aus kommunalen Abwässern

Produkt	Lieferant	Körnung	Herstellung	Rohstoffbasis	Aktuelle bestehende Erfahrungen zur Spurenstoffentfernung aus kommunalen Abwässern (Quelle)
NRS GA	Norit	0,5 – 2,5 mm	Reaktivat	Steinkohle	Düren: halb- und großtechnisch (BENSTÖM et al., 2013 und BORNEMANN et al., 2012)
Aquasorb 5000	Jacobi	0,6 – 2,4 mm	Frischkohle	Braunkohle	Obere Lutter und Gütersloh Putzhagen: halb- und großtechnisch (NAHRSTEDT et al., 2011 und GRÖMPING, 2013)
Resorb HC	Jacobi	0,4 – 2,4 mm	Reaktivat	Steinkohle	Düren: großtechnisch (BENSTÖM et al., 2013)
Hydraffin AR	Donau Carbon	0,6 – 2,4 mm	Frischkohle ¹	Braun- und Steinkohle	Gütersloh: großtechnisch (GRÖMPING, 2013)
Hydraffin 30N	Donau Carbon	0,6 – 2,4 mm	Frischkohle	Steinkohle	keine

In Tabelle 12 sind chargenspezifischen Kennzahlen für die fünf angefragten GAK dargestellt. Deutlich werden die zum Teil sehr großen Unterschiede in den Kennziffern wie z. B. der Jodzahl bei der die Spanne der fünf GAK von 800 bis 1.131 mg/g reicht.

Tabelle 12: Kennzahlen der untersuchten GAK

Produkt	Chargenbezeichnung	Unterkornanteil [%]	Wassergehalt [%]	Aschegehalt [%]	Schüttdichte [kg/m ³]	Rütteldichte [kg/m ³]	Jodzahl [mg/g]	BET [m ² /g]	Methylenblau [ml]	Gesamtporen [cm ³ /g]	Mikroporen [cm ³ /g]	Mesoporen [cm ³ /g]	Makroporen [cm ³ /g]
Methode			DIN EN 12902	DIN EN 12902	DIN EN 12901	DIN 12901 und DIN 12915-1	DIN EN 12902	DIN ISO 9277	CEFIC, 1986	DIN 66131			
NRS GA	620700	< 5 %	0,4	11,0	445	475	800	820	~10 ²	k. A. ¹	k. A. ¹	k. A. ¹	k. A. ¹
Aquasorb 5000	81302304	< 5 %	1,7	9,9	354	333	1131	1200	26	1,86	0,21	0,62	1,03
Resorb HC	81304668 (00558)	< 5 %	<1	7,6	k. A. ¹	528	925	k. A. ¹	23	1,04	0,30	0,34	0,40
Hydraffin AR	4500168841	< 5 %	2,3	10,9	425	k. A. ¹	972	1065	20,5	1,060	0,377	0,310	0,375
Hydraffin 30N	A12A120108	< 5 %	3,4	13,2	498	k. A. ¹	994	936	14,1	0,742	0,366	0,143	0,232

¹Kennzahl wurde vom Lieferanten für das gelieferte Produkt nicht ermittelt

²Kennzahl wurde vom Lieferanten nach „Hausmethode“ bestimmt und dann aufgrund einer bestehenden Korrelation auf die geforderte Methode umgerechnet

In Tabelle 13 sind die Netto-Kosten (zzgl. Mehrwertsteuer) der untersuchten GAK gegenübergestellt. Da die Angaben zur Rüttel- und Schüttdichte seitens der Hersteller unvollständig waren (Tabelle 12), wurden diese beiden Kennzahlen im ISA-Labor bestimmt. Die Dichten werden benötigt, um die Kosten der GAK, die je m³ GAK angefragt wurden in Kosten je kg umzurechnen

Tabelle 13: Netto-Kosten der untersuchten GAK

Produkt	Rüttel- dichte ¹ [kg/m ³]	Schütt- dichte ¹ [kg/m ³]	Netto-Kosten nur Einbau GAK [€/m ³]	Netto-Kosten GAK inkl. Einbau [€/m ³]	Kostenspanne Netto- Kosten GAK inkl. Einbau berechnet aus Rüttel- und Schüttdichte [€/kg]	Mittlere Netto-Kosten GAK inkl. Einbau berechnet aus Rüttel- und Schüttdichte [€/kg]
NRS GA	488	444	3,00	542,00	1,11 – 1,22	1,17
Aquasorb 5000	364	328	32,50	655,50	1,80 – 2,00	1,90
Resorb HC	517	486	32,50	420,50	0,81 – 0,87	0,84
Hydraffin AR	468	430	0,00	475,00	1,01 – 1,10	1,06
Hydraffin 30N	488	449	0,00	610,00	1,25 – 1,36	1,31

¹Bestimmung der Rütteldichte und Schüttdichte für alle GAK im ISA-Labor aufgrund der unvollständigen Daten der Lieferanten

Die eigentlich maßgebende Dichte zur Berechnung der Kosten je kg ist die Dichte des GAK-Filterbetts nach erfolgter Inbetriebnahmespülung. Dies kann jedoch im Vorfeld nicht mit Labormethoden bestimmt werden, so dass eine Abschätzung mittels der beiden unterschiedlichen hier untersuchten Dichten erfolgte.

Die fünf GAK wurden bei den Lieferanten für die Füllung einer Filterkammer (100 m³) auf der Kläranlage Köln Rodenkirchen angefragt. Die Lieferung sollte etwa 8 Wochen nach Auftragseingang verfügbar sein, mittels Silofahrzeug angeliefert und seitens der Lieferanten in die Filterzelle eingebaut werden. Bei den in Tabelle 13 angegebenen Kosten wurde aus den zwei oben beschriebenen Dichten eine Kostenspanne sowie ein mittlerer Preis, bezogen auf ein kg GAK, abgeleitet. Die Netto-Kosten je kg GAK liegen inkl. Einbau zwischen 0,84 € und 1,90 € und schwanken damit mit einem Faktor von über 2.

Ebenfalls bei den Lieferanten angefragt wurde die Reaktivierung der beladenen GAK. Die Netto-Kosten von 329 €/m³ und 330 €/m³ (nur 2 von 3 Lieferanten haben ein Angebot zur Reaktivierung angegeben) enthalten neben der eigentlichen Reaktivierung auch den Ausbau der beladenen GAK und den Wiedereinbau der reaktivierten GAK. Je nach Dichte der zu reaktivierenden GAK würde das bei Dichten der hier zu untersuchenden GAK zwischen 364 kg/m³ und 517 kg/m³ einem Preis zwischen etwa 0,64 €/kg und 0,90 €/kg für die Reaktivierung inkl. Ausbau und Wiedereinbau entsprechen.

Nicht enthalten in diesen Kosten ist der Zusatz von GAK zur Auffüllung des durch die Reaktivierung entstehenden Abbrandverlustes von etwa 10 %, der sogenannten „Make-Up“ Kohle. Diese muss durch Zukauf der entsprechenden Menge ergänzt werden, um das verbaute Volumen im Filter (und damit die Kontaktzeit) konstant zu halten.

4.1.4 Versuchsdurchführung: Spurenstoff-Screening

Für die Bestandsaufnahme der Kölner Spurenstoffsituation wurden zwei zeitgleiche Messkampagnen à 7 Tage an verschiedenen Wochentagen parallel auf beiden Anlagen im Sommer und Herbst 2012 durchgeführt. Die Probenahmen erfolgten im Zu- und Ablauf der Kläranlagen bei Trockenwetter. In Rodenkirchen wurde die Zulaufprobe hinter dem Rechen entnommen und in Stammheim vor dem Rechen. Dabei ist zu erwähnen, dass

die BIOFOR-Filteranlage in KRO während der ersten Messkampagne in Betrieb war und während der zweiten Messkampagne außer Betrieb war. Innerhalb des Probenahmeprogramms wurde jeder Wochentag (Mo – So) berücksichtigt. Es wurden jeweils 24h-Mischproben entnommen, die zur Qualitätssicherung um qualifizierte Stichproben an 2 der 7 Tage ergänzt wurden. Für die Entnahme der 24 h-Mischproben kamen automatische Probenahmegeräte vom Typ „MAXX SP III-12“ zum Einsatz. Das Probenahmegerät im Zulauf von GWK Stammheim (unmittelbar hinter dem Einlaufpumpwerk) wurde im Ansaugbereich um ein Edelstahlrohr mit Siebkorb erweitert. Auf diese Weise sollte einem Verstopfen des Ansaugschlauchs vorgebeugt werden. Nach Verbindung mit dem Eingangssignalkabel des jeweiligen Klärwerks wurden alle automatischen Probenahmegeräte auf eine mengenproportionale Erfassung eingestellt.

Um Adsorptions- oder Emissionseffekte durch den Kontakt mit Kunststoffen weitgehend zu reduzieren, wurden im Klärwerk Rodenkirchen 2L-Probenahmegefäße aus Glas (12 Glasflaschen pro Tragewanne pro automatischem Probenahmegerät) verwendet, während im GWK Stammheim verschließbare Edelstahlleimer (Fassungsvermögen: 10,5 Liter) als Probengefäße in den automatischen Probenehmern platziert wurden. Für das Spurenstoff-Screening wurde kein Schlauchwechsel bei den Probenahmeusername durchgeföhrt. Die sich seit längerem im Gebrauch befindlichen, Schläuche wurden in den Probenahme-Systemen belassen.

Nach Entnahme der befüllten Probengefäße aus den automatischen Probenahmeusername, wurden diese der Analytik zugeführt. Die 24h-Mischproben im Klärwerk Rodenkirchen wurden dabei aus einer Reihe von 2h-Mischproben der Einzelprobenflaschen für den Zeitraum von 00:00 Uhr bis 24:00 Uhr zusammengestellt wurden. Nach Zusammenstellung wurden die Tragewannen mit den Probeflaschen per StEB-Kurierdienst zeitnah dem Abwasserinstitut (StEB) übergeben, welches im GWK Stammheim ansässig ist. Bis zur tatsächlichen Analytik wurden die Proben in Kühlschränken kühl gelagert. Das Abwasserinstitut übernahm innerhalb des Spurenstoff-Screenings die Homogenisierung, Probenteilung, Proben-Etikettierung und Analytik von Standardparametern für die Proben aus Rodenkirchen (Proben aus Glasflaschen) und aus Stammheim (Proben aus Edelstahlheimern). Zudem wurden Proben zur Spurenstoffanalytik in den vom ISA zur Verfügung gestellten Glasflaschen abgefüllt, welche vom ISA Fahrdienst abgeholt wurden. Nach Gebrauch wurden die Gefäße und Deckel vom Abwasserinstitut sachgerecht gespült und für den nächsten Einsatz vorgehalten.

Für das Spurenstoff-Screening wurden allgemein als relevant angesehene Spurenstoffe aus der Gruppe der Arzneimittel und ihrer Metabolite, der Hormone, der Industriechemikalien und Röntgenkontrastmittel (RKM) sowie Pflanzenschutzmittel (PSM) ausgewählt. Aufgrund der Ergebnisse der 1. Messkampagne wurde das Programm für den 2. Messzyklus angepasst. Spurenstoffe mit Befunden unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden als nicht relevant für Köln eingestuft und nicht weiter untersucht. Wegen ihrer allgemein als deutlich weniger ökotoxisch eingeschätzten Wirkung sowie ihrer mit Ozon oder Aktivkohleadsorption eingeschränkten Entfernung aus dem Abwasser wurde die Untersuchung der RKM auf den 1. Messzyklus zur Feststellung des Status Quo beschränkt.

Ergänzt wurden die Spurenstoff-Analysen durch Untersuchungen der allgemeinen Abwasserparameter zum Nachweis einer betrieblich normalen Zu- und Abflusssituation an den Messtagen. Für die Klärwerksabläufe wurden zusätzlich das ökotoxikologische Potential mit Hilfe standardisierter biologischer Testverfahren (Leuchtbakterium, Daphnie, Alge, Fischei) untersucht.

Zur Unterscheidung von Regen- und Trockenwettertagen wurde hilfsweise die Leitfähigkeit herangezogen. Proben mit einer Leitfähigkeit unterhalb von 100 mS/m wurden als Regenwetterproben verworfen.

In Tabelle 14 ist der Analyseumfang des Spurenstoff-Screenings für beide Messkampagnen dargestellt.

Die Spurenstoffanalytik (Nr.1 bis Nr. 28, Tabelle 14) und die ökotoxikologischen Wirktests (Nr. 37, Tabelle 14) wurden vom Labor des ISA, RWTH Aachen übernommen, während das Abwasserinstitut der StEB (in Tabelle als „Labor StEB“ bezeichnet) die Analytik der Standardparameter (Nr. 29 bis Nr. 36, Tabelle 14) durchführte.

Tabelle 14: Analyseumfang des Spurenstoff-Screenings

Nr.	Spurenstoff / Standardparameter	Kategorie	Analyse	BG [ng/l]	Scr.1	Scr.2
1	Carbamazepin	Arzneimittel / Pharmaka	Labor ISA	10	X	X
2	Diclofenac	Arzneimittel / Pharmaka	Labor ISA	10	X	X
3	Metoprolol	Arzneimittel / Pharmaka	Labor ISA	10	X	X
4	Sulfamethoxazol	Arzneimittel / Pharmaka	Labor ISA	10	X	X
5	N-Acetyl-Sulfamethoxazol	Arzneimittel / Pharmaka	Labor ISA	10	X	X
6	Atenolol	Arzneimittel / Pharmaka	Labor ISA	10	X	X
7	Sotalol	Arzneimittel / Pharmaka	Labor ISA	10	X	X
8	Clarithromycin	Arzneimittel / Pharmaka	Labor ISA	10	X	X
9	Ibuprofen	Arzneimittel / Pharmaka	Labor ISA	10	X	---
10	Naproxen	Arzneimittel / Pharmaka	Labor ISA	10	---	X
11	E1-Estron	Endokrin wirksame Stoffe	Labor ISA	10/2 [#]	X	---
12	E2-17βEstradiol	Endokrin wirksame Stoffe	Labor ISA	10/2 [#]	X	X
13	E3-Estriol	Endokrin wirksame Stoffe	Labor ISA	10/2 [#]	X	---
14	EE2-17αEthinyloestradiol	Endokrin wirksame Stoffe	Labor ISA	10/2 [#]	X	X
15	Estradiol-Acetat (E2-ac)	Endokrin wirksame Stoffe	Labor ISA	10/2 [#]	X	---
16	Bisphenol A	Endokrin wirksame Stoffe	Labor ISA	10/2 [#]	X	X
17	Nonylphenol	Endokrin wirksame Stoffe	Labor ISA	10/2 [#]	X	X
18	Octylphenol	Endokrin wirksame Stoffe	Labor ISA	10/2 [#]	X	X
19	Tributylzinn-Kation	Industriechemikalien	Labor ISA	10	X	---
20	Methyl-Benzotriazol	Industriechemikalien	Labor ISA	10	X	---
21	1-H-Benzotriazol	Industriechemikalien	Labor ISA	10	X	X
22	TCPP	Industriechemikalien	Labor ISA	10	X	---
23	DEHP	Industriechemikalien	Labor ISA	50	X	---
24	Iopamidol	Röntgenkontrastmittel (RKM)	Labor ISA	10	X	---
25	Iopromid	Röntgenkontrastmittel (RKM)	Labor ISA	10	X	---
26	Iomeprol	Röntgenkontrastmittel (RKM)	Labor ISA	10	X	---
27	Diuron	Pflanzenschutzmittel (PSM)	Labor ISA	50	---	X
28	Isoproturon	Pflanzenschutzmittel (PSM)	Labor ISA	50	---	X
29	pH, Leitfähigkeit, Trübung	Standardparameter	Labor StEB	- 0,01 mS/cm 2 FAU	X	X
30	Absetzbare Stoffe (ABS)	Standardparameter	Labor StEB	0,1 mg/l	X	X
31	Abfiltrierbare Stoffe (AFS)	Standardparameter	Labor StEB	1 mg/l	X	X
32	CSB _{ges} , CSB _{sed} , CSB _{fil}	Standardparameter	Labor StEB	15 mg/l	X	X
33	DOC, TOC	Standardparameter	Labor StEB	1 mg/l	X	X
34	NH ₄ -N, NO ₂ -N, NO ₃ -N	Standardparameter	Labor StEB	0,1 mg/l 0,05 mg/l 0,11 mg/l	X	X
35	TN _b , N _{anorg}	Standardparameter	Labor StEB	1 mg/l	X	X
36	P _{ges} , ortho-P	Standardparameter	Labor StEB	0,05 mg/l 0,1 mg/l	X	X
37	Diverse Biotests	Ökotoxikologische Wirktests	Labor ISA	-	---	X

*Die Bestimmungsgrenze (BG) wurde im zweiten Screeningzyklus durch höheres Anreichervolumen von 10 ng/l auf 2 ng/l gesenkt.

4.1.5 Versuchsdurchführung: Ozonzehrungstests

Die Versuchsdurchführung erfolgte in einem Batchreaktorsystem. Mit Hilfe von reinen Batchversuchen kann die Ozon- und OH-Radikalreaktion charakterisiert und der Einfluss unterschiedlicher Wasserqualitätsparameter untersucht werden. Dies wurde von ELOVITZ und VON GUNTEN (1999) für verschiedene Trink- und Oberflächengewässer durchgeführt. Für die Charakterisierung von Kläranlagenabläufen muss die Versuchsdurchführung an die höhere Ozonzehrung angepasst werden (SCHUMACHER, 2005; NÖHTE, 2009).

Die Ozonzehrung wurde mittels der Indigo-Referenzmethode unter Berücksichtigung des Normverfahrens DIN 38408-G3-3 bestimmt (Bestimmungsgrenze: 0,05 – 10 mg/l). Die Messung erfolgt photometrisch bei einer Wellenlänge von 600 +/- 5 nm (Extinktionskoeffizient: 20.000 M⁻¹ cm⁻¹). Die OH-Radikalexposition wurde indirekt anhand des pCBA-Abbaus ermittelt. Die Messung des pCBA erfolgte mittels HPLC.

Es wurden 200 ml des zu charakterisierenden Wassers in einer 300 ml Schottflasche vorgelegt. Danach erfolgt die Zugabe von pCBA. Das Gemisch wurde mittels Magnetrührer gerührt. Zur Bestimmung der genauen Startkonzentration wurden 4,5 ml der Probe entnommen und als Nullprobe mittels HPLC bestimmt. Anschließend wurde die Temperatur gemessen.

Der Versuch wird durch die Zugabe der Ozonstammlösung zur Einstellung der Startkonzentrationen (5 und 10 mg_{O₃}/l) gestartet. Durch einen Magnetrührer findet die Einmischung statt. Mit einem Dispenser wird in festen Intervallen ein Probevolumen von 4,5 ml in ein Gefäß mit einer Vorlage von 0,5 ml (für 10 mg_{O₃}/l) bzw. 0,25 ml (für 5mg_{O₃}/l) Indigolösung gegeben. Durch die unmittelbare Reaktion von Ozon mit Indigo wird die weitere Reaktion gestoppt. Aus der Entfärbung des Indigos wird photometrisch die Ozonkonzentration nach der Formel 1 ermittelt (BADER und HOIGNE 1981).

$$\rho = \frac{(A_A - A_B) \cdot f \cdot V_{\max}}{s \cdot V_p} \quad \text{Formel 1}$$

ρ : Massenkonzentration der Wasserprobe an Ozon [mg/L]

A_A : Absorbanz der Referenzlösung

A_B : Absorbanz der behandelten Abwasserprobe

f : Kalibrierfaktor: $f = 2,4 \text{ (mg} \cdot \text{cm)/L}$

V_{\max} : Volumen der Messkolben [ml]

s : Schichtdicke der Küvette [cm]

V_p : Volumen der Abwasserprobe [ml]

Zur Bestimmung der Ozonreaktionskonstante wird zunächst von einer Reaktion pseudo-erster Ordnung ausgegangen. Die Reaktionskonstante k_{obs} (obs. = observiert) hat die Einheit s⁻¹. Die Konstante k_{O_3} der Ozonreaktion lässt sich als Steigung in linearen Abschnitten im Diagramm $\ln([O_3](t)/[O_3](t=0))$ über die Zeit in Sekunden ermitteln:

$$\ln \left[\frac{[O_3]_t}{[O_3]_{t=0}} \right] = -k_{\text{obs}} \cdot t \quad \text{Formel 2}$$

$[O_3]_t$: Ozonkonzentration zum Zeitpunkt t

$[O_3]_{t=0}$: Ozonkonzentration zum Startzeitpunkt

k_{obs} : Reaktionskonstante [s⁻¹]

t : Zeit

Die Reaktion von pCBA kann als Reaktion 2. Ordnung beschrieben werden. Da pCBA nicht mit Ozon reagiert, muss nur die OH-Radikalreaktion gemäß Formel 3 berücksichtigt werden:

$$\ln \left[\frac{[pCBA]_t}{[pCBA]_{t=0}} \right] = -k_{pCBA,OH\bullet} \int [OH\bullet] dt$$

Formel 3

$\ln[pCBA]_t$: pCBA-Konzentration zum Zeitpunkt t
 $\int [OH\bullet] \cdot dt$: OH-Radikalexposition
 $\ln[pCBA]_{t=0}$: pCBA-Konzentration zum Startzeitpunkt
t: Zeit
 $k_{pCBA,OH\bullet}$: Reaktionskonstante 2. Ordnung von pCBA

Da die Reaktionskonstante zweiter Ordnung $k_{pCBA,OH\bullet}$ bekannt ist ($5,2 \cdot 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$), kann die OH-Radikalexposition direkt anhand des pCBA-Abbaus rechnerisch ermittelt werden.

4.1.6 Versuchsdurchführung: Kleinsäulenschnellfiltertests (RSSCT)

Zur Unterscheidung der angelieferten GAK in Ursprungskörnung wird diese verkürzt als GAK bezeichnet, die für die RSSCT vorbereitete GAK mit der geringeren Korngröße wird im Folgenden als RSSCT-GAK bezeichnet. Zur Herstellung der RSSCT-GAK wurden folgende Schritte durchgeführt:

- Trocknung bei 150 °C gem. DIN-EN-12915
- Aufmahlen mittels Kugelmühle Fa. Retsch, Typ S1
- Absieben auf die Korngröße 125 bis 250 µm und Verwurf des Ober und Unterkorns
- Ausspülen des Feinkornanteils durch Umschütteln
- Trocknung der RSSCT-GAK

In Bild 7 sind die Sieblinien der GAK (rechts) und der RSSCT-GAK (links) gem. DIN-18123-5 dargestellt. Bei der RSSCT-GAK sind zusätzlich die Unter- und Oberkornanteile, die zur Durchführung der RSSCT verworfen wurden, angegeben.

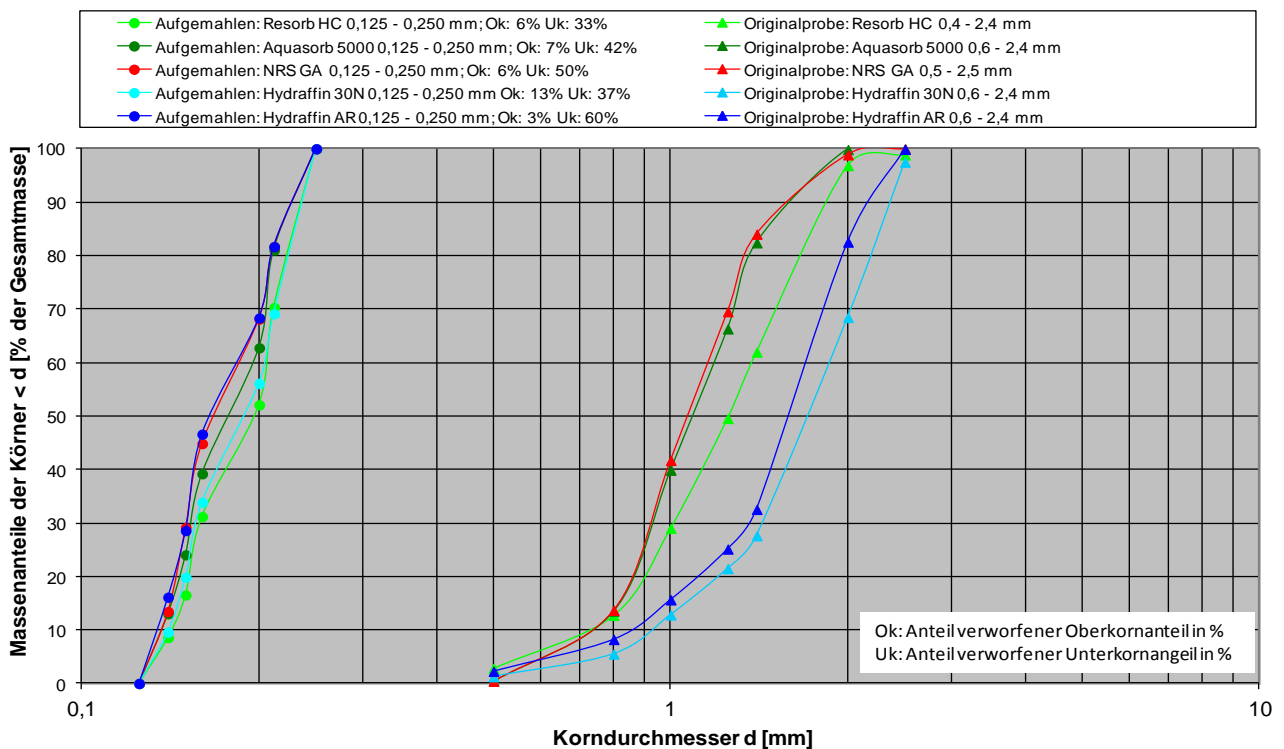


Bild 7: Sieblinien der gelieferten GAK (rechts) und der aufgemahlene GAK nach Verwurf des Oberkorns (OK) und Unterkorns (UK) für die RSSCT (links)

In Tabelle 15 sind die Bemessungs- und Betriebsparameter für die RSSCT zusammengestellt. Zunächst müssen die Randbedingungen für den mittels RSSCT zu simulierenden Realfilter festgelegt werden.

Ursprünglich wurde für den Realfilter eine Kontaktzeit EBCT von 30 min mit einer GAK-Filterbetthöhe von 2,50 m vorgesehen. Dies führte jedoch zu einem vergleichsweise hohen Filterbett (0,34 m statt 0,17 m) in der Dimensionierung der RSSCT. Aufgrund der daraus resultierenden hohen Druckverluste konnten – wie am ISA durchgeführte Vorversuche zeigten – die RSSCT nicht lange genug durchgeführt werden, da der über die Versuchsdauer konstant zu haltende Durchfluss zurückging. Der zur Dimensionierung der RSSCT angenommene Realfilter wurde entsprechend um den Faktor 2 verkleinert mit der resultierenden EBCT von 15 min statt 30 min, so dass die RSSCT-Versuche durchführbar waren. Die sich anschließenden halbtechnischen Versuche (siehe Kapitel 4.1.7) wurden unabhängig davon mit einer GAK-Filterbetthöhe von 2,50 m (= EBCT ca. 30 min) dimensioniert. Die Versuchseinstellungen wurden, wie Tabelle 15 zu entnehmen ist, für KRO und GWK identisch eingestellt, so dass die Vergleichbarkeit der Untersuchungen zur GAK-Auswahl gegeben ist.

Zur Dimensionierung wurde das Modell von CRITTENDEN et al. (1986) zu Grunde gelegt. Deutlich wird, dass durch Verwendung der RSSCT-GAK mit der um den Faktor 7 geringeren mittleren Korngröße als der GAK, eine Verkürzung der Laufzeit von z. B. bis 20.000 BV – und damit der erforderlichen Zeit zur Versuchsdurchführung – um den Faktor von etwa 50 einhergeht.

Tabelle 15: Bemessungs- und Betriebsparameter der RSSCT

Filter	Parameter	RSSCT KA Rodenkirchen	RSSCT GWK Stammheim
	Untersuchter Kläranlagenablauf	KRO	GWK
	Vorbehandlung Abwasser nach Anlieferung beim ISA	Vorfiltration im Batch und Inline-Filtration (jeweils Glasfaserwickelfilter 1 µm)	
	Analytik Spurenstoffe	gem. Tabelle 14: Pharmaka 1 bis 10, Industriechemikalien 20 und 21	
	Analytik Standardparameter	CSB _{filtr} , DOC und SAK ₂₅₄	
	Berechnungsmodell für RSSCT	Constant Diffusivity (CD) nach CRITTENDEN et al. (1986)	
Realfilter	Mittlerer Korndurchmesser [mm]	1,3	
	Filterbetthöhe [m]	1,25	
	Leerbettkontaktzeit EBCT [min]	15	
	Laufzeit bis 20.000 Bettvolumina [d]	211	
RSSCT	Mittlerer Korndurchmesser [mm]	0,18	
	Filterbetthöhe [m]	0,17	
	Leerbettkontaktzeit EBCT [min]	0,3	
	Laufzeit [d]	4	

In Tabelle 15 ist der RSSCT-Teststand, der am ISA in Betrieb genommen wurde schematisch dargestellt. Das aus den Abläufen der KA Rodenkirchen und des GWK Stammheim als Stichprobe mittels Tauchpumpe entnommene Wasser wurde in die Versuchshalle des ISA transportiert. Das Wasser wurde durch eine Glasfaserwickelfilterkartusche mit nominaler Porenweite von 1 µm in die Vorlagebehälter des RSSCT-Teststands gefördert, um die noch enthaltenen partikulären Substanzen abzutrennen. Zusätzlich wurde aufgrund der Voruntersuchungen noch eine Inline-Filtration in den RSSCT-Teststand integriert, da sich die

vollständige Abtrennung jeglicher Feststoffe ($> 1 \mu\text{m}$) als Voraussetzung für die Durchführbarkeit der Versuche erwiesen hat. Die Vorlagebehälter und die Schlauchleitungen wurden lichtdicht isoliert, um die Bildung / Vermehrung von Algen während des Versuchs zu unterbinden.

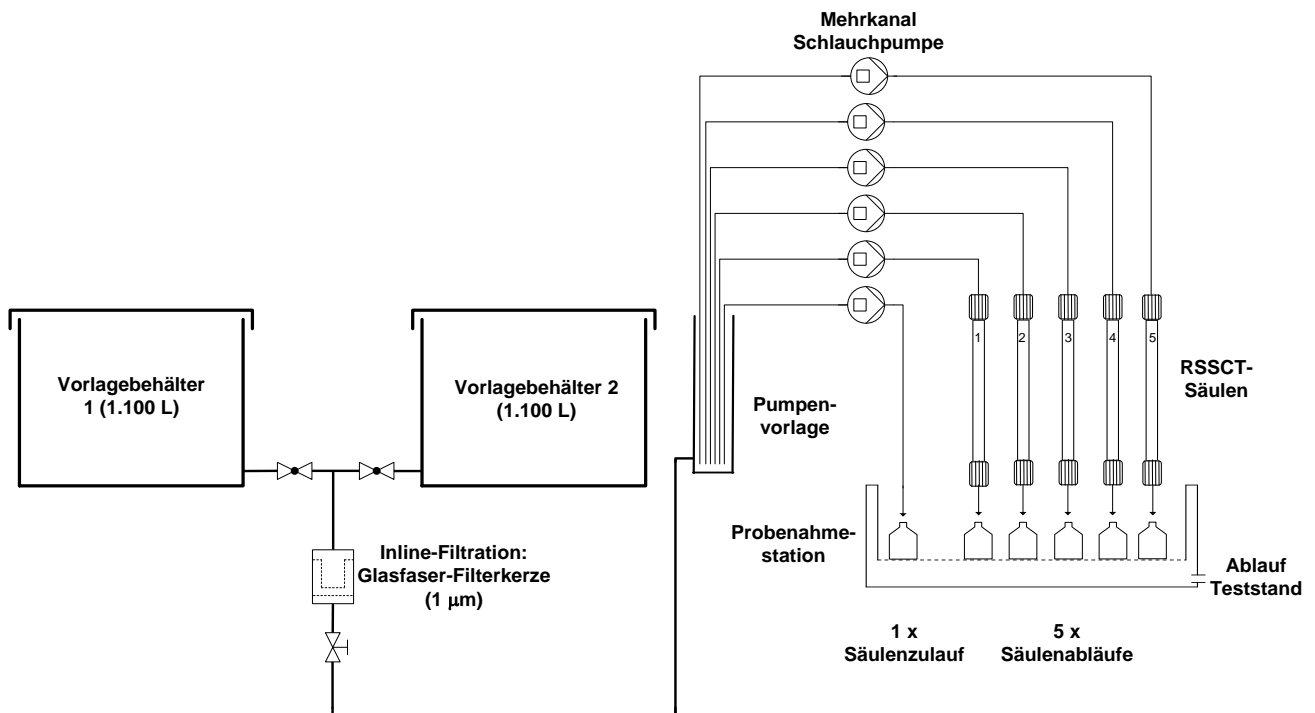


Bild 8: Aufbau RSSCT-Teststand (geändert nach HÖTTE, 2013)

Die RSSCT-GAK wurde trocken entsprechend der erforderlichen Schütthöhe gem. Tabelle 15 in die Säulen eingefüllt. Anschließend erfolgte die Inbetriebnahme mit DOC-freiem Reinstwasser, um die RSSCT-GAK vollständig mit Wasser zu sättigen und noch im Filterbett vorhandene Lufteinschlüsse auszutreiben. Nachdem bei allen Säulen keine Einschlüsse mehr erkennbar waren, wurde der Versuchsbetrieb mit den Wasserproben der beiden Anlagen aus den Vorlagebehältern begonnen.



Bild 9: RSSCT-Teststand mit 5 RSSCT-Säulen (Hintergrund), digitale Mehrkanalschlauchpumpe (links), Probenahmestelle des Zulaufs und der 5 Säulenabläufe (Vordergrund) (HÖTTE, 2013)

Während der Versuchslaufzeit wurden Proben aus dem Zulauf der Säulen sowie aus den einzelnen Abläufen entnommen und zur Erstellung der Durchbruchkurven verwendet (Bild 8).

In Bild 11 und Bild 12 sind die halbtechnischen Filtersäulen und das vorangeschaltete Bogensieb im aktuellen Bauzustand im Filtergebäude des Klärwerks Rodenkirchen dargestellt.



Bild 11: Halbtechnische Filtersäulen im Filtergebäude des KRO (Stand: 11/2013)



Bild 12: Nahaufnahme es den halbtechnischen Filtersäulen vorangeschalteten Bogensieb

4.1.8 Versuchsdurchführung: CFD-Simulation

Die numerische Strömungssimulation (Computational Fluid Dynamics, CFD) ist ein Werkzeug, mit dem sich komplexe dreidimensionale Strömungsverhalten eines realen Systems abbilden und detailliert analysieren lassen.

Die Reaktivität des Ozons lässt sich mathematisch als Quell- bzw. Senkenglied in den nichtlinearen partiellen Differenzialgleichungen des Massentransports beschreiben. Die Strömung selbst wiederum lässt sich durch den Impulstransport und die Kontinuität in nichtlinearen partiellen Differenzialgleichungen höherer Ordnung, den sogenannten Navier-Stokes-Gleichungen beschreiben. Die detaillierte Methodik bei der Durchführung der CFD-Simulation kann den Berichten zur Simulation im Anhang (Anhänge 10.9 und 10.10) entnommen werden.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

4.2.1 Ergebnisse des Spurenstoff-Screenings

Für die Auswahl geeigneter Stoffgruppen als Untersuchungsparameter für die halb- und großtechnischen Versuchsanlagen zur weitergehenden Abwasserbehandlung mit Aktivkohle oder Ozon auf dem AKW Rodenkirchen (KRO) und GW Stammheim (GW) wurde zunächst in den Zeiträumen vom 8.8.2012 bis 19.8.2012 (Sommer 2012) und vom 13.11.2012 bis 19.11.2012 (Herbst 2012) ein Screeningprogramm durchgeführt.

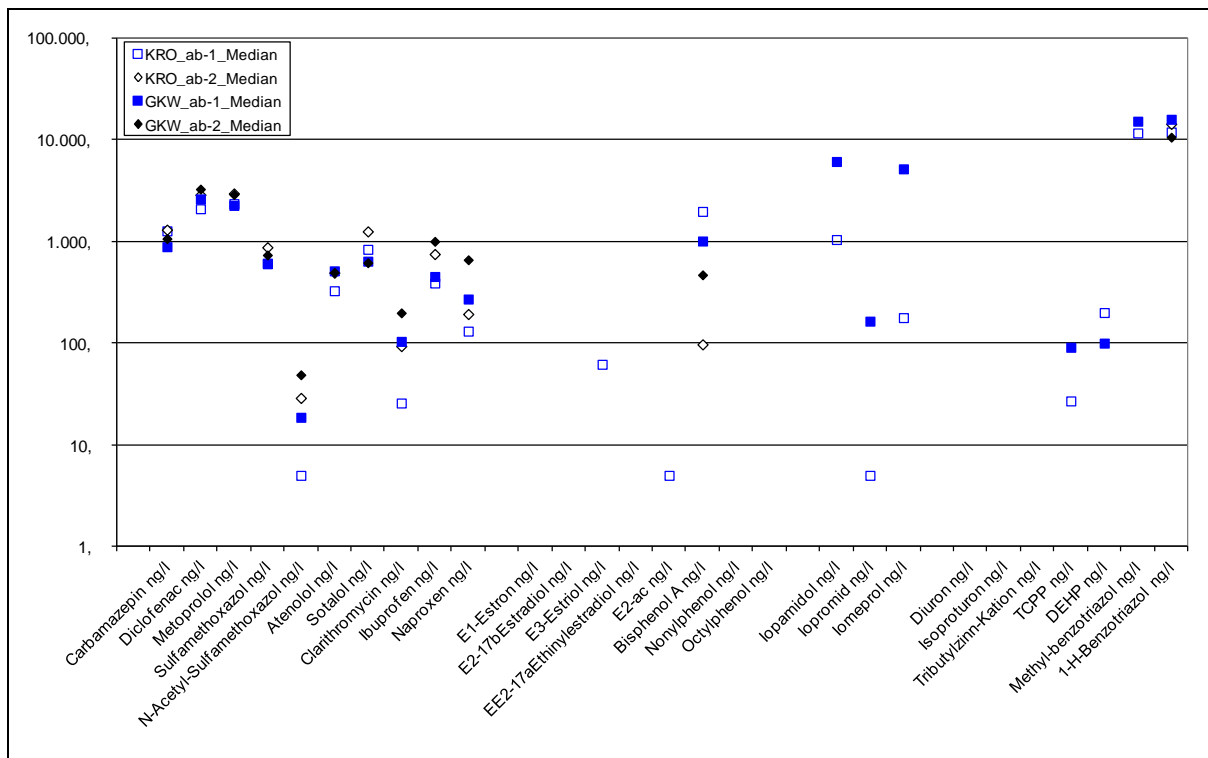


Bild 13: Vergleich Spurenstoffparameter, Screening 1 (08.08.12 – 19.08.12) und 2 (13.11.12 – 19.11.12), Ablauf KRO und GWK, Mediane

Hierfür wurden β -Blocker (Metoprolol, Atenolol, Sotalol), Antirheumatika und Antiphlogistika (Ibuprofen, Naproxen, Diclofenac), Antiepileptika (Carbamazepin) sowie Antibiotika (Sulfamethoxazol, Clarithromycin) als Referenzsubstanzen ausgewählt. Für diese Stoffe liegen eine Vielzahl von Vergleichsergebnissen u. a. aus anderen Spurenstoff-Projekten in NRW vor (BORNEMANN et al., 2011; ARGE 2011). Im ersten Untersuchungszeitraum wurden außerdem die Röntgenkontrastmittel Iopamidol, Iopromid und Iomeprol, die Hormone E1-Estron, E2-17 β -Estradiol, E3-Estriol, EE2-17 α -Ethinylestradiol, E2-ac und die hormonähnlichen Industriechemikalien Bisphenol A, Octylphenol und Nonylphenol mit überwacht. Nonylphenol und Octylphenol konnten im Zeitraum 8.8. – 19.8.2012 weder im Zulauf noch im Ablauf von AKW Rodenkirchen und GWK Stammheim nachgewiesen werden (Bestimmungsgrenze < 10 ng/l, Bild 14 und Bild 20).

Aus vorliegenden, älteren eigenen Untersuchungen der StEB (unveröffentlicht) wurden diese Substanzen jedoch zeitweise in auffällig hohen Konzentrationen detektiert. Aus diesem Grund wurden sie auch im zweiten Zeitraum mit untersucht. Auch hier waren die beiden Verbindungen trotz einer niedrigeren Bestimmungsgrenze von 2 ng/l weiterhin nicht quantitativ nachweisbar (Bild 18). Bei den Hormonen war insbesondere die Substanz E2-17 β -Estradiol mit großen Schwankungsbreiten im Zulauf auffällig (Bild 14). Bis auf das Estriol werden alle Hormone in biologischen Kläranlagen gut (≥ 70 %) eliminiert (CARABELLA et. al., 2004; MIEGE et. al., 2009; JELIC et.al., 2010; ARGE, 2011; CLARA et.al., 2012; ARGE 2013). Somit war Estriol auch der einzige Vertreter aus dieser Gruppe, der noch im Ablauf des AKW Rodenkirchen an einzelnen Untersuchungstagen nachgewiesen werden konnte. Im Gegensatz dazu, konnten im Ablauf des GWK Stammheim keine der untersuchten Hormone festgestellt werden. Die gefundenen Eliminationsleistungen für Bisphenol A decken sich etwa mit den Angaben aus der Literatur. Auf den Kölner Kläranlagen konnten hier Eliminationsleistungen bis zu 90 % im Vergleich zu fast 95 – 100 % in der Literatur, im ersten Untersuchungszeitraum ermittelt werden. Die Röntgenkontrastmittel (RKM) waren auf beiden Kläranlagen im Konzentrationsniveau stark unterschiedlich (Bild 14). Auf dem AKW Rodenkirchen wurden lediglich am Freitag, 10.8.2013 sehr hohe Konzentrationen von 12-44 $\mu\text{g/l}$ gemessen. Auf dem GWK Stammheim lagen die RKM-Gehalte für Iopamidol und Iomeprol sogar im Mittel über 10 $\mu\text{g/l}$. Dieses Phänomen lässt sich mit den vorhandenen Einleitern aus dem Gesundheitswesen (Krankenhäuser, Röntgenpraxen, etc.) erklären. Da die Röntgenkontrastmittel keine ökotoxikologische Wirkung haben, wurden sie im zweiten Screening-Zeitraum nicht mehr mit überwacht.

Als Vertreter der Industriechemikalien wurden einige Leitsubstanzen aus den Gruppen der Organozinnverbindungen (Tributylzinn-Kation), der Phosphorflammschutzmittel (TCPP), der Weichmacher (DEHP) und der Reinigungsmittel (Methyl-Benzotriazol und 1-H-Benzotriazol) in der ersten Screening-Phase mit untersucht. Aus Voruntersuchungen der StEB (unveröffentlicht) konnte die Gruppe der Komplexbildner für die Screeninguntersuchungen vernachlässigt werden. Das Tributyl-Zinn-Kation konnte in keiner der untersuchten Zulauf- und Ablaufproben nachgewiesen werden und wurde deshalb in der zweiten Screeningphase nicht mehr mit untersucht (Bild 14).

Die Phosphorflammschutzmittel gelten als schwer abbaubar in biologischen Kläranlagen (< 20 %). Hier waren die Befunde im GWK Stammheim mit den Werten in der Literatur vergleichbar. Im AKW Rodenkirchen wurden nahezu 50% Eliminationsleistung erzielt. Die absoluten Gehalte im Zulauf der beiden Kläranlagen lagen in der gleichen Größenordnung. Die Phthalate waren in üblich hohen Konzentrationen (≥ 3000 ng/l) nachweisbar und wurden im zweiten Zyklus nicht weiter betrachtet. Die Pharmakakonzentrationen auf beiden Anlagen lagen im Zulauf auf gleichem Konzentrationsniveau. Lediglich die Konzentrationsspanne z. B. bei Sulfamethoxazol und seinem Metaboliten N-Acetyl-Sulfamethoxazol war leicht unterschiedlich (Bild 14).

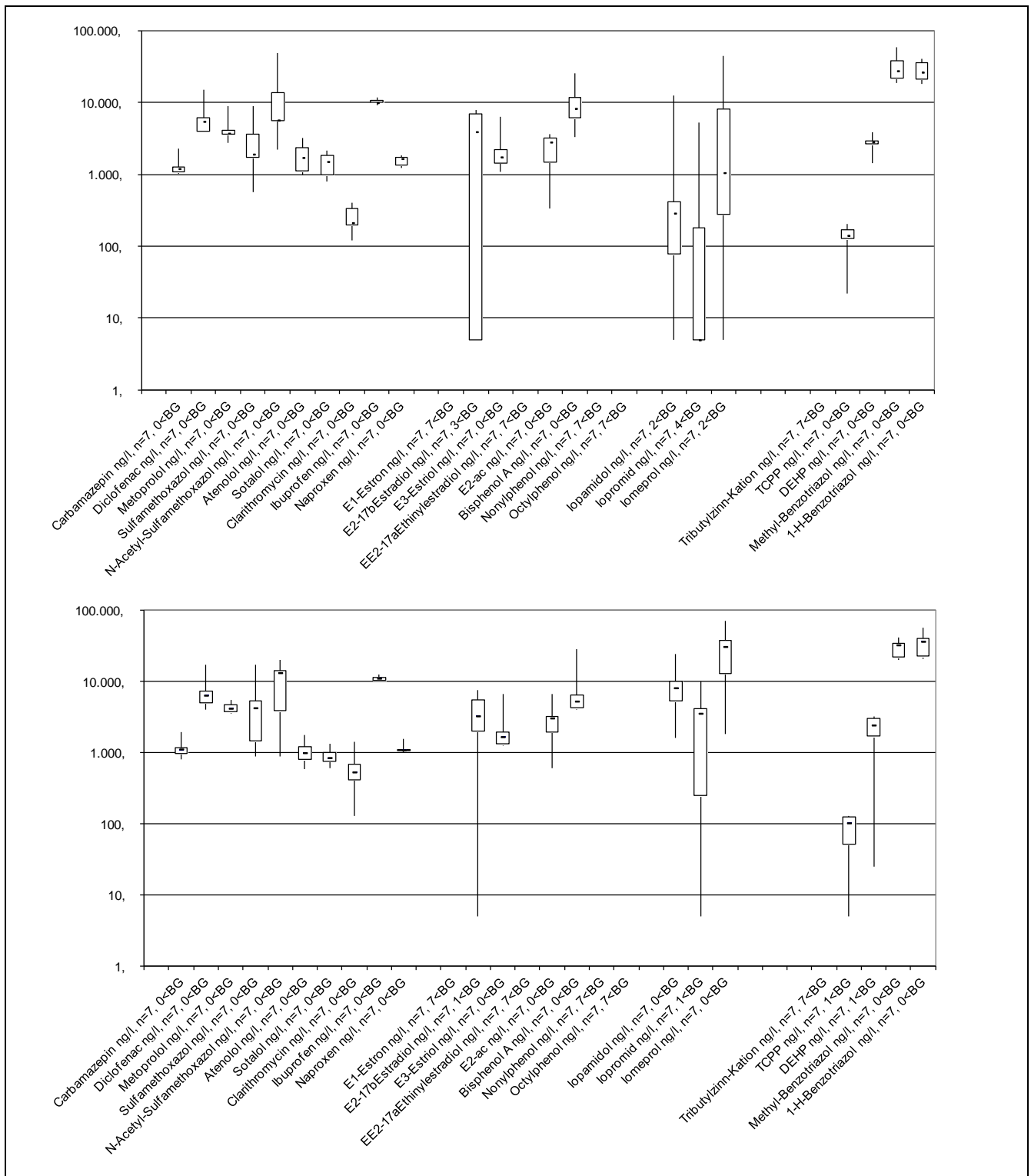


Bild 14: Spurenstoffe, Screening 1 (08.08.12 – 19.08.12), Vergleich Zulauf KRO (oben) und Zulauf GWK (unten) (Darstellung Boxplot: Min, 25.-Perzentil, Median, 75.-Perzentil, Max); y = Konzentration in ng/l

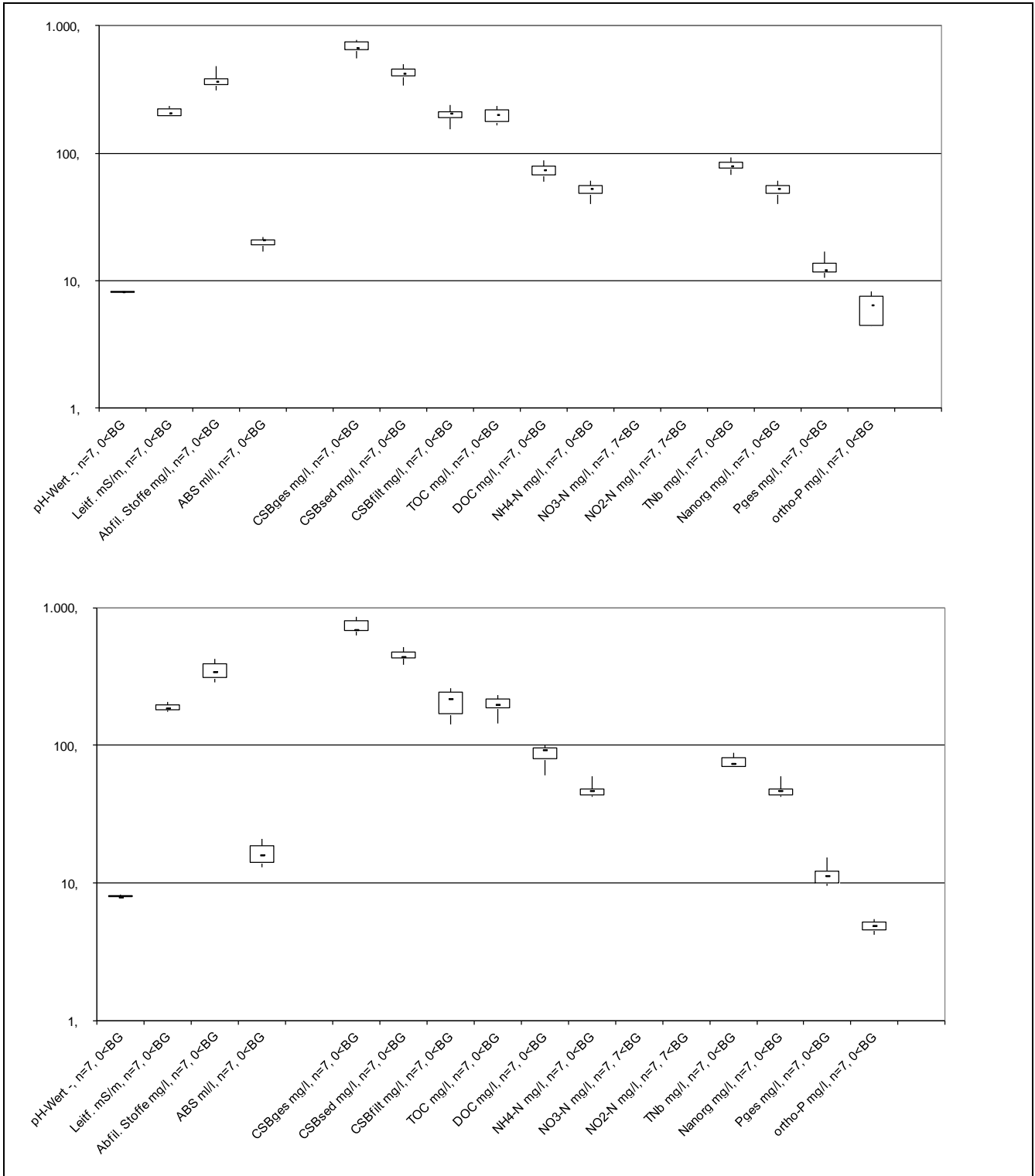


Bild 15: Standardparameter, Screening 1 (08.08.12 – 19.08.12), Vergleich Zulauf KRO (oben) und Zulauf GWK (unten) (Darstellung Boxplot: Min, 25.-Perzentil, Median, 75.-Perzentil, Max)

Die untersuchten Standardparameter zeigten im Zeitraum 8.8.-19.8.2012 auf beiden untersuchten Kläranlagen ein nahezu identisches Bild (Bild 15). Eine Ausnahme bildeten ortho-Phosphat, die absetzbaren Stoffe und die suspendierbaren Stoffe. Hier lag eine größere Schwankungsbreite der Werte im Zulauf des GWK Stammheim vor. Eine Korrelation der Standardparameter (Bild 15) mit den Spurenstoffkonzentrationen (Bild 14) konnte im ersten Screeningzeitraum nicht festgestellt werden.

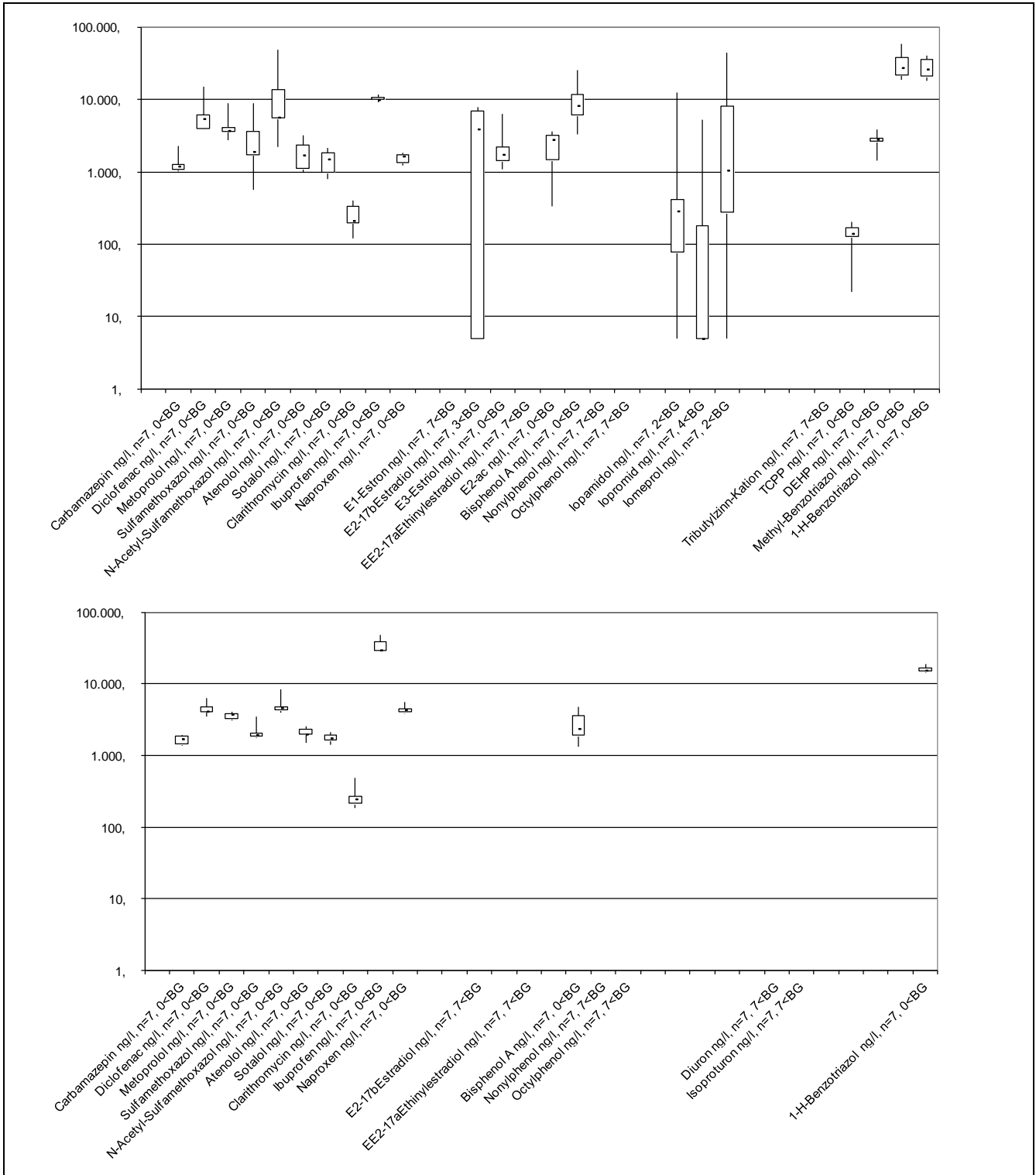


Bild 16: Spurenstoffe, Zulauf KRO, Vergleich Screening 1 (08.08.12 – 19.08.12) (oben) und Screening 2 (13.11.12 – 19.11.12) (unten), (Darstellung Boxplot: Min, 25.-Perzentil, Median, 75.-Perzentil, Max)

Vergleicht man den ersten Screeningzeitraum im August 2012 mit dem zweiten im Herbst 2012, so zeigen sich deutliche Unterschiede in der Werteverteilung bei nahezu gleichbleibendem Konzentrationsniveau (Bild 16 und Bild 17). Für den Wirkstoff Ibuprofen wurden die höchsten Konzentrationen, ausgewertet als Median, im Zulauf festgestellt. Ähnlich hohe Gehalte konnten nur für den Metabolit N-acetyl-Sulfamethoxazol nachgewiesen werden. In Bild 19 lassen sich bei den Standardparametern in AKW Rodenkirchen und GWK Stammheim in der zweiten Screeningphase deutliche Unterschiede bei den Konzentrationen, z. B. für die suspendierbaren Stoffe und beim CSB, feststellen. Vergleicht man Bild 15 und Bild 19, so ist dieser Unterschied insbesondere im GWK Stammheim sehr deutlich. Im AKW Rodenkirchen gibt es bis auf den Parameter ortho-Phosphat kaum jahreszeitliche Unterschiede bei den Standardparametern.

Im Herbst 2012 wurden, anstatt der verschiedenen Industriechemikalien, die Pflanzenschutzmittel Isoproturon und Diuron mit ins Messprogramm aufgenommen (Bild 17 und Bild 18). Beide Stoffe konnten in keiner der untersuchten Proben nachgewiesen werden ($< 0,05 \mu\text{g/l}$). Vergleicht man die Spannweite der im zweiten Screeningzeitraum untersuchten Pharmaka-Leitsubstanzen, so sind gleichmäßigere Konzentrationsverteilungen auf beiden Anlagen deutlich erkennbar. Hier zeigt sich die kontinuierliche Belastung der Kläranlagen im Zulauf mit den verschiedensten Spurenstoffen, wohingegen die Röntgenkontrastmittel eine deutliche Wochenganglinie, insbesondere auf dem AKW Rodenkirchen, erkennen lassen (siehe Anhang 10.6). Die beiden untersuchten Hormone E2-17 β -Estradiol und EE2-17 α -Ethinylestradiol konnten im November nicht mehr nachgewiesen werden. In der gleichen Probe, mit der gleichen Untersuchungsmethode, wurde aber trotzdem die endokrine Substanz Bisphenol A nachgewiesen. Evtl. wurde hier das E2-17 β -Estradiol in den Zulaufproben im Zeitraum zwischen der Probenahme und der Analyse bereits abgebaut, das Bisphenol A jedoch nicht. EE2-17 α -Ethinylestradiol konnte bereits im ersten Untersuchungszeitraum in keiner Probe nachgewiesen werden (Bild 14 und Bild 16).

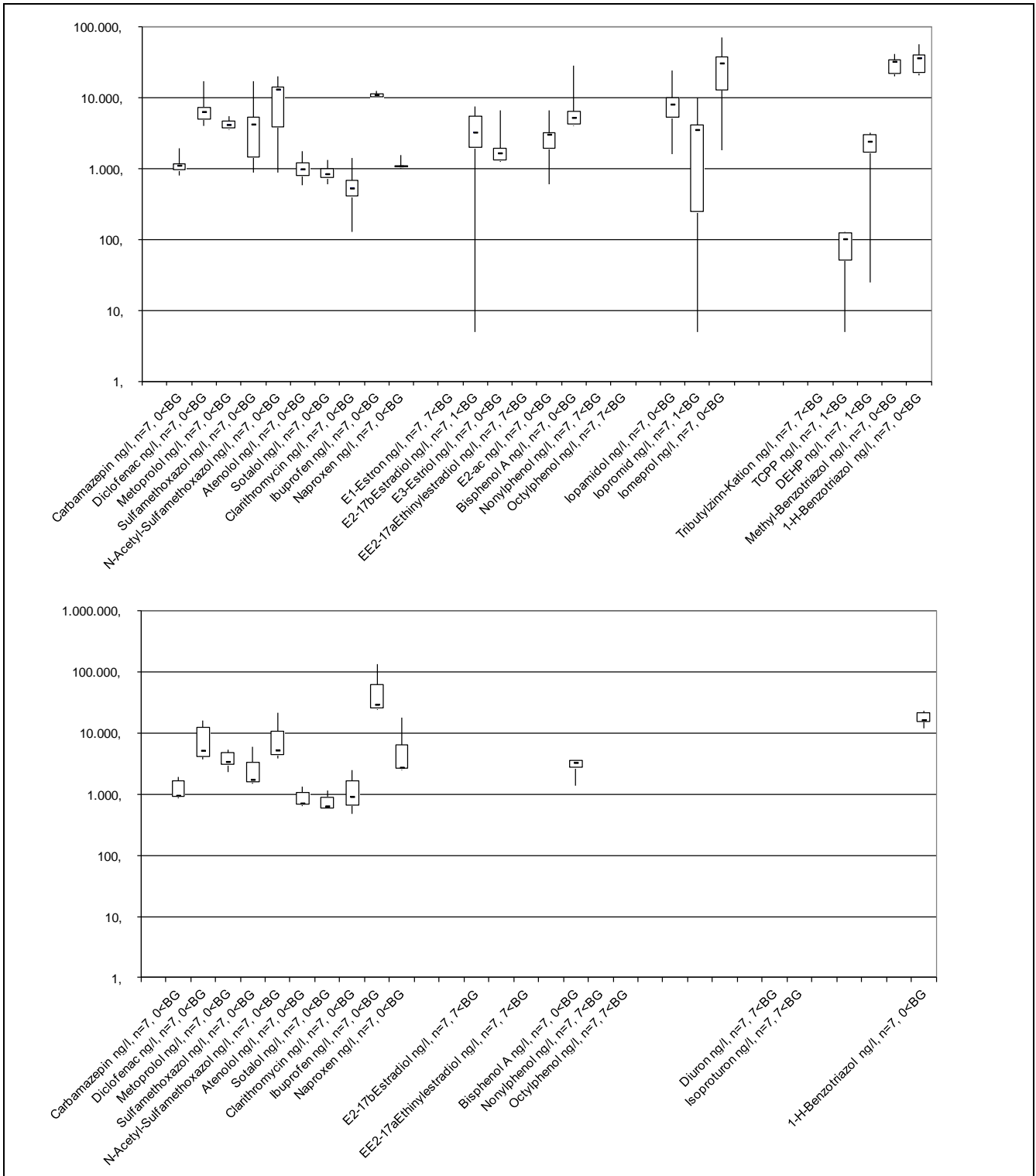


Bild 17: Spurenstoffe, Zulauf GWK, Vergleich Screening 1 (08.08.12 – 19.08.12) (oben) und Screening 2 (13.11.12 – 19.11.12) (unten), (Darstellung Boxplot: Min, 25.-Perzentil, Median, 75.-Perzentil, Max)

In Bild 18 zeigt sich die höhere Varianz der Pharmaka-Messwerte im Herbst-Screening auf dem GWK Stammheim im Vergleich zum AKW Rodenkirchen. Lediglich für die endokrin wirksame Substanz Bisphenol A war dieser Trend umgekehrt feststellbar.

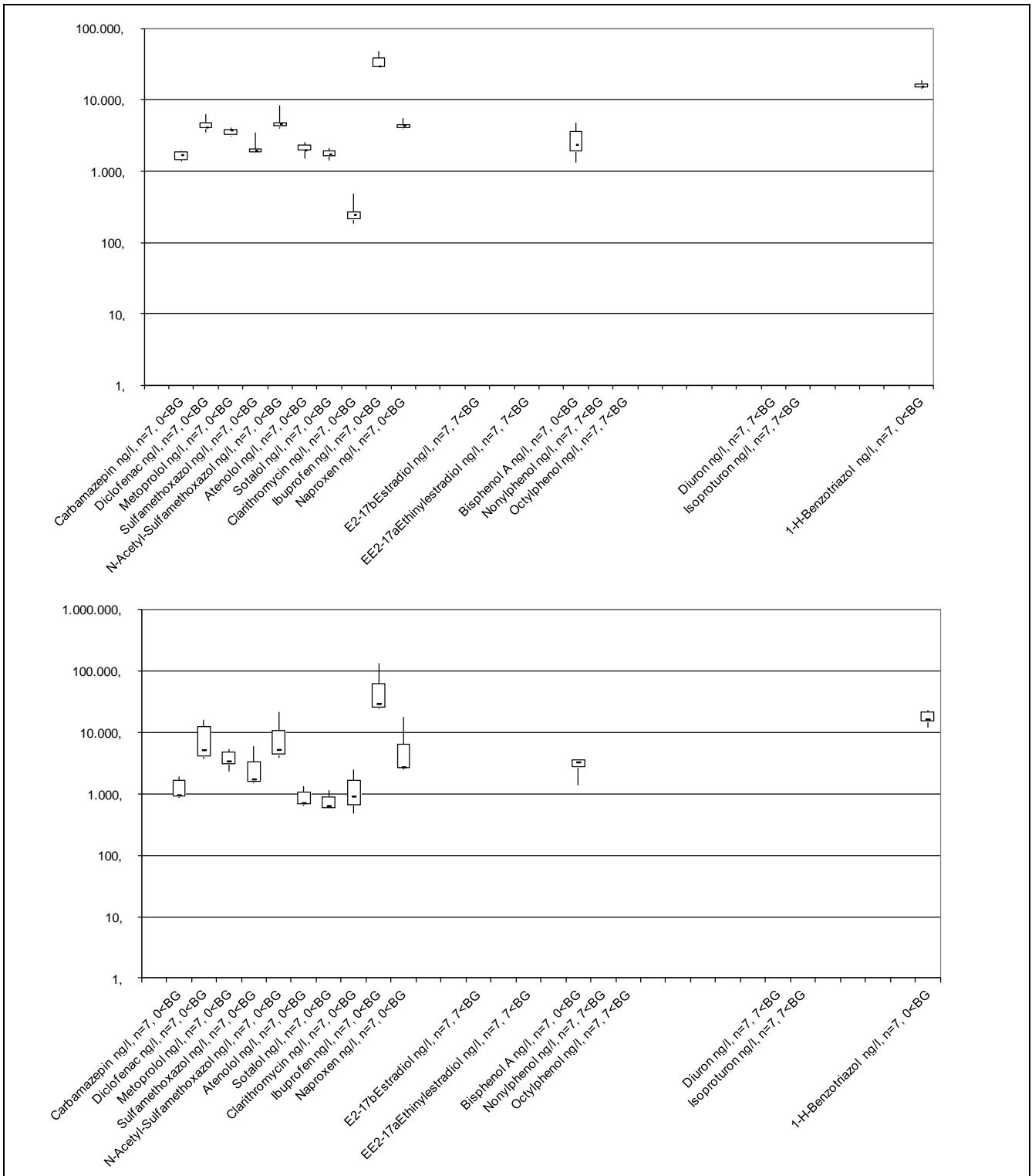


Bild 18: Spurenstoffe, Screening 2 (13.11.12 – 19.11.12), Vergleich Zulauf KRO (oben) und Zulauf GWK (unten), (Darstellung Boxplot: Min, 25.-Perzentil, Median, 75.-Perzentil, Max)

Auch bei den Standardparametern lassen sich ähnliche Phänomene nachweisen (Bild 19). Bei den suspendierbaren / abfiltrierbaren Stoffen ist das Konzentrationsniveau im Zulauf des GWK Stammheim doppelt so hoch wie im AKW Rodenkirchen (805 mg/l -> 390 mg/l). Eine klare Korrelation zu den Pharmaka-Befunden konnte hier nicht nachgewiesen werden.

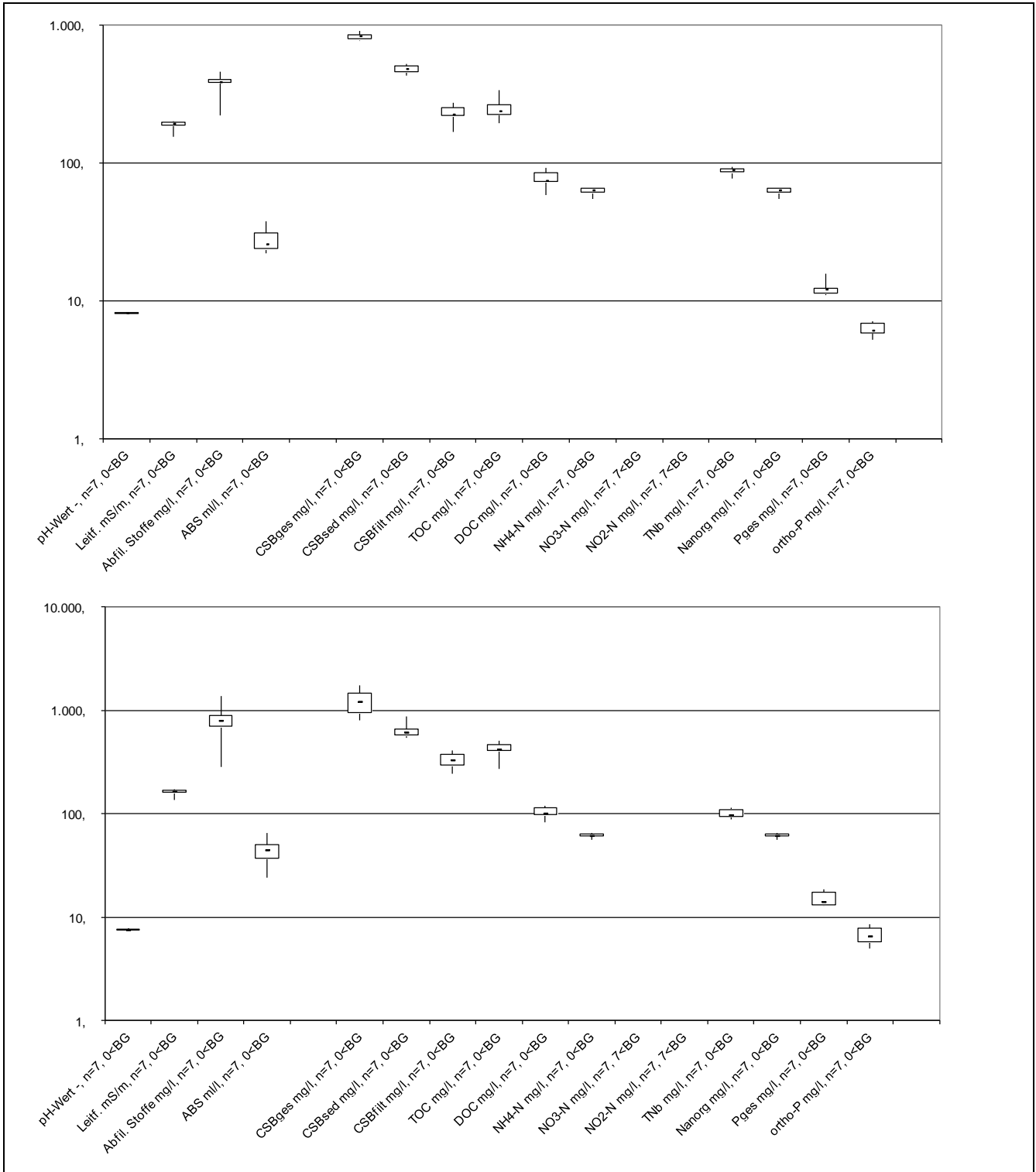


Bild 19: Standardparameter, Screening 2 (13.11.12 – 19.11.12), Vergleich Zulauf KRO (oben) und Zulauf GWK (unten) (Darstellung Boxplot: Min, 25.-Perzentil, Median, 75.-Perzentil, Max)

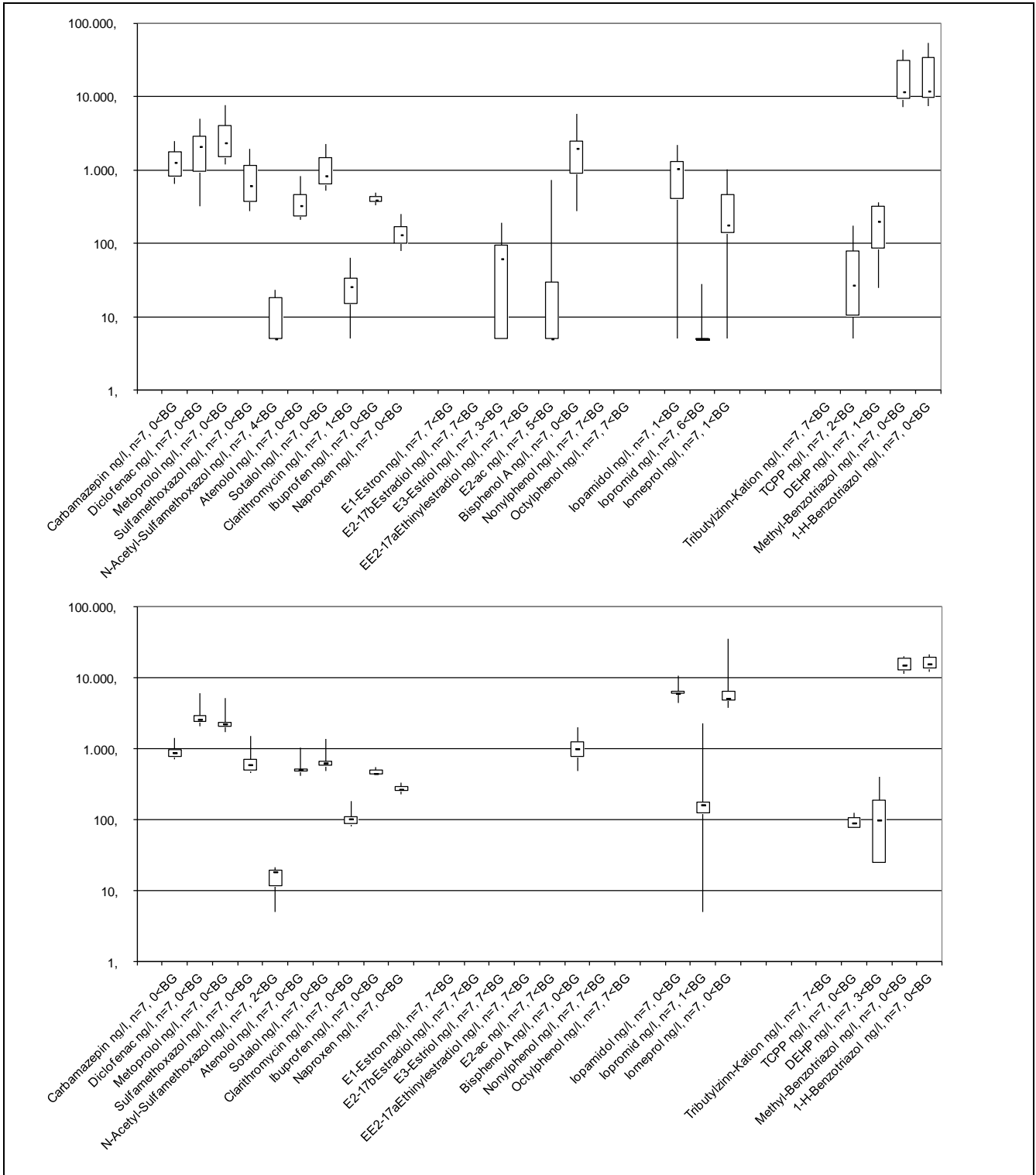


Bild 20: Spurenstoffe, Screening 1 (08.08.12 – 19.08.12), Vergleich Ablauf KRO (oben) und Ablauf GWK (unten) (Darstellung Boxplot: Min, 25.-Perzentil, Median, 75.-Perzentil, Max)

Auch im Ablauf von AKW Rodenkirchen und GWK Stammheim konnten im ersten Screening-Zeitraum gleiche Effekte bzgl. der Messwertvarianzen zwischen den beiden Anlagen festgestellt werden (Bild 20). Trotz der ca. 6 – 8h Verweildauer und guten Vermischung im Verlauf der Abwasserreinigung fand hier keine Vergleichmäßigung der Ablaufwerte statt. Für Carbamazepin und Diclofenac lagen die mittleren Ablaufkonzentrationen auf beiden Anlagen im August auf einem niedrigeren Konzentrationsniveau als im

November 2012. Eine mögliche Erklärung können die Wetterverhältnisse im August 2012 gewesen sein. Für die sieben verschiedenen Trockenwettertage wurden insgesamt elf Tage benötigt. Das Sommerscreening wurde durch verschiedene Regenwettertage unterbrochen (Bild 13).

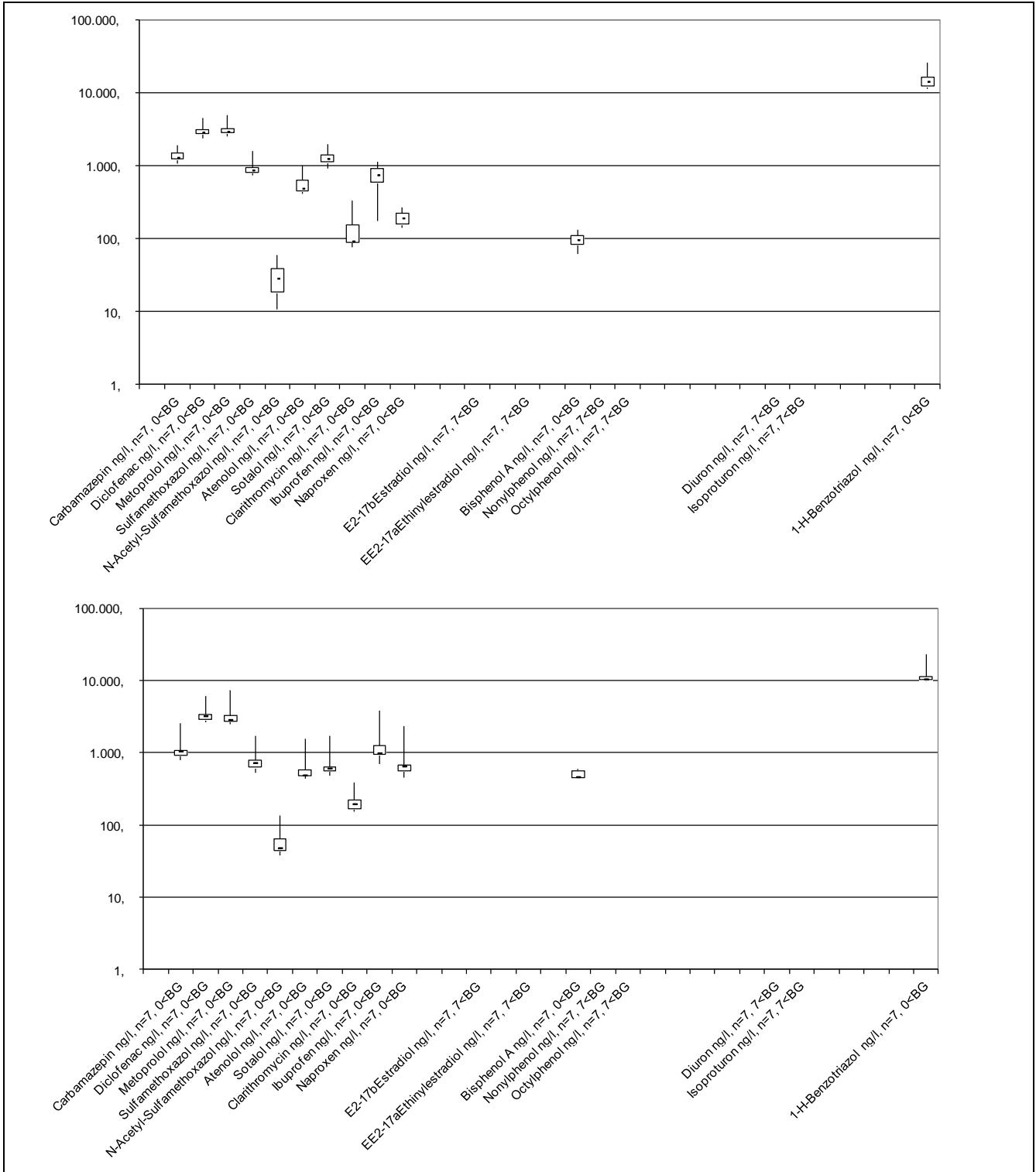


Bild 21: Spurenstoffe, Screening 2 (13.11.12 – 19.11.12), Vergleich Ablauf KRO (oben) und Ablauf GWK (unten) (Darstellung Boxplot: Min, 25.-Perzentil, Median, 75.-Perzentil, Max)

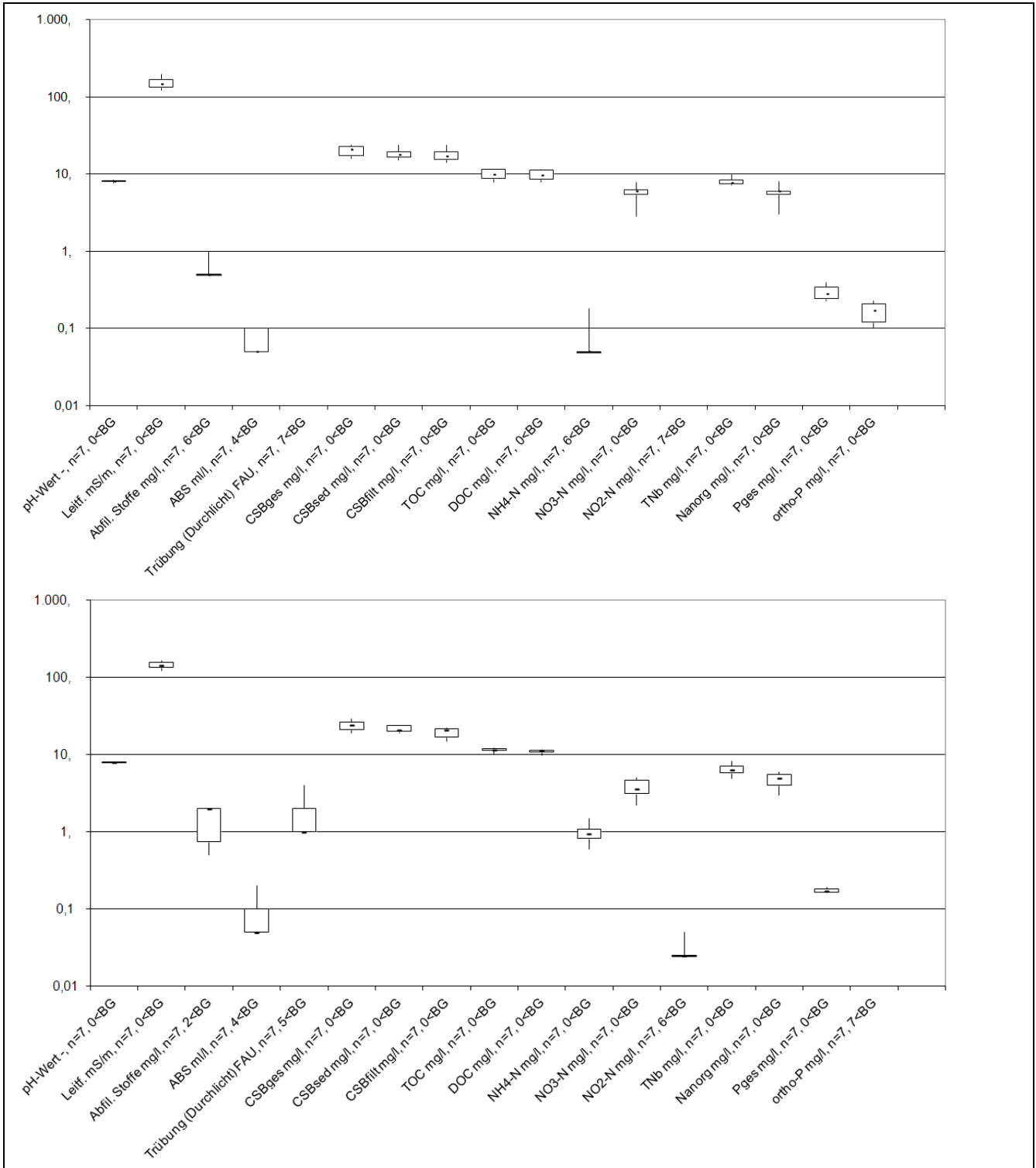


Bild 22: Standardparameter, Screening 1 (08.08.12 – 19.08.12), Vergleich Ablauf KRO (oben) und Ablauf GWK (unten) (Darstellung Boxplot: Min, 25.-Perzentil, Median, 75.-Perzentil, Max)

Die Standardparameter im Ablauf sind im August auf beiden Kläranlagen sehr gut vergleichbar (Bild 22). Ein ganz anderes Bild ergibt sich im November 2012 (Bild 24). Hier weichen die abfiltrierbaren Stoffe, die Trübung und die Ammoniumgehalte in Stammheim deutlich von den bisherigen Ergebnissen ab. Bzgl. des Feststoffanteils könnte ein unregelmäßiges Reinigen des Siebkorbs am Probennehmer und daraus resultierend eine Feststoffausschwemmung eine mögliche Ursache sein. Eine eindeutige Ursache für die nicht optimale Nitrifikation konnte anhand der vorliegenden Betriebsdaten nicht gefunden werden (z.B. Temperatur, Bild 23). Die Ammoniumwerte stiegen im Verlauf der zweiten Screening-Phase von 1,4 mg/l auf etwa 3,6 mg/l im Ablauf des GWK Stammheim an. Lediglich am Ende der Messperiode konnte ein Temperatursturz festgestellt werden (Bild 23 und Bild 24).

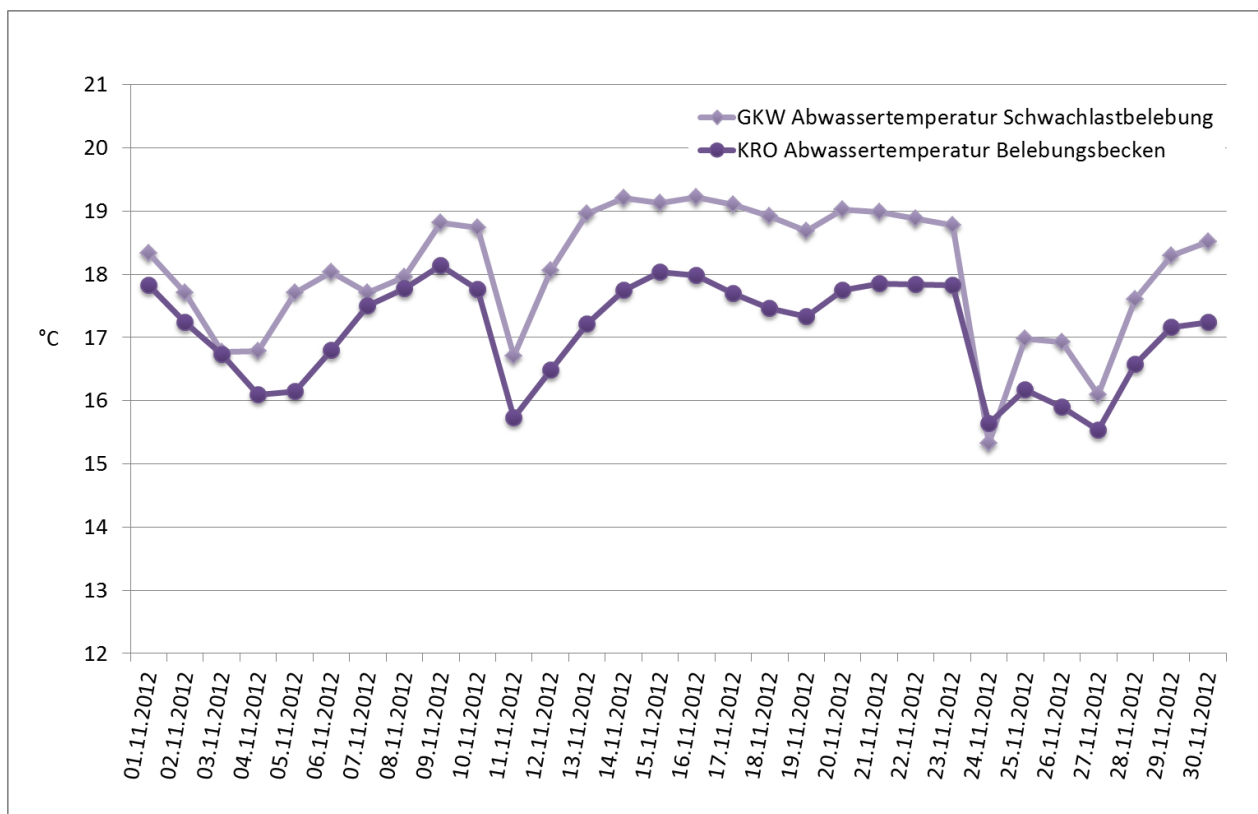


Bild 23: Verlauf der Abwassertemperatur im 2. Screening auf den Klärwerken Rodenkirchen (KRO) und Stammheim (GWK)

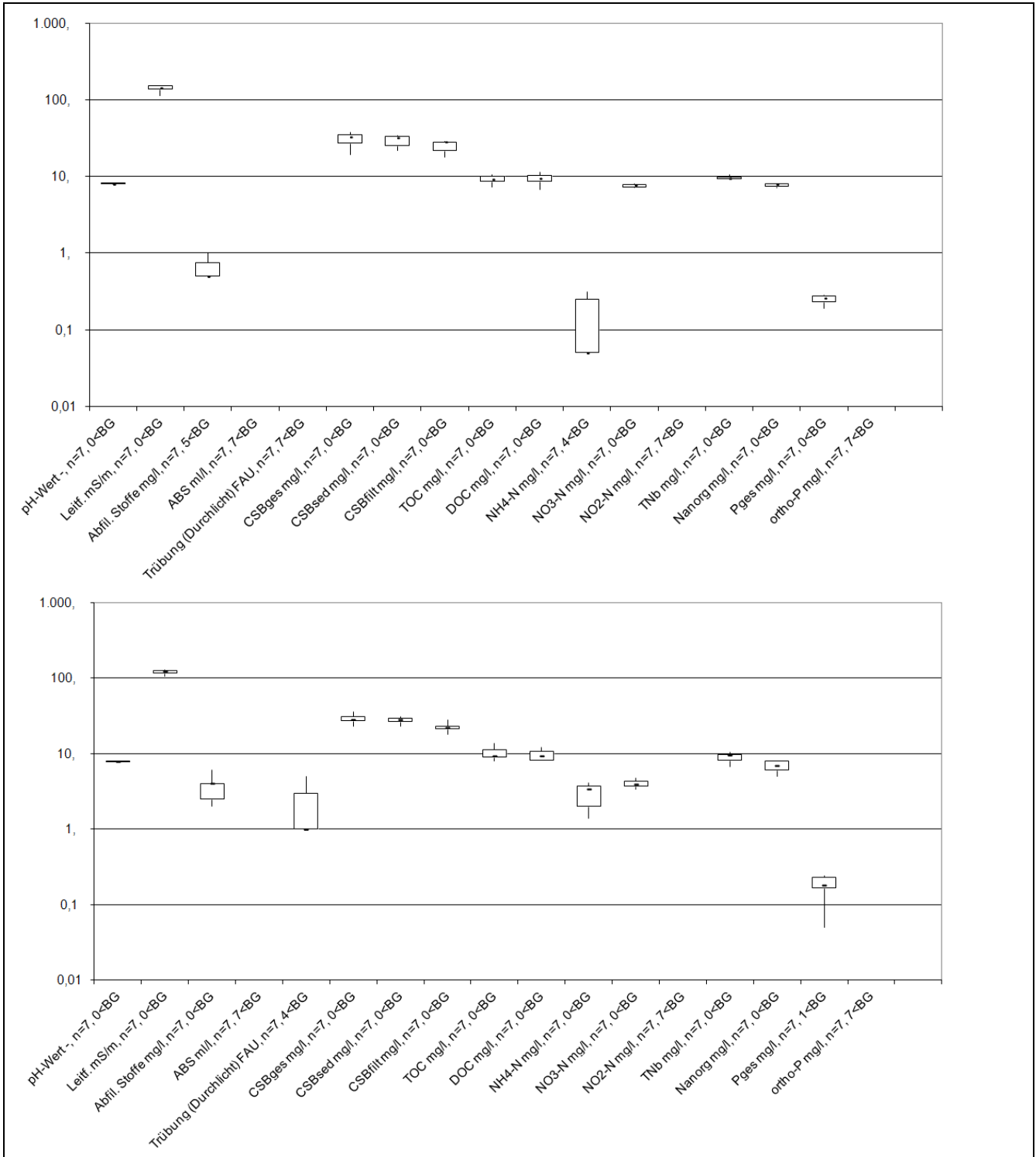


Bild 24: Standardparameter, Screening 2 (13.11.12 – 19.11.12), Vergleich Ablauf KRO (oben) und Ablauf GWK (unten) (Darstellung Boxplot: Min, 25.-Perzentil, Median, 75.-Perzentil, Max)

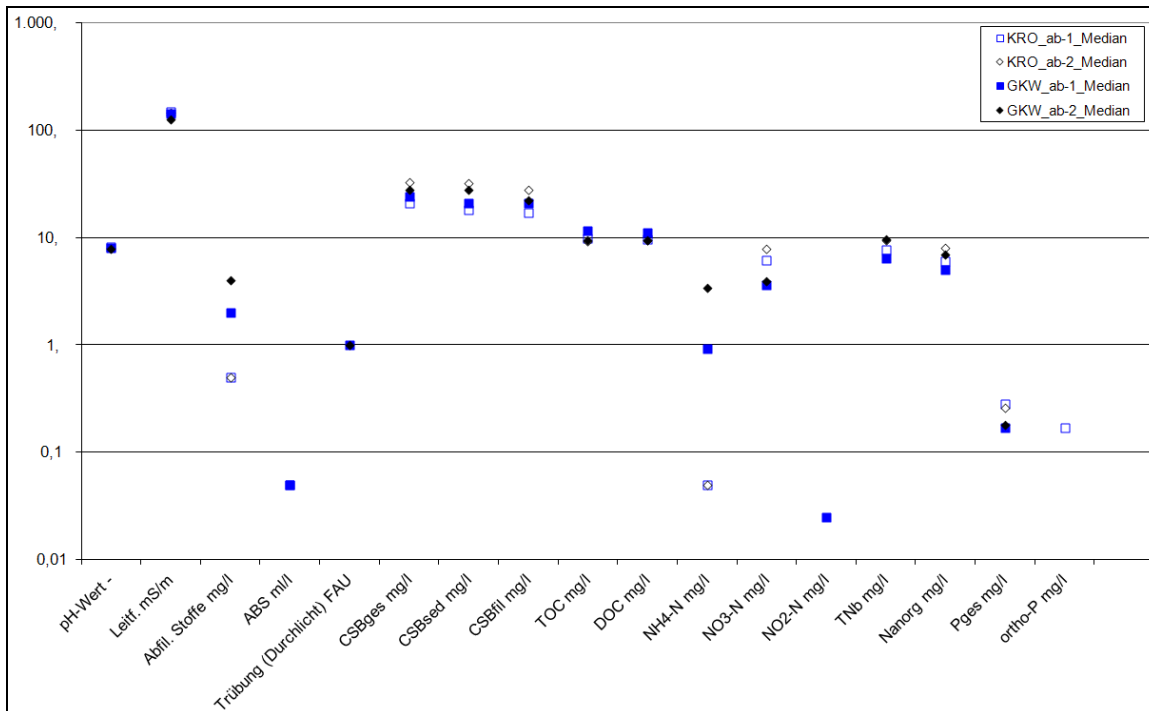


Bild 26: Vergleich Standardparameter, Screening 1 (08.08.12 – 19.08.12) und 2 (13.11.12 – 19.11.12), Ablauf KRO und GWK, Mediane

Hinsichtlich möglicher Punktquellen von Spurenstoffen im Einzugsgebiet der Kölner Klärwerke lassen sich folgende Aussagen treffen:

- Für Bisphenol A lässt sich eine Zufuhr über gewerbliches oder industrielles Abwasser ableiten, da sich in den Zuläufen beider Klärwerke im 2. Messzyklus in den Sonntagsproben geringere Konzentrationen ergeben als an den anderen Wochentagen. Da Bisphenol A als Grundchemikalie für die Industrie ein sehr weites Einsatzspektrum besitzt, besteht zur Verursacherermittlung weiterer Untersuchungsbedarf (Anhang 10.6 und 10.8).
- Auch die Ergebnisse für TCP sind auf einen gewerblichen und industriellen Anteil schließen, auch wenn die Wochenganglinie weniger deutlich als beim Bisphenol A ausfällt. Das Flammschutzmittel TCP ist Bestandteil diverser Zubereitungen und Produkte, so dass auch hier zur Lokalisierung möglicher Indirekteinleiter weiterer Untersuchungsbedarf besteht.
- Die Befunde für RKM sind in Rodenkirchen in den Samstags- und Sonntagsproben niedriger als an den restlichen Tagen, während in Stammheim kein Wochengang erkennbar ist (Anhang 10.6). Dies geht konform mit der Indirekteinleitersituation in den beiden Einzugsgebieten. RKM gelangen im Zuge der Anwendung in Krankenhäusern und diagnostischen Arztpraxen über den Patientenurin in die Kläranlage. Die Kölner Krankenhäuser sind vollständig im Einzugsgebiet von Stammheim ansässig, so dass gleichbleibende Befunde an allen Wochentagen plausibel sind. Die Rodenkirchener Befunde sind dagegen beeinflusst von den Patienten, die diagnostische Arztpraxen ohne Wochenendbetrieb im Einzugsgebiet besuchen.
- Bezüglich der anderen untersuchten Spurenstoffe mit Befunden oberhalb der Bestimmungsgrenze ist anhand der Daten der Einfluss der Kölner Gewerbe- und Industriebetriebe nicht erkennbar. Während DEHP und Benzotriazol bzw. Methyl-Benzotriazol durch bestimmungsgemäßen Gebrauch im

häuslichen, aber auch im nichthäuslichen Abwasser enthalten sein können, erfolgt der Eintrag von Pharmaka und Hormonen zum großen Teil über das häusliche Abwasser.

Neben den Spurenstoffanalysen wurden während des Screenings ökotoxikologische Tests der Abläufe von KA Rodenkirchen und GW Stammheim durchgeführt. Um die Wirkung auf die einzelnen Trophieebenen im Gewässer abzubilden, wurden der Fischeitertest, der Algentest, der Daphnientest und der Leuchtbakterien-Test durchgeführt. Ein G-Wert von 1 entspricht der unverdünnten untersuchten Abwasserprobe im jeweiligen Testverfahren (Verdünnungsstufe oder Verdünnungsfaktor $G = 1$ bei Verdünnung 1:1 bzw. 1:1,25 bei erforderlichen Verwendung einer Nährlösung gem. DIN). Der G-Wert (G_A, G_D, G_L, G_{Ei}) ist der kleinste Wert von G des Testansatzes (Gemisch aus Abwasser und Verdünnungswasser + Testorganismen), in dem unter den Bedingungen der jeweiligen Norm / des Verfahrens keine Hemmung (auf Wachstum, Schwimmfähigkeit, Biolumineszenz, Mortalität) festgestellt werden kann.

Es liegt bei den hier untersuchten Proben keine Toxizität / ökotoxische Wirkung vor, da für alle Biotests ein G-Wert von 1 ermittelt wurde (Tabelle 16).

Tabelle 16: Ergebnisse der ökotoxikologischen Tests von je 2 Abläufen im Rahmen des 2. Screenings der untersuchten Kläranlagen

Probe	Fischei-Test	Algen-Test	Daphnien-Test	Leuchtbakterien-Test
Methode	DIN 38415-6	DIN 38412-33	DIN 38412-30	DIN 38412-34
Einheit	G_{Ei}	G_A	G_D	G_L
Ablauf GW Stammheim (15.11.2012)	1	1	1	1
Ablauf GW Stammheim (18.11.2012)	1	1	1	1
Ablauf KA Rodenkirchen (15.11.2012)	1	1	1	1
Ablauf KA Rodenkirchen (18.11.2012)	1	1	1	1

4.2.2 Ergebnisse der Ozonzehrungstests

Die Versuche zur Ermittlung der Ozonzehrung (Bestimmung der Ozonexposition und der OH-Radikalexposition) wurden im Februar 2013 und im Juli 2013 für die Kläranlagen Rodenkirchen und Stammheim am ISA der RWTH Aachen durchgeführt. Im Oktober 2013 wurde für die Kläranlage Rodenkirchen ein dritter Ozonzehrungsversuche inkl. Spurenstoffanalyse durchgeführt. Im Rahmen der ersten Untersuchungen im Februar wurde zunächst auf die Bestimmung der OH-Radikalexposition verzichtet, da diese keine Verwendung im modelltechnischen Ansatz der CFD-Simulation findet. Die wiederholte Aufnahme des Zehrungsprofils im Juli 2013 war erforderlich, da zum Zeitpunkt der Probenahme im Februar keine gesicherten Trockenwetterbedingungen (Nachlaufphase eines Niederschlagsereignisses) vorlagen. Untersucht wurde das Zehrungsverhalten des biologisch gereinigten Abwassers (Ablauf Nachklärung) bei der Zugabe von 5 und 10 mg O_3/L . Bei der dritten Versuchreihe erfolgte die Bestimmung der Ozon- und OH-Radikalexposition für eine spezifische Ozonzehrung von $0,7 g_{O_3}/g_{DOC}$ sowie die Analyse von Spurenstoffen.

1. Versuchsreihe

Der DOC-Gehalt der Tagesmischprobe (Ablauf NK) des GWK Stammheims lag bei 11 mg/l, der der KA Rodenkirchen betrug 16 mg/l. Die pH-Werte der beiden Proben lagen im typischen Bereich (GWK Stammheim: pH 6,8; KA Rodenkirchen: pH 7,2).

Bild 25 zeigt den zeitlichen Verlauf der Ozonkonzentration in der wässrigen Phase. Das Zehrungsverhalten der untersuchten Wässer und Ozondosen ist nicht identisch. Auffallend ist, dass infolge der Zugabe von 10 mg₀₃/l das Abwasser des GWK Stammheim ein deutlich stärkeres Zehrungsverhalten zeigt, als das Abwasser der KA Rodenkirchen, obwohl bei letzterem eine höhere organische Hintergrundbelastung vorliegt. Bei der Zugabe einer geringeren Ozondosis in Höhe von 5 mg₀₃/l hingegen ergibt sich eine Umkehrung des Zehrungsverhaltens der beiden Abwässer. Das qualitative kläranlagenspezifische Zehrungsverhalten (kleineres k_{obs} bei höherer Ozondosis) ist indes für beide untersuchten Proben plausibel.

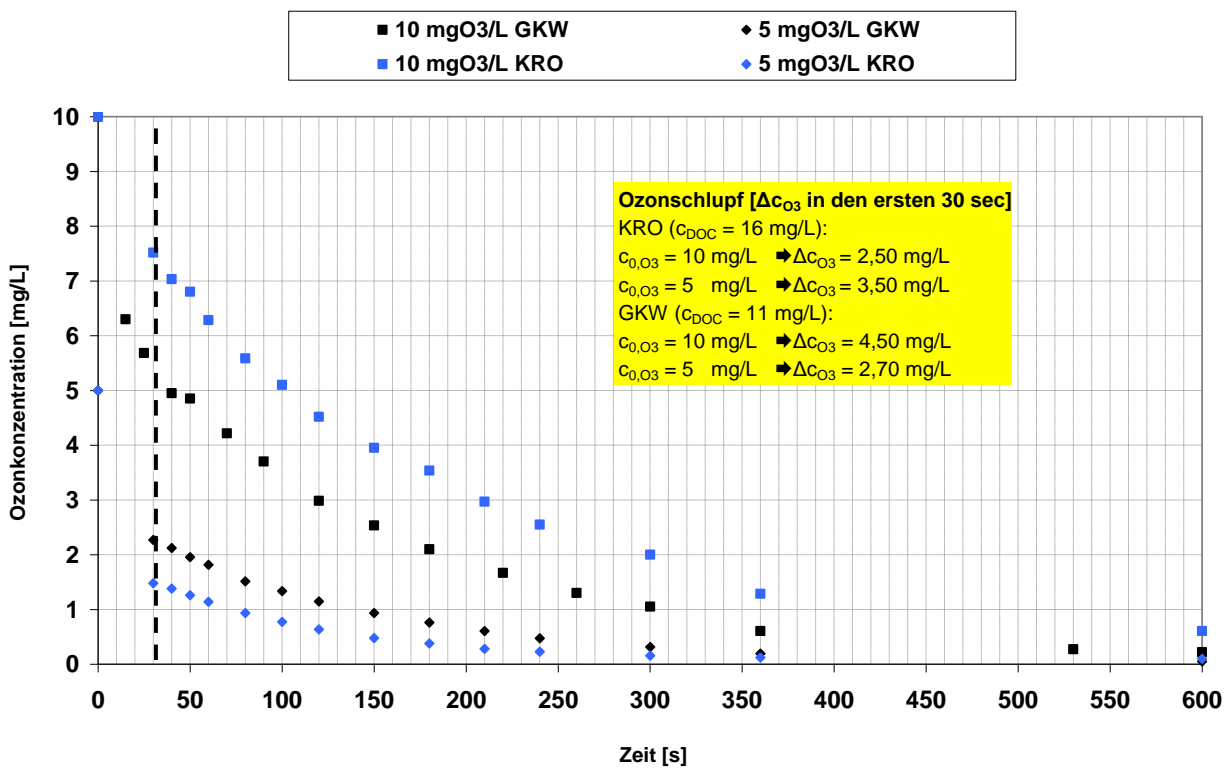


Bild 25: Verlauf der Ozonkonzentrationen der Abwässer (Ablauf NK) des GWK Stammheims und der KA Rodenkirchen für zwei applizierte Ozondosen (5 und 10 mg₀₃/l) der 1. Versuchsreihe (Februar 2013)

Anhand der aufgenommenen Ozonprofile erfolgt die Ermittlung der Reaktionskonstante $k_{obs,3}$ für den Zeitraum $20 s < t < 240 s$ (Bild 26 und Bild 27). Die anderen beiden von NÖTHER (2009) postulierten Reaktionskonstanten $k_{obs,2}$ ($0,2 s < t < 20 s$) und $k_{obs,1}$ ($0 s < t < 0,2 s$) werden unter Berücksichtigung des Proportionalitätsfaktors in Höhe von sechs abgeschätzt. Die im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen zur Verfügung stehende Versuchsmethodik ermöglicht es nicht, diese kurzen Zeiträume zu erfassen.

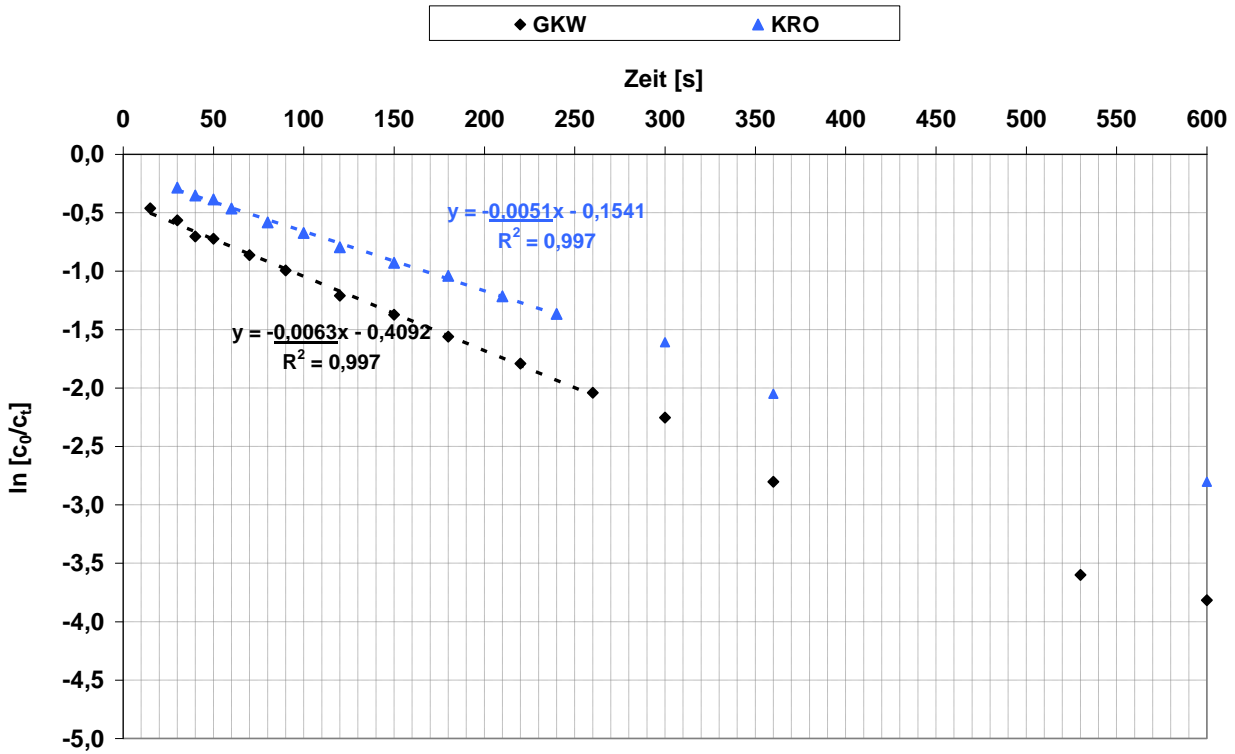


Bild 26: $k_{obs,3}$ bei einer Ozonzugabe von 10 mg_{O_3}/l für das GKW Stammheim und die KA Rodenkirchen im Rahmen der ersten Untersuchungen im Februar 2013

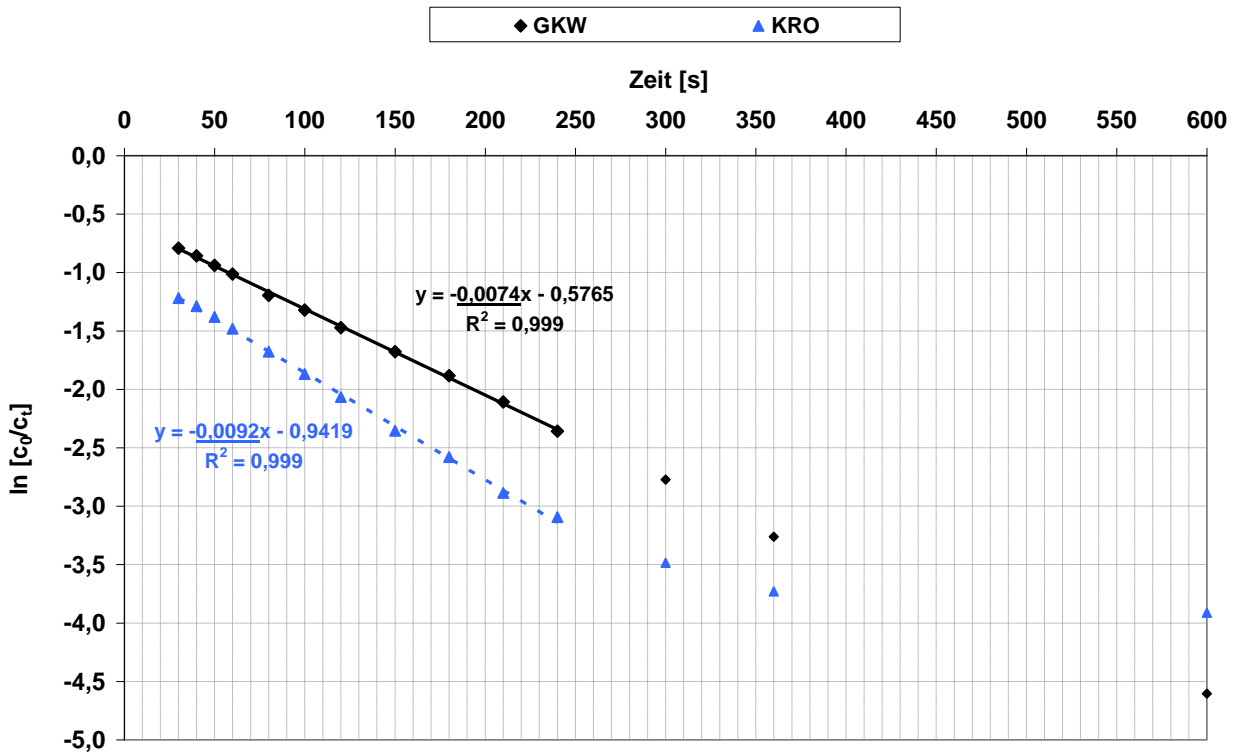


Bild 27: $k_{obs,3}$ bei einer Ozonzugabe von 5 mg_{O_3}/l für das GKW Stammheim und die KA Rodenkirchen im Rahmen der ersten Untersuchungen im Februar 2013

5 mg₀₃/L KA Rodenkirchen:

- Langsame Reaktion: 20 s < t < 240 s $k_{\text{obs},3} = 0,0092 \text{ s}^{-1}$ gemessener Wert
- Mittlere Reaktion: 0,2 s < t < 20 s $k_{\text{obs},2} = 0,0552 \text{ s}^{-1}$ errechneter Wert
- Schnelle Reaktion: 0 s < t < 0,2 s $k_{\text{obs},1} = 0,3312 \text{ s}^{-1}$ errechneter Wert

10 mg₀₃/L KA Rodenkirchen:

- Langsame Reaktion: 20 s < t < 240 s $k_{\text{obs},3} = 0,0051 \text{ s}^{-1}$ gemessener Wert
- Mittlere Reaktion: 0,2 s < t < 20 s $k_{\text{obs},2} = 0,0306 \text{ s}^{-1}$ errechneter Wert
- Schnelle Reaktion: 0 s < t < 0,2 s $k_{\text{obs},1} = 0,1836 \text{ s}^{-1}$ errechneter Wert

5 mg₀₃/L GWK Stammheim:

- Langsame Reaktion: 20 s < t < 300 s $k_{\text{obs},3} = 0,0074 \text{ s}^{-1}$ gemessener Wert
- Mittlere Reaktion: 0,2 s < t < 20 s $k_{\text{obs},2} = 0,044 \text{ s}^{-1}$ errechneter Wert
- Schnelle Reaktion: 0 s < t < 0,2 s $k_{\text{obs},1} = 0,2664 \text{ s}^{-1}$ errechneter Wert

10 mg₀₃/L GWK Stammheim:

- Langsame Reaktion: 20 s < t < 240 s $k_{\text{obs},3} = 0,0063 \text{ s}^{-1}$ gemessener Wert
- Mittlere Reaktion: 0,2 s < t < 20 s $k_{\text{obs},2} = 0,0378 \text{ s}^{-1}$ errechneter Wert
- Schnelle Reaktion: 0 s < t < 0,2 s $k_{\text{obs},1} = 0,2268 \text{ s}^{-1}$ errechneter Wert

2. Versuchsreihe

Zur Überprüfung des Zehrungsverhaltens und aufgrund der Tatsache, dass im Zuge der ersten Probenahme eine Verdünnung infolge eines Regenereignisses nicht ausgeschlossen werden konnte, wurden die Untersuchungen im Juli 2013 erneut für beide Kläranlagen durchgeführt. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde auch die OH-Radikalexposition ermittelt. Die organische Hintergrundbelastung beider Kläranlagen war wesentlich geringer als bei den Untersuchungen im Februar 2013. Der DOC-Gehalt der Tagesmischprobe des GWK Stammheims lag bei 6,8 mg/l, für den Ablauf der Nachklärung der KA Rodenkirchen lag die DOC-Konzentration bei 6,6 mg/l. Die pH-Werte der beiden Abwasserproben lagen für das GWK Stammheim bei pH 7,8 und für die KA Rodenkirchen bei pH 7,5.

In Bild 28 ist das Ozonprofil beider Kläranlagen und beider untersuchten Ozondosen dargestellt, in Bild 29 ist der korrespondierende Verlauf der pCBA-Konzentration zu sehen. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Untersuchungen ist das Zehrungsverhalten der beiden Kläranlagen bei einer applizierten Ozondosis von 10 mgO₃/L nahezu identisch. Bei einer Ozonzugabe von 5 mgO₃/L zeigt die KA Rodenkirchen – wie bei den vorherigen Untersuchungen – erneut ein etwas höheres Zehrungspotenzial auf. Der geringfügig bessere Abbau von pCBA der untersuchten Probe des GWK Stammheims im Vergleich zur KA Rodenkirchen ist auf die erhöhte Ozonexposition zurückzuführen, da diese auch die OH-Radikalbildung erhöht.

Die im Zuge dieser Untersuchungen ermittelten $k_{\text{obs},3}$ -Werte sind in Bild 30 (10 mg₀₃/l) und in Bild 31 (5 mg₀₃/l) dargestellt. Im Vergleich zur ersten Versuchsreihe wurden bei diesen Untersuchungen höhere Reaktionskonstanten ermittelt.

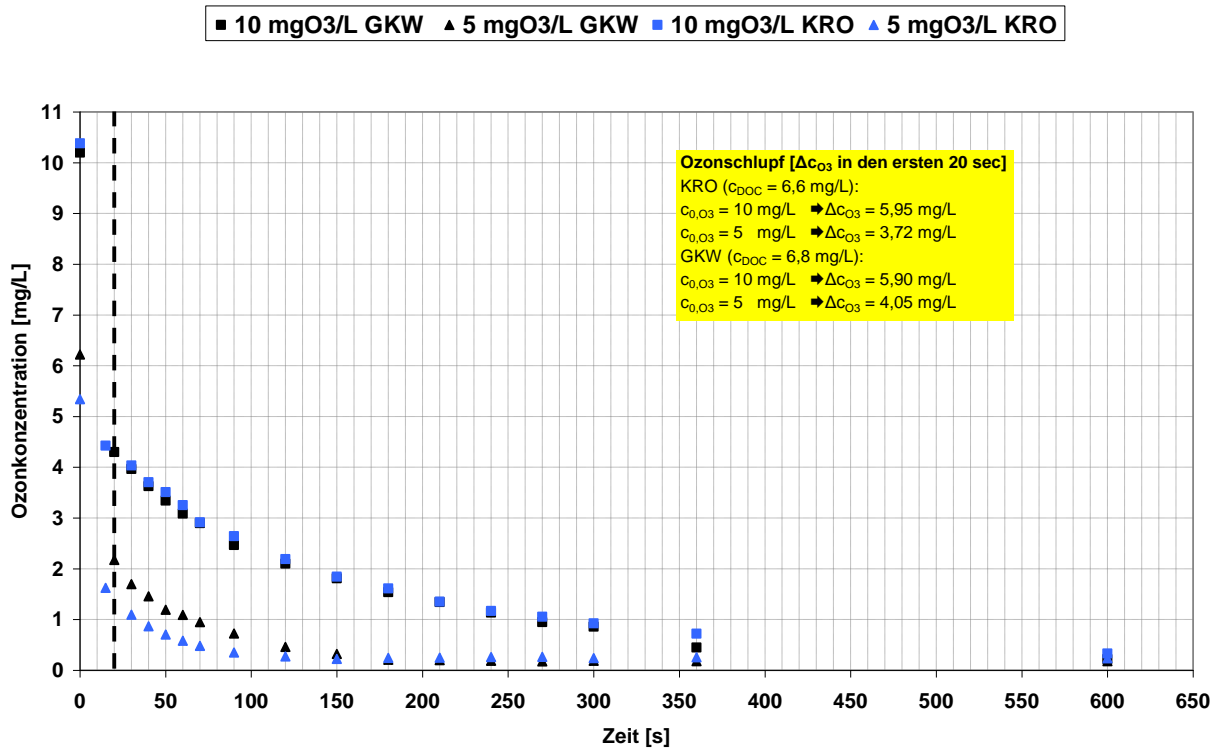


Bild 28: Verlauf der Ozonkonzentrationen des GKW Stammheims und der KA Rodenkirchen für zwei applizierte Ozondosen (5 und 10 mgO₃/l) der 2. Versuchsreihe (Juli 2013)

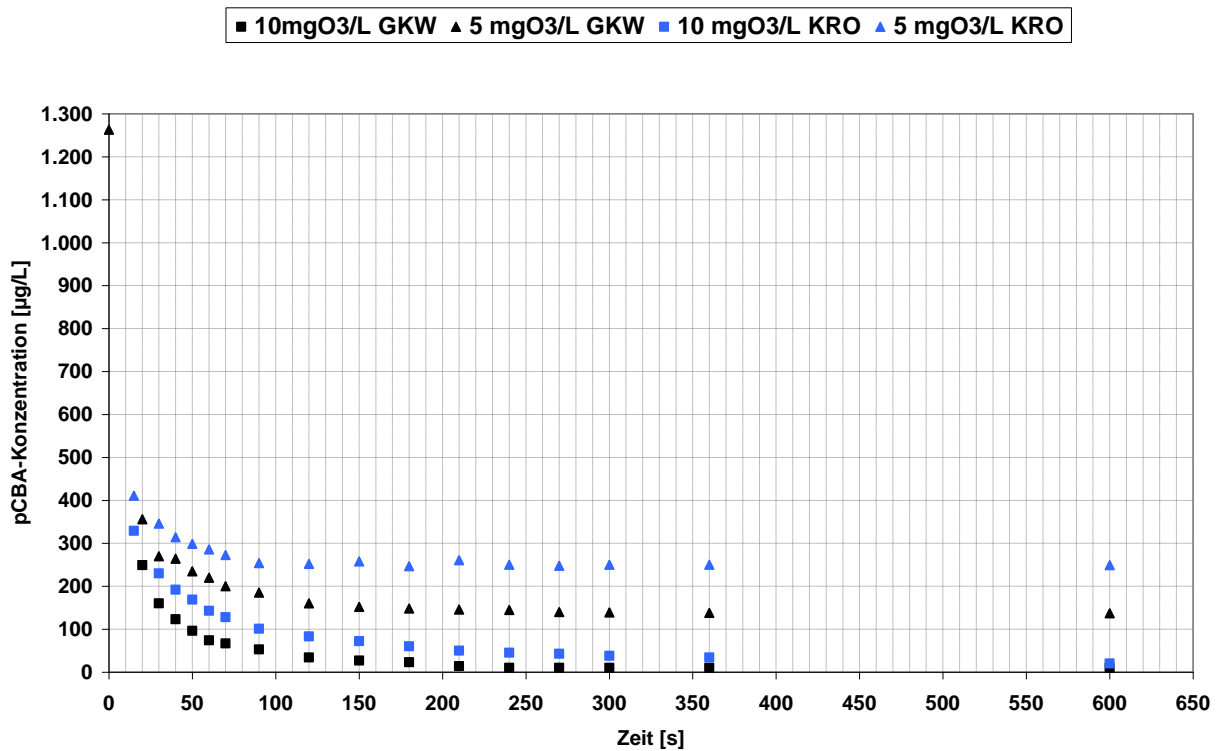


Bild 29: Verlauf der pCBA-Konzentrationen des GKW Stammheims und der KA Rodenkirchen für zwei applizierte Ozondosen (5 und 10 mgO₃/l) der 2. Versuchsreihe (Juli 2013)

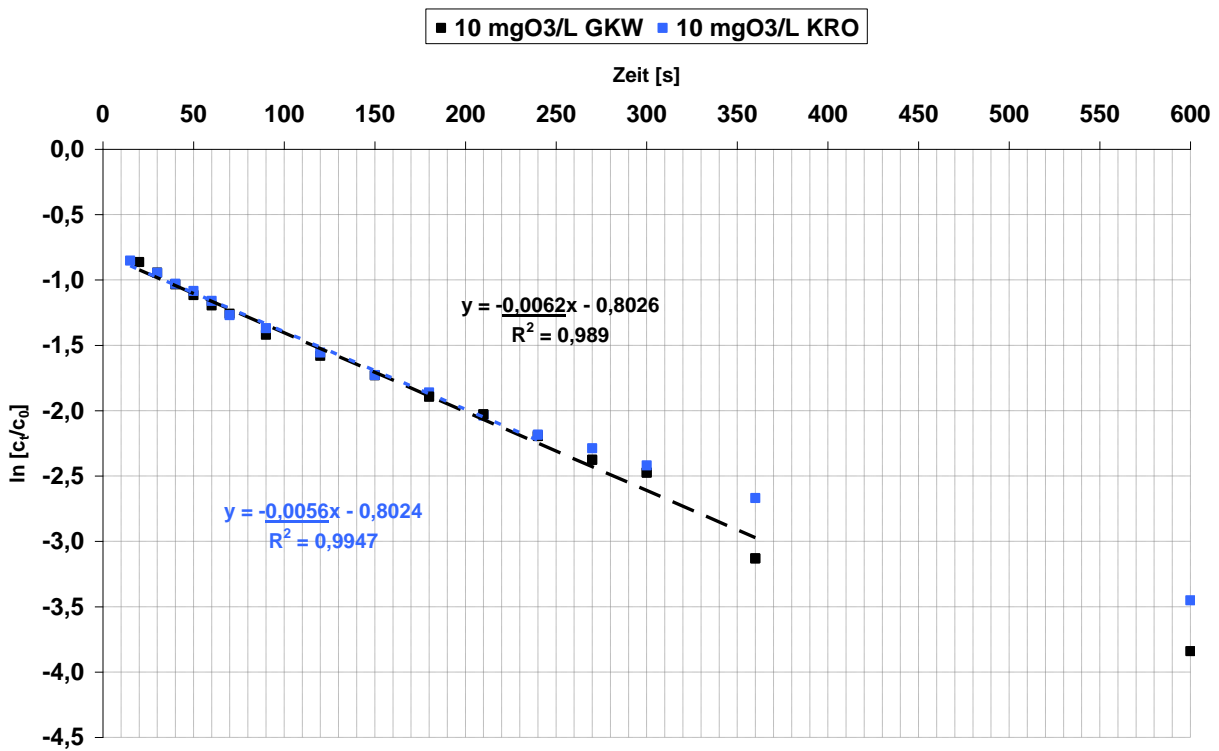


Bild 30: $k_{obs,3}$ bei einer Ozonzugabe von 10 mgO₃/l für das GWK Stammheim und die KA Rodenkirchen im Rahmen der zweiten Untersuchungen im Juli 2013

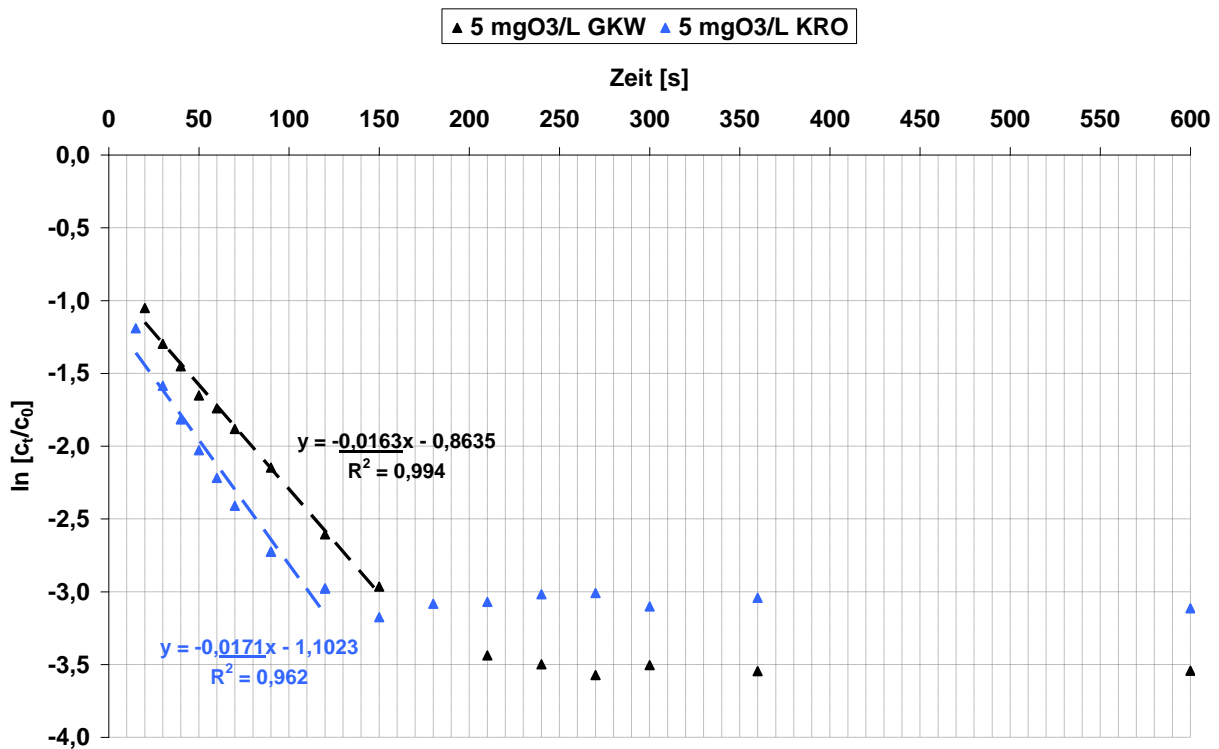


Bild 31: $k_{obs,3}$ bei einer Ozonzugabe von 5 mgO₃/l für das GWK Stammheim und die KA Rodenkirchen im Rahmen der zweiten Untersuchungen im Juli 2013

5 mg₀₃/L KA Rodenkirchen:

- Langsame Reaktion: 20 s < t < 240 s $k_{obs,3} = 0,0171 \text{ s}^{-1}$ gemessener Wert
- Mittlere Reaktion: 0,2 s < t < 20 s $k_{obs,2} = 0,1026 \text{ s}^{-1}$ errechneter Wert
- Schnelle Reaktion: 0 s < t < 0,2 s $k_{obs,1} = 0,6156 \text{ s}^{-1}$ errechneter Wert

10 mg₀₃/L KA Rodenkirchen:

- Langsame Reaktion: 20 s < t < 240 s $k_{obs,3} = 0,0056 \text{ s}^{-1}$ gemessener Wert
- Mittlere Reaktion: 0,2 s < t < 20 s $k_{obs,2} = 0,0336 \text{ s}^{-1}$ errechneter Wert
- Schnelle Reaktion: 0 s < t < 0,2 s $k_{obs,1} = 0,2016 \text{ s}^{-1}$ errechneter Wert

5 mg₀₃/L GWK Stammheim:

- Langsame Reaktion: 20 s < t < 300 s $k_{obs,3} = 0,0163 \text{ s}^{-1}$ gemessener Wert
- Mittlere Reaktion: 0,2 s < t < 20 s $k_{obs,2} = 0,0978 \text{ s}^{-1}$ errechneter Wert
- Schnelle Reaktion: 0 s < t < 0,2 s $k_{obs,1} = 0,5868 \text{ s}^{-1}$ errechneter Wert

10 mg₀₃/L GWK SStammheim:

- Langsame Reaktion: 20 s < t < 240 s $k_{obs,3} = 0,0062 \text{ s}^{-1}$ gemessener Wert
- Mittlere Reaktion: 0,2 s < t < 20 s $k_{obs,2} = 0,0372 \text{ s}^{-1}$ errechneter Wert
- Schnelle Reaktion: 0 s < t < 0,2 s $k_{obs,1} = 0,2232 \text{ s}^{-1}$ errechneter Wert

Zur abschließenden Einordnung des Zehrungsverhaltens wird ein Vergleich mit anderen Abwässern vorgenommen. Hierzu wird auf die Daten von SCHUHMACHER (2005) (KA Ruhleben und KA Braunschweig) und auf Untersuchungen, die im Rahmen des MKULNV-Projektes „Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon“ (KA Bad Sassendorf und KA Duisburg-Vierlinden) durchgeführt wurden, zurückgegriffen. Eine Gegenüberstellung der Ozon- und OH-Radikalexposition ist in den nachfolgenden Abbildungen für vergleichbare Ozonzugaben dargestellt.

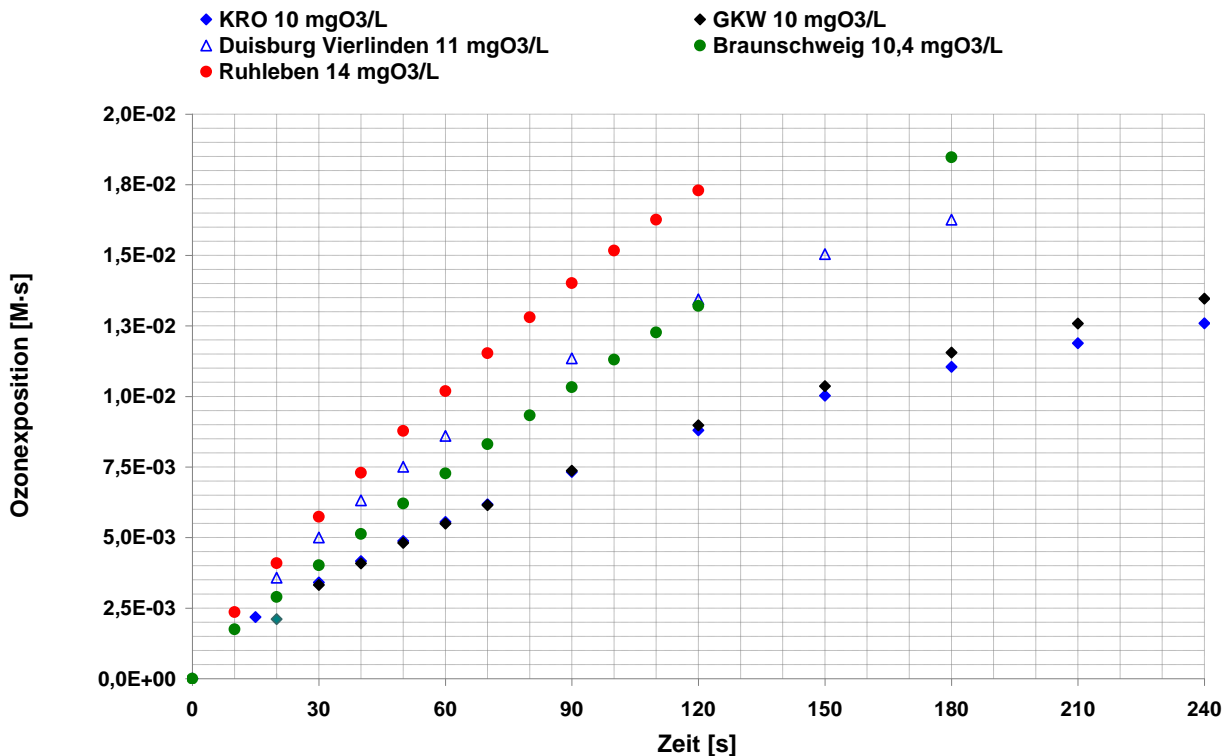


Bild 32: Ozonexposition verschiedener Abläufe infolge einer Ozonzugabe von mehr als 10 mg₀₃/l

In Bild 32 ist die Ozonexposition infolge einer Ozonzugabe von etwa 10 mgO₃/l – Ausnahme KA Ruhleben mit 14 mgO₃/l – aufgeführt. Aufgrund der deutlich höheren Ozonzugabe weist die KA Ruhleben demnach auch die höchste Ozonexposition aus. Die Ozonexposition der hier untersuchten Abwässer ist im Vergleich zu den Abwässern der Kläranlagen Duisburg-Vierlinden und Braunschweig geringer, was auf die höhere Ozonzehrung zurückgeführt werden kann.

Die zur Ozonexposition korrespondierende OH-Radikalexposition ist in Abbildung 4-8 dargestellt. Aufgrund der stärkeren Ozonzehrung der Proben des GWK Stammheims ist die Radikalexposition höher, als die der anderen Anlagen. Für die KA Rodenkirchen trifft dies nicht zu (Bild 33).

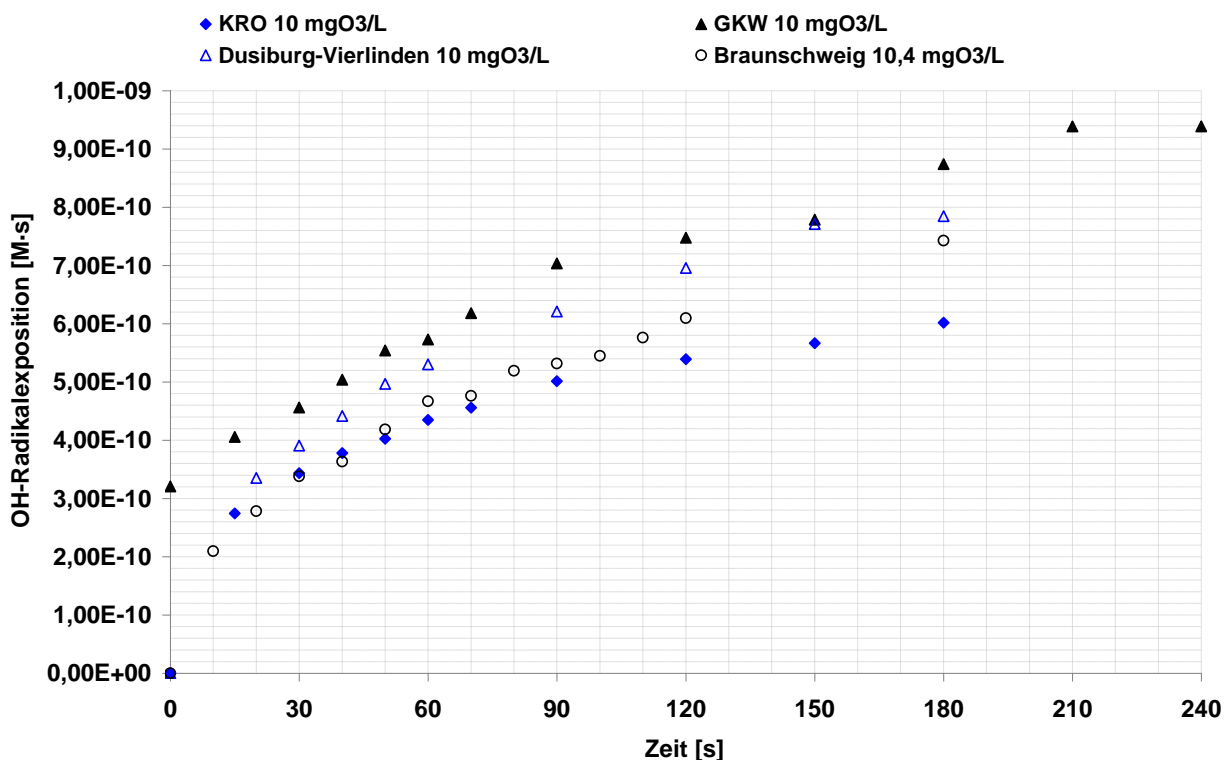


Bild 33: OH-Radikalexposition verschiedener Abläufe infolge einer Ozonzugabe von mehr als 10 mgO₃/l

Die Ozon- und OH-Radikalexpositionen für eine Ozonzugabe in Höhe von 5 mgO₃/l sind in Bild 34 und Bild 35 dargestellt. Auch für diese Ozonzugabe liegt die Ozon- bzw. OH-Radikalexposition der beiden Kölner Kläranlagen in Bezug auf die beiden Vergleichsanlagen KA Duisburg-Vierlinden und KA Bad Sassendorf im mittleren Bereich.

Es kann festgehalten werden, dass das Zehrungsverhalten der beiden Kölner Kläranlagen keine hohen Abweichungen zueinander aufweist und somit eine spätere Übertragung der auf der KA Rodenkirchen gewonnenen Erkenntnisse auf das GWK Stammheim möglich ist. Da die beiden Versuchsreihen bezüglich der observierten Reaktionskonstanten abweichende Ergebnisse aufweisen, die Konstanten aber Eingang in das mathematische Modell finden, wird vorgeschlagen, das CFD-Modell in der zweiten Projektphase anhand des umgesetzten Ozonreaktors auf der KA Rodenkirchen einer Validierung anhand realer Anlagendaten zu unterziehen.

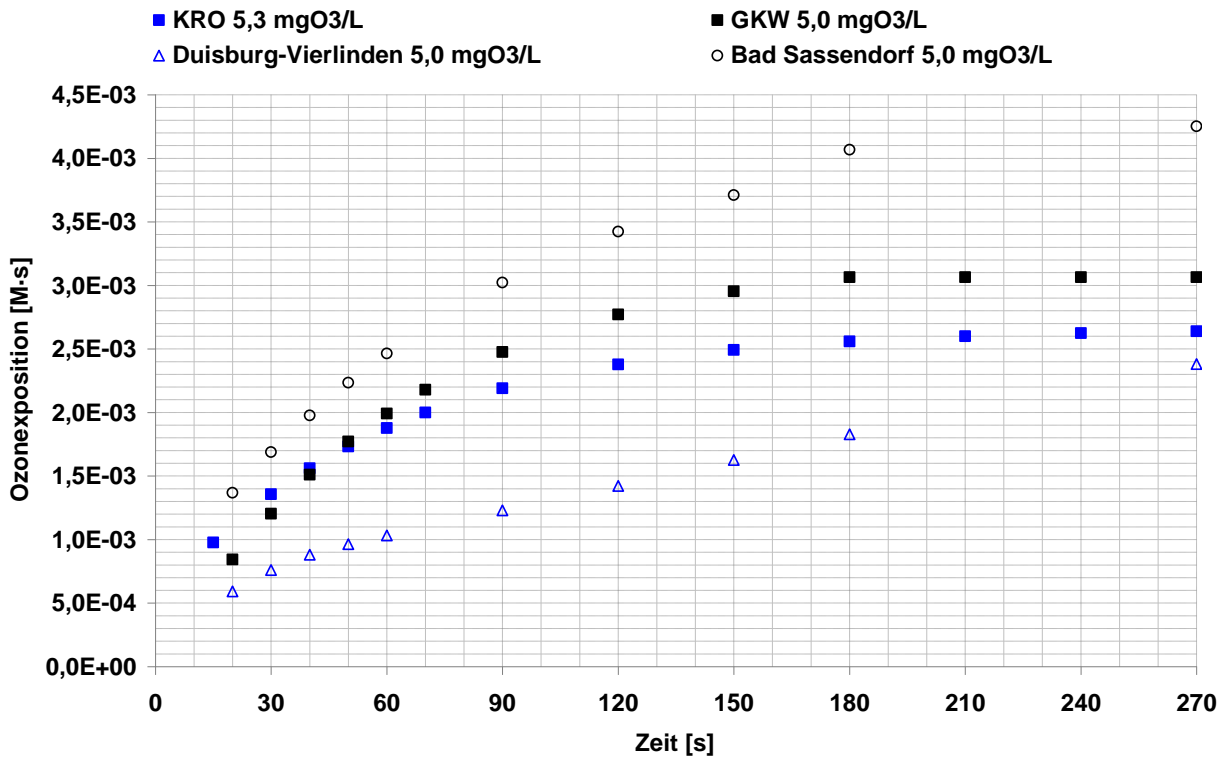


Bild 34: Ozonexposition verschiedener Abläufe infolge einer Ozonzugabe von 5 mg_{o3}/l

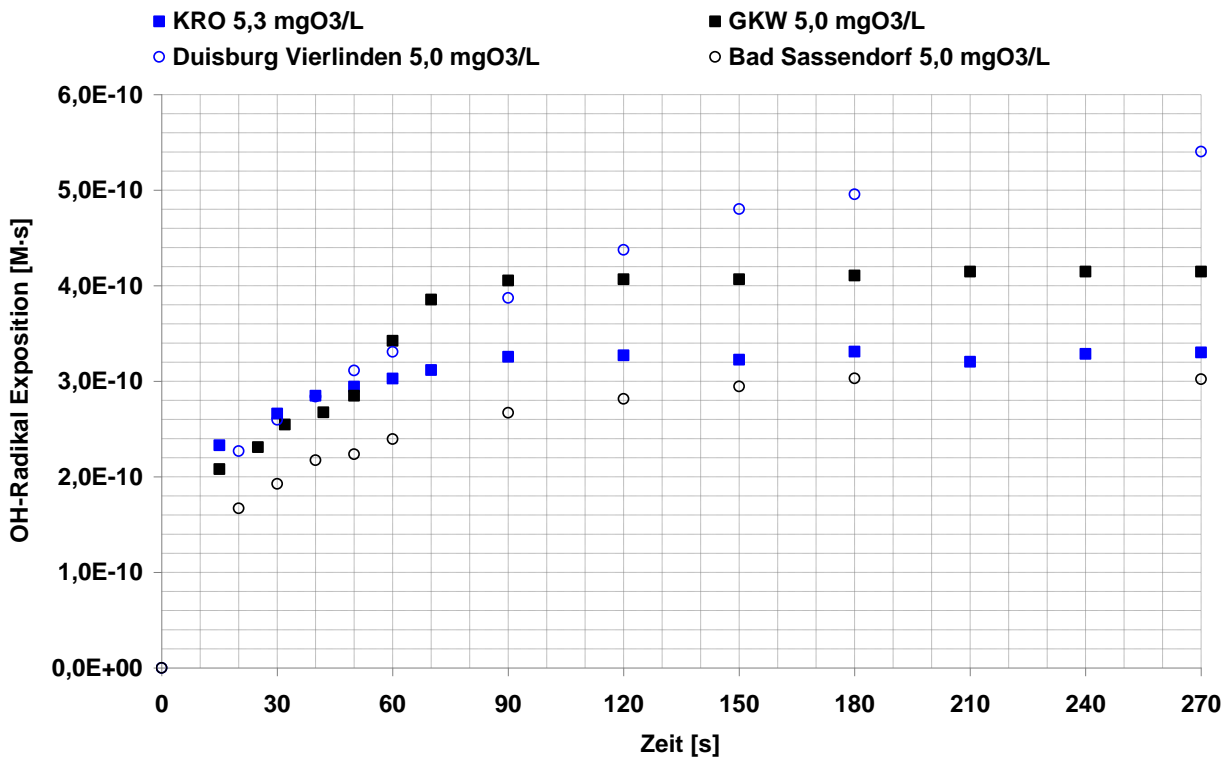


Bild 35: OH-Radikalexposition verschiedener Abläufe infolge einer Ozonzugabe von 5 mg_{o3}/l

3. Versuchsreihe

Bei dieser Versuchsreihe erfolgte neben der Ermittlung der Ozon- und OH-Radikalexposition auch die Untersuchung zum Abbau einiger organischer Spurenstoffe.

In Bild 36 ist der Konzentrationsverlauf des Ozons für beide Ansätze (KA Rodenkirchen) wiedergegeben. Beide Ansätze zeigen ein qualitativ gleiches Zehrungsverhalten. Die Initialzehrung liegt bei beiden Versuchseinstellungen (VE) in der gleichen Größenordnung (VE I: 3,8 mg_{O3}/l; VE II: 3,6 mg_{O3}/l). Bei der Interpretation der Expositionen sind die verschiedenen Ozondosen zu beachten, da diese die absoluten Expositionsangaben beeinflussen. Die im Rahmen der dritten Versuchsreihe (VE I) ermittelte Ozon- und OH-Radikalexposition ist in Bild 37 (Ozonexposition) und Bild 38 (OH-Radikalexposition) aufgeführt. Zur Einordnung der Ergebnisse sind die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe ebenfalls mit aufgeführt. Es wird ersichtlich, dass es insbesondere bei der OH-Radikalexposition zu Abweichungen in Bezug auf die zweite Versuchsreihe kommt (Bild 38). Die ermittelte OH-Radikalexposition der dritten Versuchsreihe ist um den Faktor 3 niedriger als die der zweiten Versuchsreihe mit einer Ozonzugabe von 5 mg_{O3}/l. Aufgrund des zeitlichen Abstands der einzelnen Untersuchungen bzw. der Verwendung realer Abwassermatrix ist eine Ursachenermittlung nur bedingt möglich. Da modelltechnisch die Berücksichtigung der OH-Radikale zur Elimination von Spurenstoffen nicht erfolgt, wird hier auf eine weitergehende Ursachenbetrachtung für die geringe OH-Radikalexposition der dritten Versuchsreihe verzichtet.

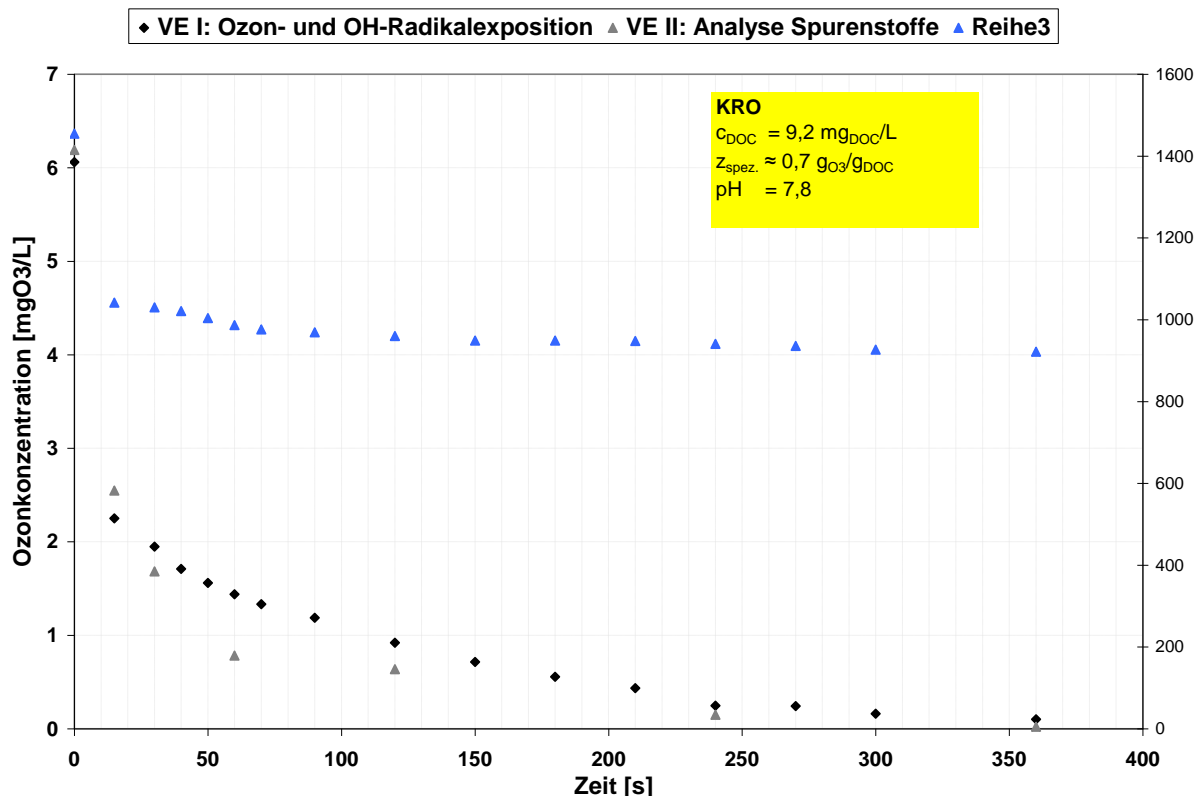


Bild 36: Verlauf der Ozonkonzentrationen der KA Rodenkirchen bei einem $z_{spez.}$ in Höhe von 0,7 g_{O3}/g_{DOC}

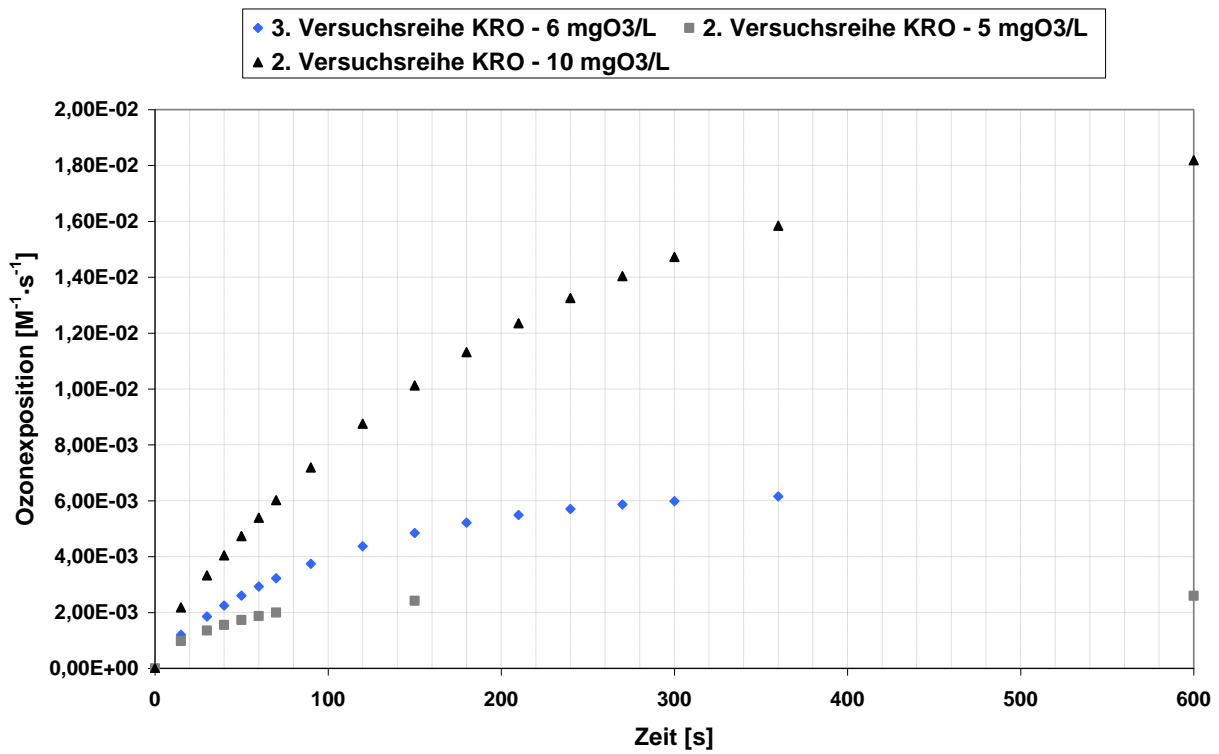


Bild 37: Ozonexposition der KA Rodenkirchen für unterschiedliche Ozonzugaben

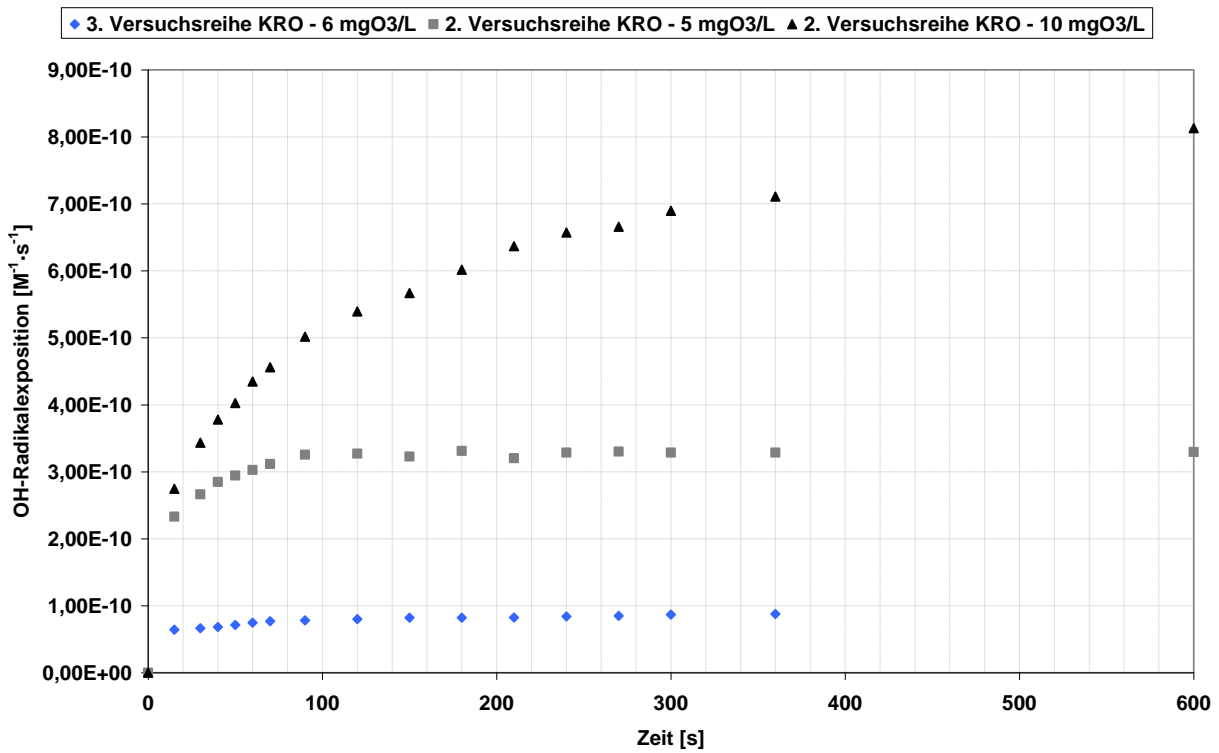


Bild 38: OH-Radikalexposition der KA Rodenkirchen für unterschiedliche Ozonzugaben

Abschließend werden für die KA Rodenkirchen alle im Rahmen der ersten Projektphase aufgenommenen Ozonprofile zusammenfassend in Bild 39 dargestellt. Bis auf die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe (Regenwassereinfluss) zeigen die Ozonprofile der zweiten und dritten Versuchsreihe einen qualitativ gleichen Verlauf. In Abhängigkeit der Ozondosis erfolgt eine Parallelverschiebung der Kurven.

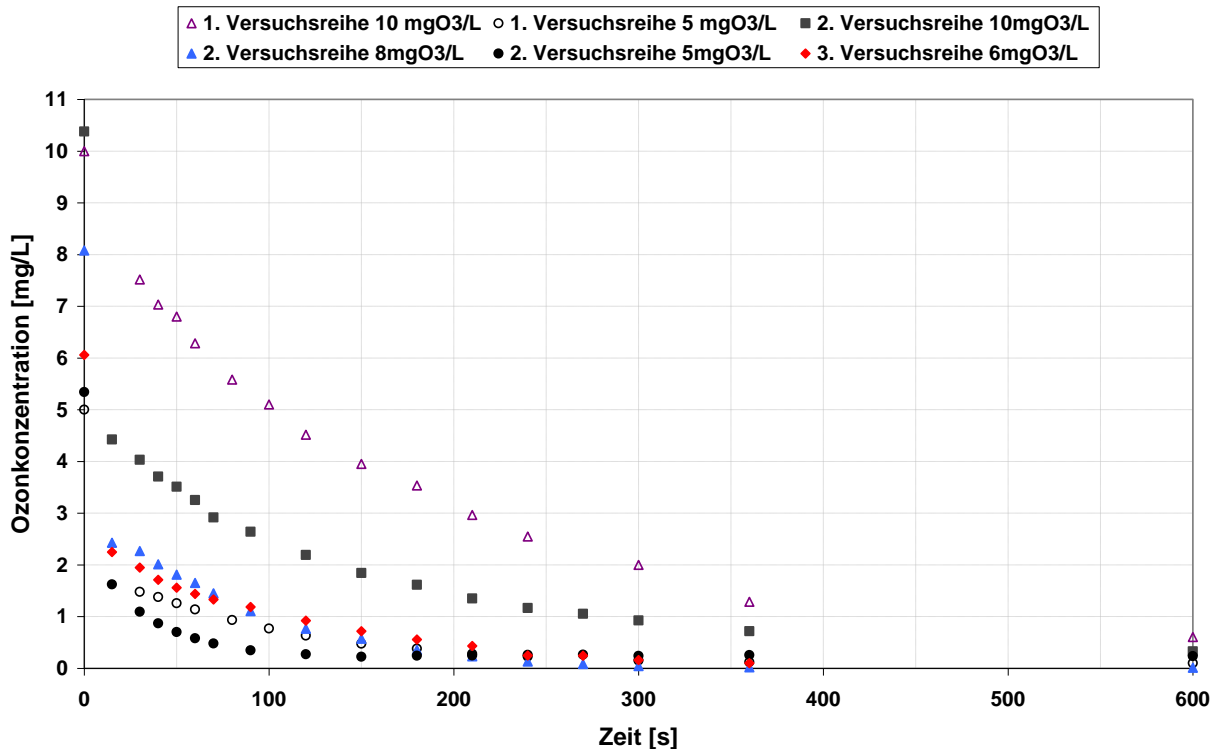


Bild 39: Aufgenommene Ozonprofile der KA Rodenkirchen für unterschiedliche Ozondosen und Abwasserproben

Die Verfolgung von Konzentrationen einer Auswahl von Spurenstoffen wurde durchgeführt, die Ergebnisse sind aber aus methodischen Gründen mit Unsicherheit behaftet. Aufgrund des höheren erforderlichen Probenvolumens für die Spurenstoffanalyse (400 ml) musste der Abbruch der Ozonreaktion durch die Zugabe von Indigotrisulfonat unmittelbar im Ozonungs-Batch-Reaktor (800 ml) erfolgen und nicht wie sonst im Probenahmegefäß (20 ml). Hierdurch kann eine hinreichend kurze und vollständige Homogenisierung der Ozonlösung mit Indigotrisulfonat aufgrund des größeren Reaktorvolumens nicht sichergestellt werden, so dass eine weitere Oxidation der Stoffe nicht ausgeschlossen werden kann. Zudem war für die Bestimmung der Spurenstoffkonzentration für die verschiedenen Untersuchungszeitpunkte (15, 30, 60, 120, 180, 240, 360 s) jeweils ein eigener Versuchsansatz erforderlich, was eine weitere methodische Unsicherheit darstellt.

Im Vergleich zu den Analysenergebnissen des Anlagen-Screenings wurden in der Nullprobe des Versuchsansatzes deutlich geringe Ausgangskonzentrationen gemessen. Die oben aufgeführten methodische Unsicherheiten und die vorliegenden Analysenergebnisse (siehe Anhang 10.1) sind ein weiteres Indiz dafür, dass die hier erreichten Abbauraten als nicht repräsentativ eingeschätzt werden können.

Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen können folgende Schlussfolgerungen getroffen werden:

- Das Zehrungsverhalten der beiden untersuchten Abwasserproben des GWK Stammheim und der KA Rodenkirchen kann als gleichwertig angesehen werden und liegen im normalen Schwankungsbereich kommunaler Kläranlagen.

- Für die KA Rodenkirchen konnten die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe durch die dritte Versuchsreihe reproduziert werden. Das GWK Stammheim wurde in der dritten Versuchsreihe nicht untersucht.
- Die hier ermittelten Ozon- und OH-Radikalexpositionen liegen im Bereich der zuvor bei anderen Kläranlagen ermittelten Werte. Eine Ausnahme stellt die geringe OH-Radikalexposition der dritten Versuchsreihe im Vergleich zur zweiten Versuchsreihe (KA Rodenkirchen) dar.

4.2.3 Ergebnisse der Kleinsäulenschnellfildertests (RSSCT)

In Tabelle 17 sind die Konzentrationen des DOC und CSB_{filtr} sowie der untersuchten Spurenstoffe im Zulauf der RSSCT (entnommen aus Probenahmestelle Säulenzulauf gem. Bild 8) dargestellt. Deutlich wird, dass die mittleren Konzentrationen der untersuchten Pharmaka – abgesehen von Clarithromycin und Sulfamethoxazol – im Ablauf der KA Rodenkirchen auf einem geringfügig höheren Niveau liegen als im Ablauf des GWK Stammheim. Die beiden untersuchten Industriechemikalien Methyl-Benzotriazol und 1H-Benzotriazol liegen im Abwasser der KA Stammheim im Mittel um den Faktor von etwa 2 resp. 3 höher als in Rodenkirchen. Der DOC und CSB liegt im Abwasser des GWK Stammheim im Mittel bei etwa 8 resp. 20 mg/l.

Tabelle 17: Ermittelte Konzentrationen im Vorlagebehälter (Zulauf) der RSSCT während der Versuchsdurchführung mit den Abläufen KA Rodenkirchen und GWK Stammheim

Parameter	Einheit	Zulaufkonzentration während des RSSCT-Versuchs mit Ablauf KA Rodenkirchen			Zulaufkonzentration während des RSSCT-Versuchs mit Ablauf GWK Stammheim		
		Min	Mittel (n=12)	Max	Min	Mittel (n=12)	Max
DOC	mg/l	8,49	9,49	10,61	7,51	7,93	8,27
		Min	Mittel (n=5)	Max	Min	Mittel (n=5)	Max
CSB _{filtr}	mg/l	21	24	28	19	20	21
		Min	Mittel (n=4)	Max	Min	Mittel (n=5)	Max
Clarithromycin	ng/l	53	71	94	85	92	106
Sulfamethoxazol	ng/l	224	354	467	323	467	581
N4-Acetyl-Sulfamethoxazol	ng/l	nicht nachweisbar			21	24	28
Diclofenac	ng/l	2638	2876	3160	2181	2273	2336
Ibuprofen	ng/l	nicht auswertbar			nicht auswertbar		
Naproxen	ng/l	nicht nachweisbar			nicht nachweisbar		
Carbamazepin	ng/l	711	858	963	720	743	757
Atenolol	ng/l	489	581	646	267	287	300
Metoprolol	ng/l	1459	1634	1794	919	954	976
Sotalol	ng/l	341	414	482	276	291	308
Methyl-Benzotriazol	ng/l	3404	3582	3734	6079	7250	8422
1H-Benzotriazol	ng/l	4910	5406	5999	13416	14643	16059

Im Folgenden sind die aus den RSSCT ermittelten Durchbruchskurven dargestellt. Dazu wurde eine Auftragung des behandelten Abwassers gegen die durchgesetzten Bettvolumen [$\text{m}^3_{\text{Abwasser}}/\text{m}^3_{\text{GAK}}$] gewählt. Die Konzentration (c) des jeweiligen betrachteten Stoffs ist als auf den Zulauf normierte Konzentration (c_0) angegeben. Im Falle des DOC wurde als c_0 der jeweils korrespondierende Messwert aus der Zulaufprobe für die Normierung verwendet. Für die untersuchten Spurenstoffe und den CSB_{filt} wurde der Mittelwert gem. Tabelle 17 zur Normierung verwendet, da hier nicht für jede Ablaufprobe aus den Säulen eine Probe aus dem Zulauf zur Verfügung stand.

Dargestellt sind in Bild 41, Bild 42 und Bild 43 die Durchbruchskurven für DOC, Carbamazepin und Diclofenac für die in den RSSCT-Versuchen mit Ablauf der KA Rodenkirchen eingesetzten GAK. In Bild 43, Bild 44 und Bild 45 sind die Durchbruchskurven für den Ablauf des GWK Stammheim dargestellt. Der DOC kann im Gegensatz zum CSB_{filt} auch zu Beginn der RSSCT bei entsprechend hoher Eliminationsleistung noch ausreichend exakt nachgewiesen werden und eignet sich deshalb gut zur Repräsentation der organischen Hintergrundmatrix. Carbamazepin zeigt sich als sehr stabil im Klärprozess, da es im Vergleich mit anderen hier untersuchten Spurenstoffen schlecht an den belebten Schlamm adsorbiert und einem biologischen Abbau nur sehr schwer zugänglich ist (MEDA, 2012). Entsprechend gering ist im Vergleich zu anderen Spurenstoffen die typische Schwankungsbreite dieses Stoffes im Ablauf der Kläranlage (BORNEMANN et al., 2012). Diclofenac weist zwar höhere Schwankungen der Konzentrationen auf als Carbamazepin, befindet sich aber auf der sogenannten „Watch-List“ für prioritäre Stoffe (EUROPÄISCHES PARLAMENT, 2013) und kann damit als besonders relevant betrachtet werden.

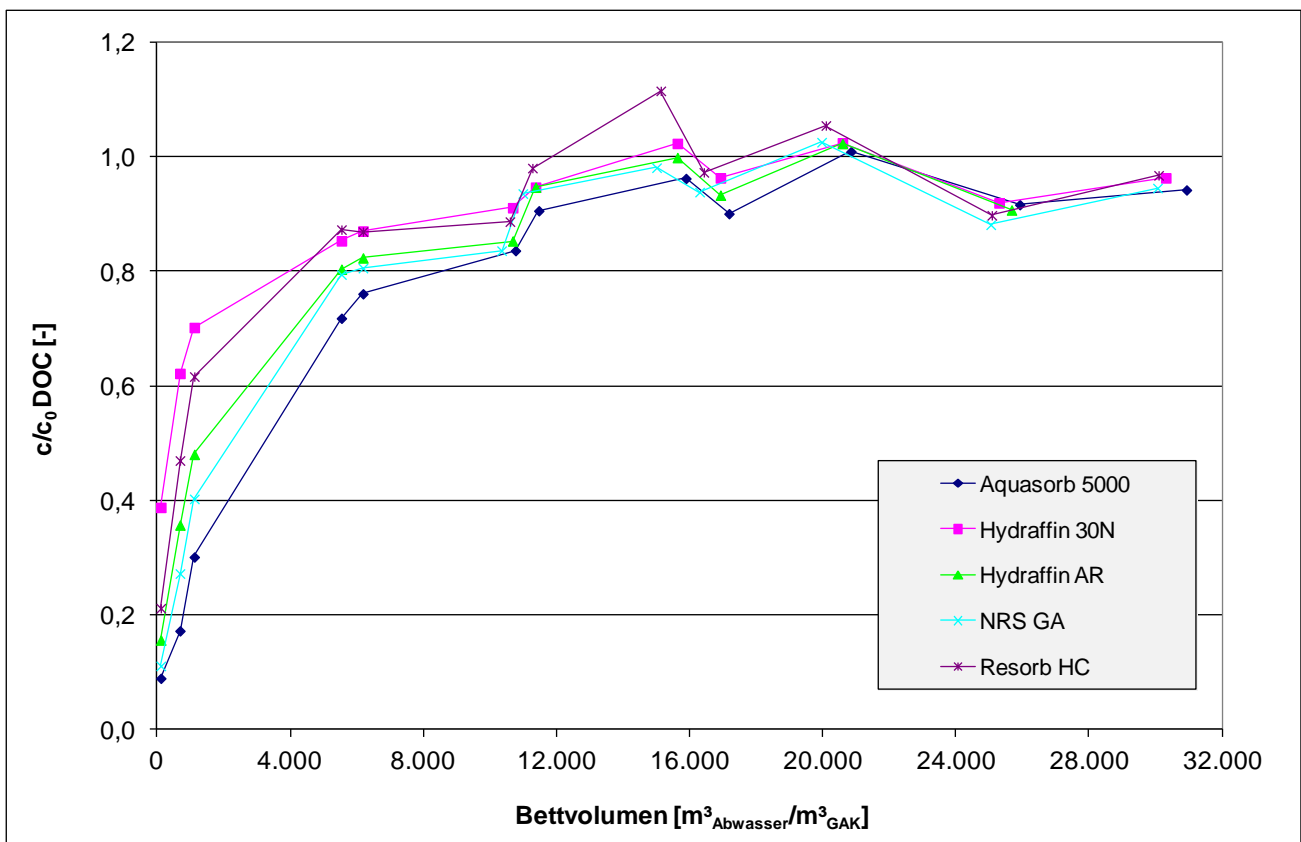


Bild 40: Durchbruchskurve DOC aus RSSCT, KA Rodenkirchen

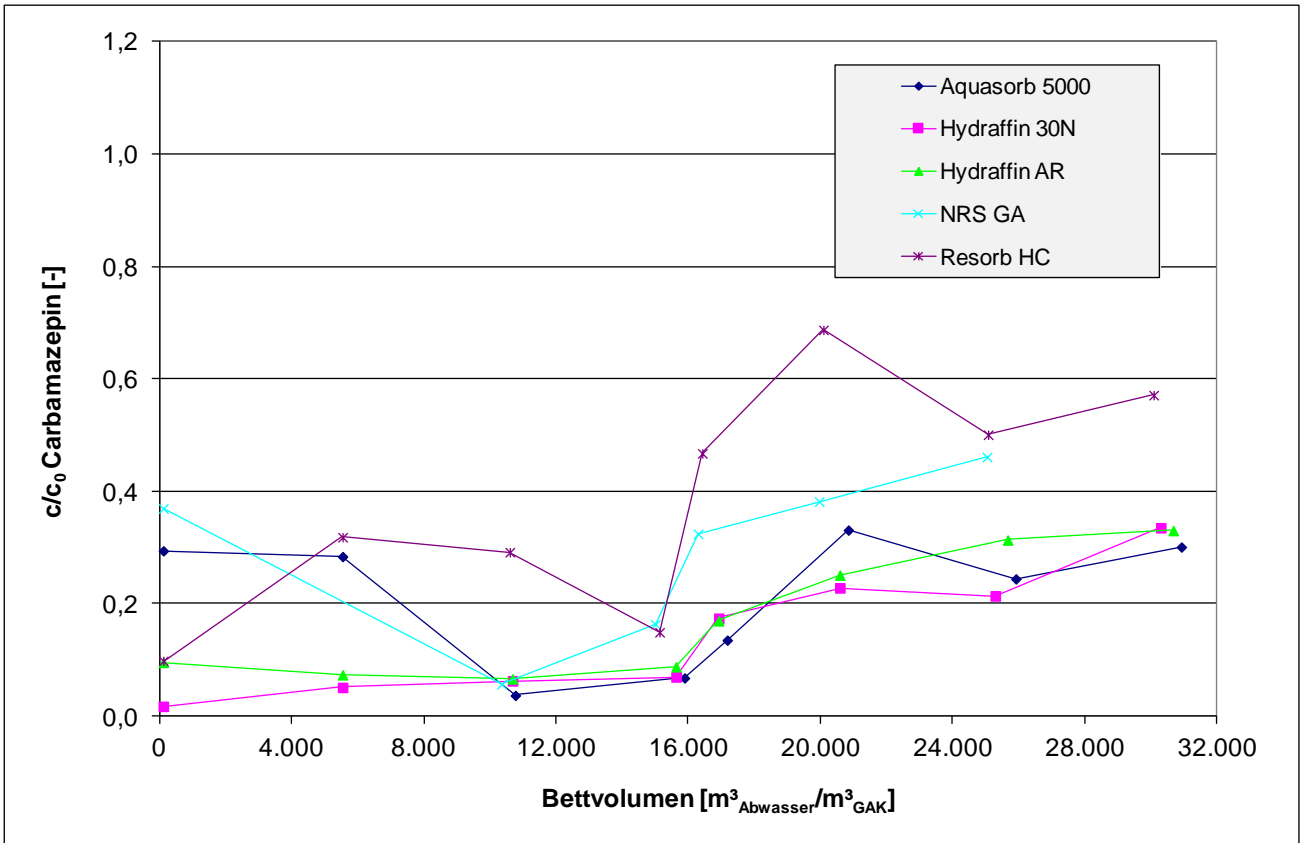


Bild 41: Durchbruchskurve Carbamazepin aus RSSCT, KA Rodenkirchen

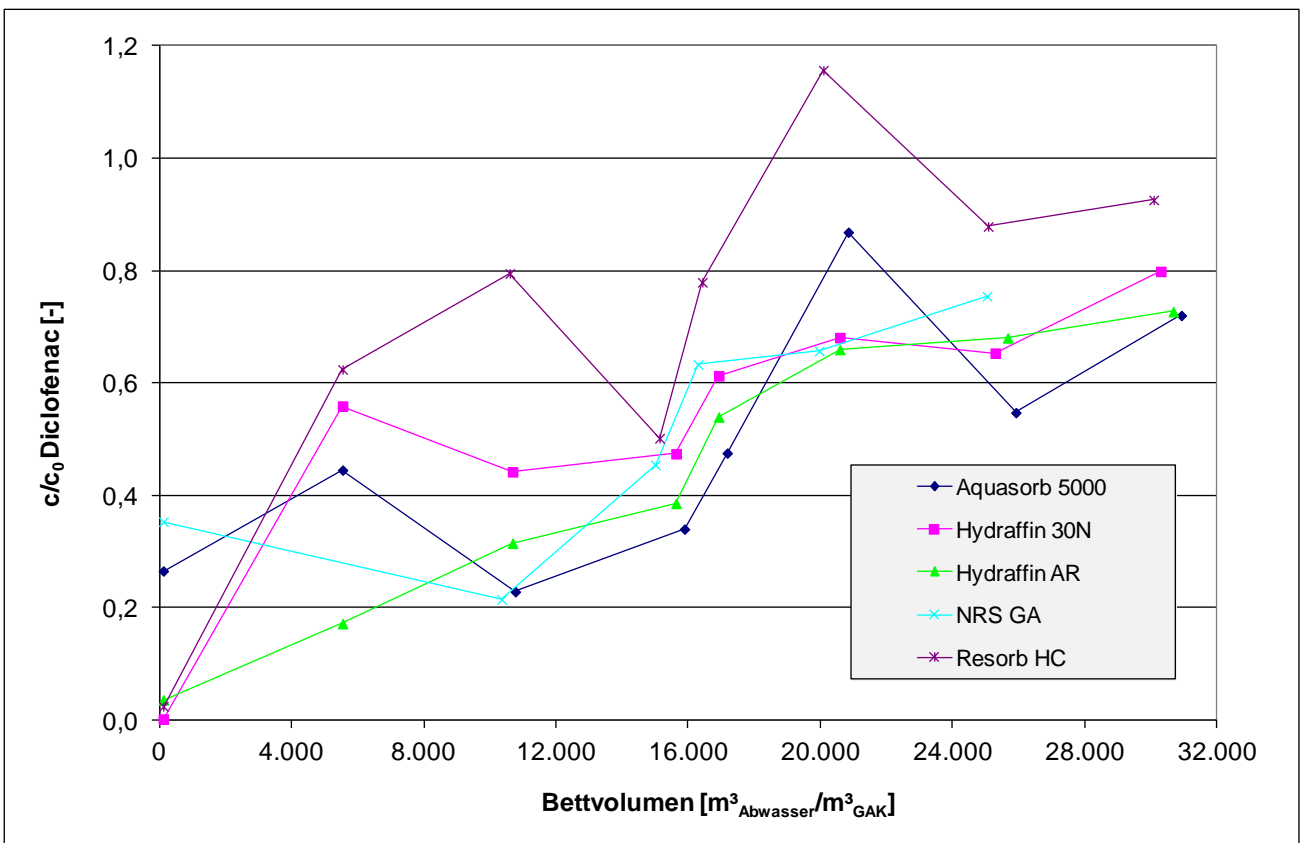


Bild 42: Durchbruchskurve Diclofenac aus RSSCT, KA Rodenkirchen

Aus dem Vergleich von Bild 40, Bild 41 und Bild 42 für die RSSCT-Versuche im Ablauf der KA Rodenkirchen können folgende Erkenntnisse abgeleitet werden:

- Der DOC bricht im Vergleich zu Carbamezepin und Diclofenac am schnellsten durch.
- Die Durchbruchkurven von Carbamazepin und Diclofenac zeigen im Gegensatz zum DOC ein zum Teil unstetiges Verhalten. Insbesondere auffällig ist, dass die erste Probe für die GAK Aquasorb 5.000 und NRS GA bereit zu einem unerklärlich hohen c/c_0 zwischen 0,2 und 0,3 führen. Da die Durchbruchkurven des DOC und des SAK (Anhang 10.3) einen stetigen Verlauf zeigen, können hier Randläufigkeiten in den Säulen oder die Abwassermatrix als Ursachen ausgeschlossen werden.
- Hinsichtlich der DOC-Elimination zeigt sich die GAK Aquasorb 5000 am effektivsten. Bei Carbamezepin und Diclofeanc ist aufgrund der starken Schwankungen aus den Durchbruchkurven keine eindeutige Aussage zur effektivsten Aktivkohle ableitbar.

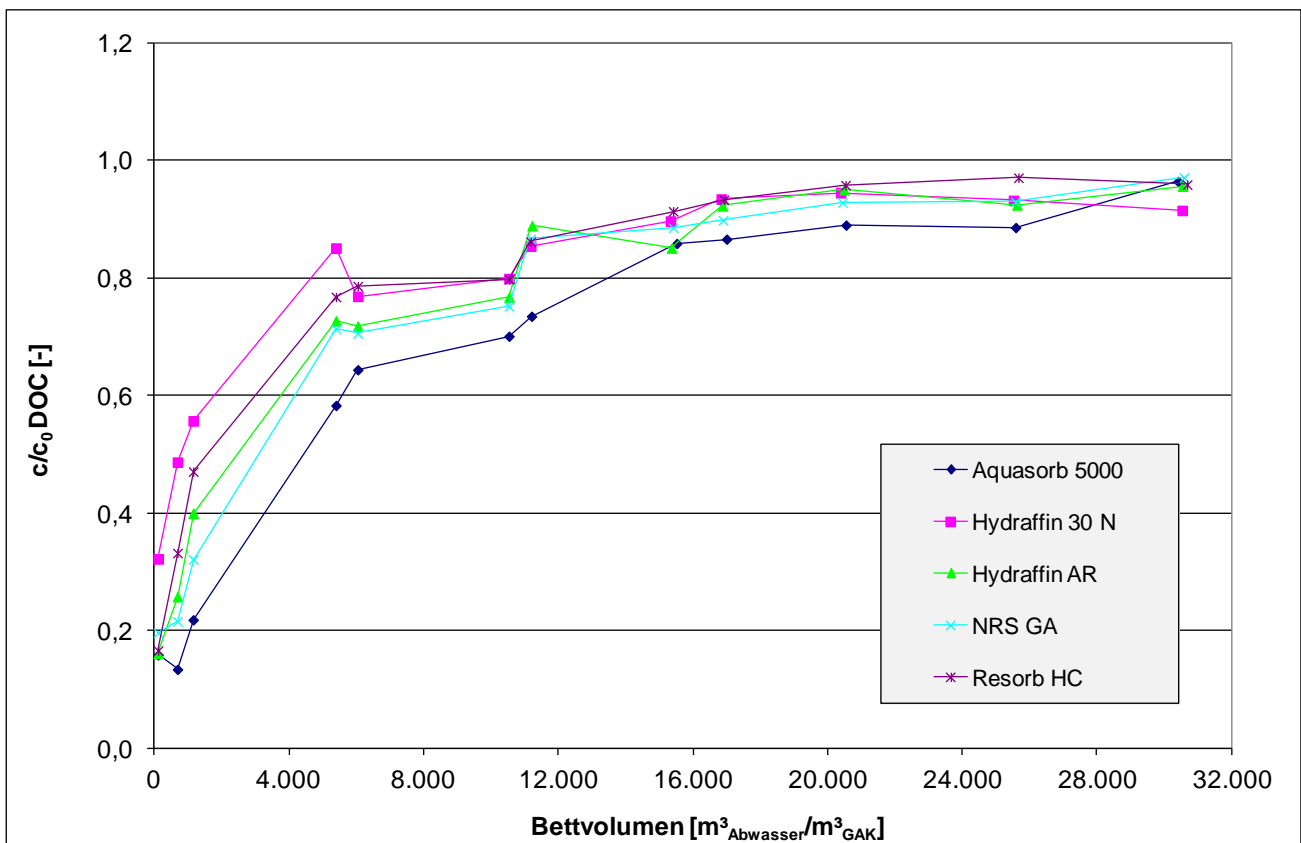


Bild 43: Durchbruchkurve DOC aus RSSCT, GWK Stammheim

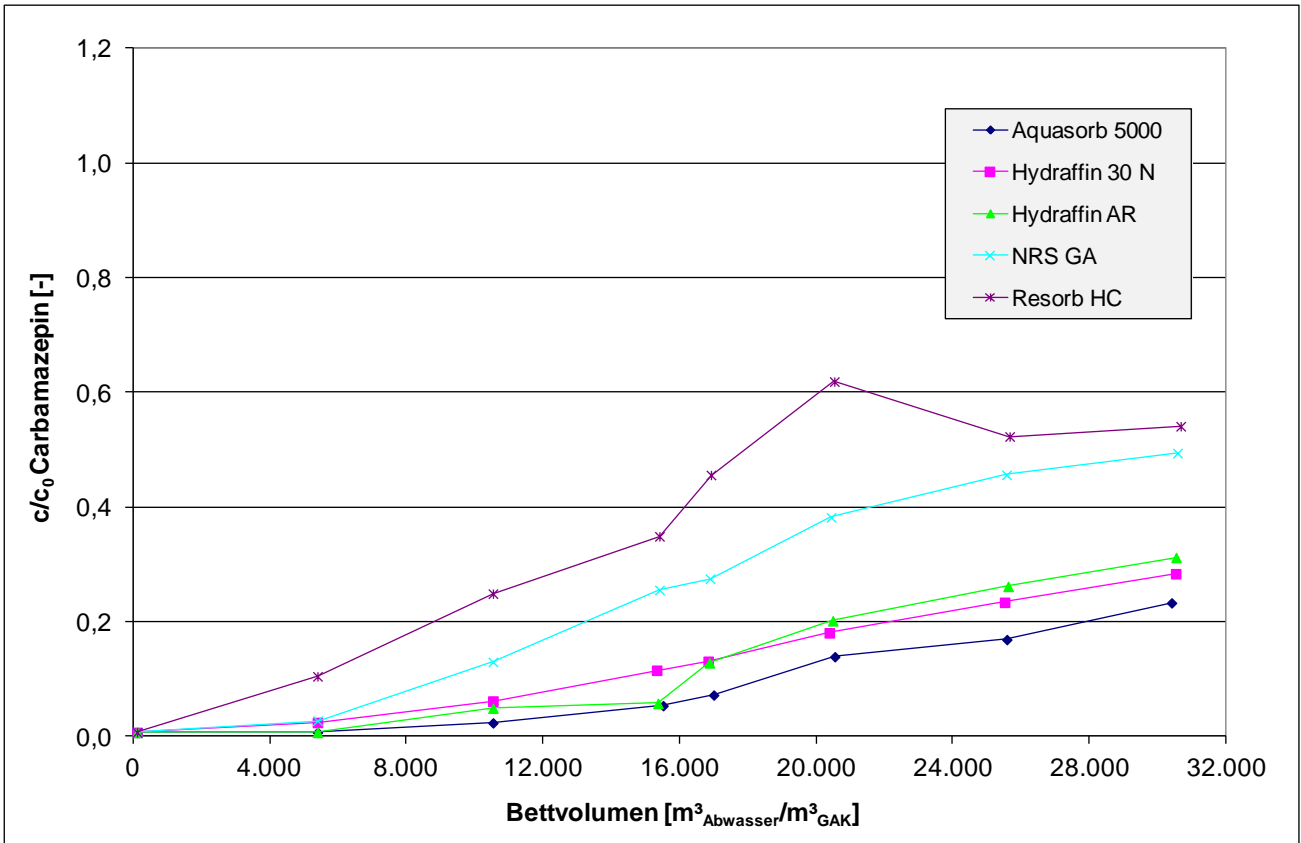


Bild 44: Durchbruchskurve Carbamazepin aus RSSCT, GWK Stammheim

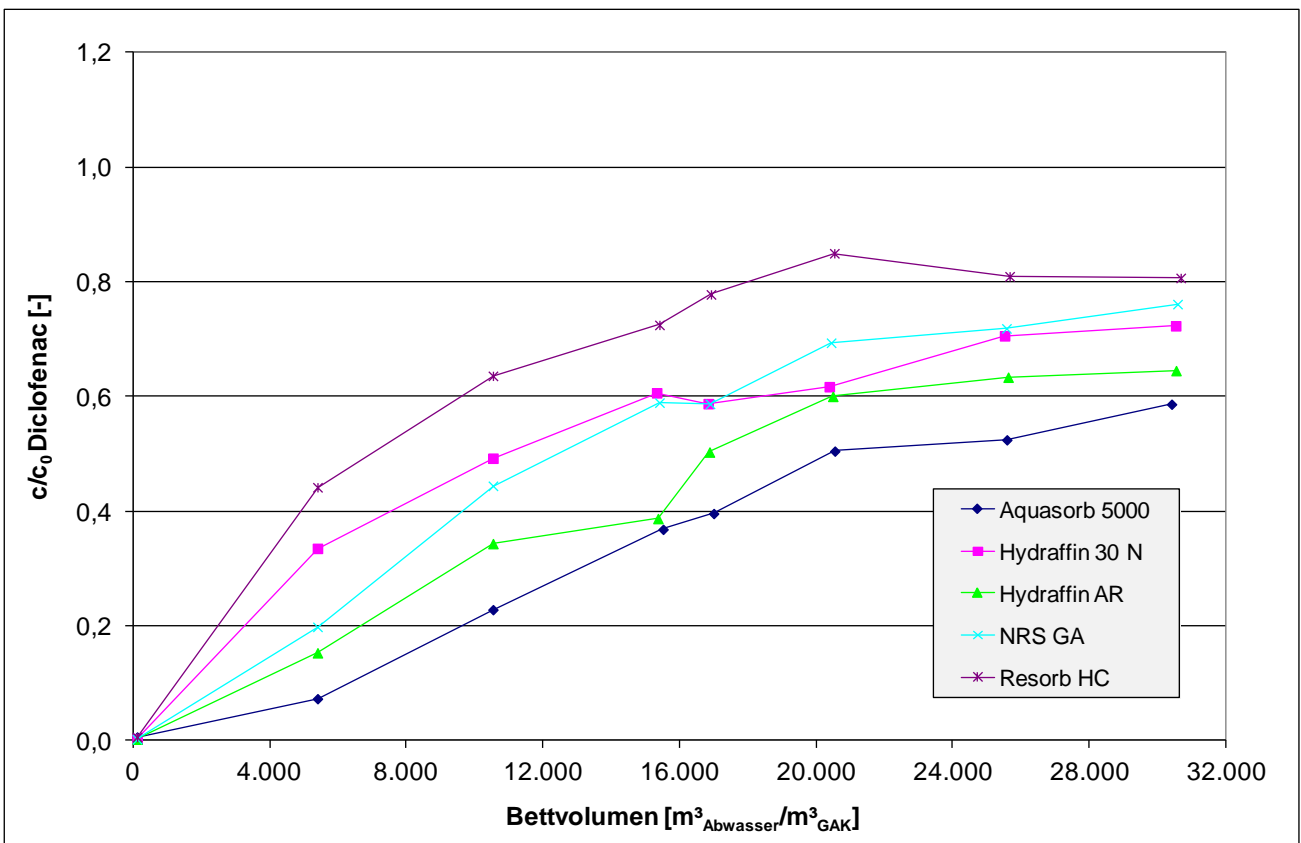


Bild 45: Durchbruchskurve Diclofenac aus RSSCT, GWK Stammheim

Aus dem Vergleich von Bild 43, Bild 44 und Bild 45 für die RSSCT Versuche mit Ablauf des GWK Stammheim können folgende Erkenntnisse abgeleitet werden:

- Der DOC bricht im Vergleich am schnellsten durch, Diclofenac bricht schneller durch als Carbamazepin.
- Alle 3 untersuchten Stoffe zeigen einen relativ stetigen Verlauf der Durchbruchskurve.
- Jede GAK zeigt für beide untersuchten Spurenstoffe auch bei Versuchsende (etwa 30.000 BV) noch eine verbleibende Elimination.
- Hinsichtlich aller 3 hier untersuchten Stoffe zeigt sich die GAK Aquasorb 5000 am effektivsten.

Aus dem Vergleich der Durchbruchskurven für die KA Rodenkirchen und dem GWK Stammheim lassen sich folgende Erkenntnisse ableiten:

- Die Durchbruchskurven der beiden Anlagen für den DOC zeigen einen vergleichbaren Verlauf.
- Die Durchbruchskurven der beiden Spurenstoffe Carbamazepin und Diclofenac zeigen bei den Untersuchungen für die KA Rodenkirchen einen unstetigen Verlauf, für das GWK Stammheim hingegen zeigt sich ein quasi stetiger Verlauf.

Im Folgenden sind für alle analysierten Stoffe die erzielten Beladungen der GAK aus den RSSCT-Versuchen nach 20.000 durchgesetzten Bettvolumina für den Ablauf der KA Rodenkirchen (Bild 46) und GWK Stammheim (Bild 47) dargestellt. Es wurden 20.000 BV als Bezugsgröße gewählt, da die Datenbasis bei 10.000 BV noch zu gering ist (nur wenige Messwerte). Die Beladung errechnet sich aus dem Anteil des betrachteten Stoffs, der in der RSSCT-Säule verbleibt (Differenz aus Zulauf und Ablauf), integriert über die durchgesetzten Bettvolumen. Dazu wurde die Trapezregel (genauer Sehnentrapezformel) verwendet, um die diskreten Werte bis 20.000 BV entsprechend aufzusummieren

Da sich die berechneten Beladungen in ihrer Höhe abhängig vom betrachteten Stoffe deutlich unterscheiden, wurden 4 Darstellungsbereiche gewählt, um diese dennoch in einem Diagramm gegenüberstellen zu können. Dazu wurde der Einheitsmultiplikator EM eingeführt, mit dem der aus den Diagrammen abgelesene Wert multipliziert werden muss, um zur Beladung in g/m^3 zu gelangen. Für die GAK NRS GA beispielsweise ergibt sich für Diclofenac eine Beladung von etwa $37 \text{ g}/\text{m}^3_{\text{GAK}}$, für den DOC eine Beladung von $37.000 \text{ g}/\text{m}^3_{\text{GAK}}$. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Ergebnisse für die KA Rodenkirchen aufgrund der bereits oben dargestellten Schwankungsbreiten der Spurenstoffe eine potentiell geringere Belastbarkeit aufweisen, als die Ergebnisse des GWK Stammheim.

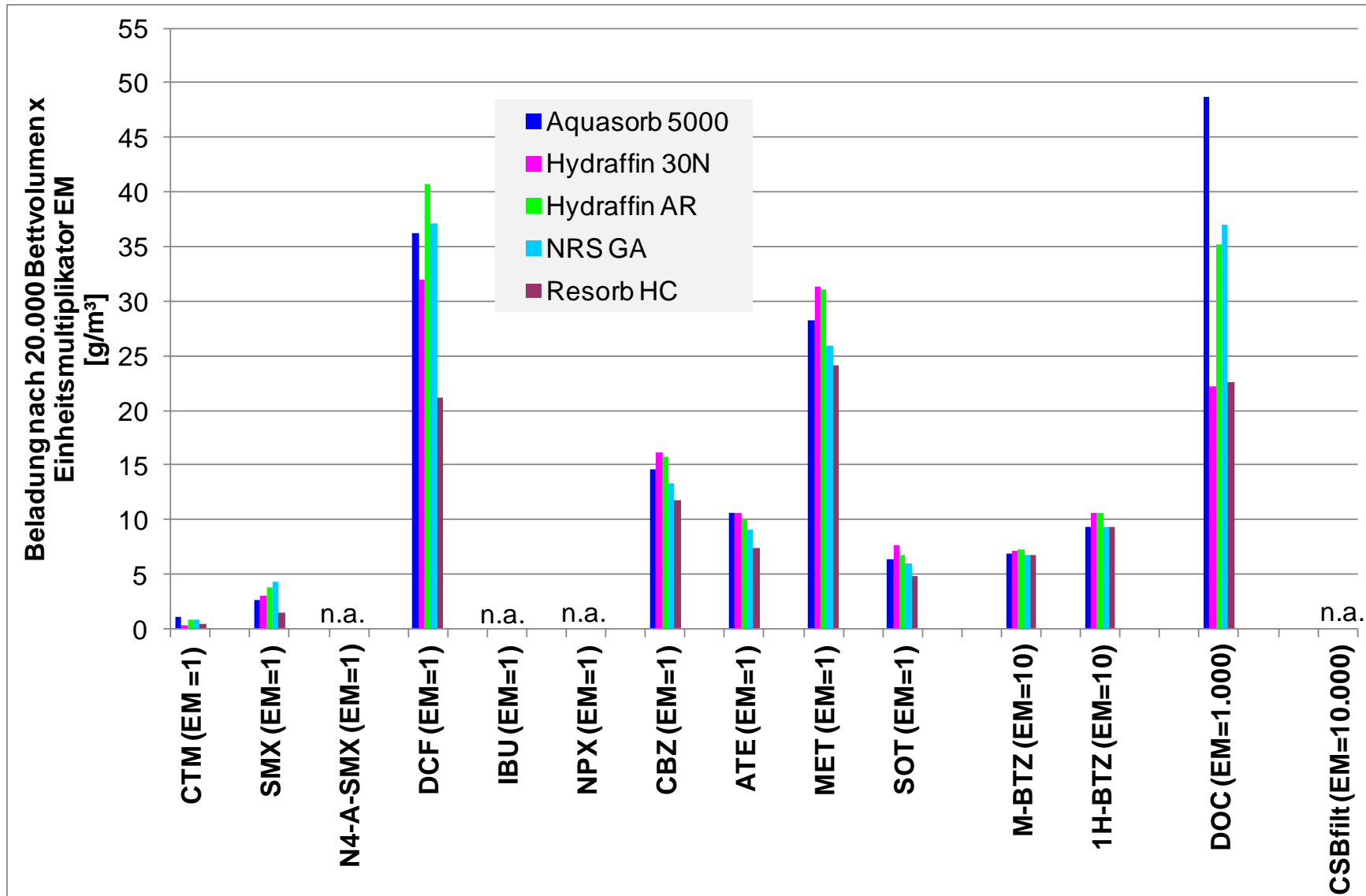


Bild 46: Erzielte Beladungen bei den RSSCT nach 20.000 durchgesetzten Bettvolumen, KA Rodenkirchen (Darstellung in den 4 Größenbereichen EM = 1, 10, 1.000 und 10.000)

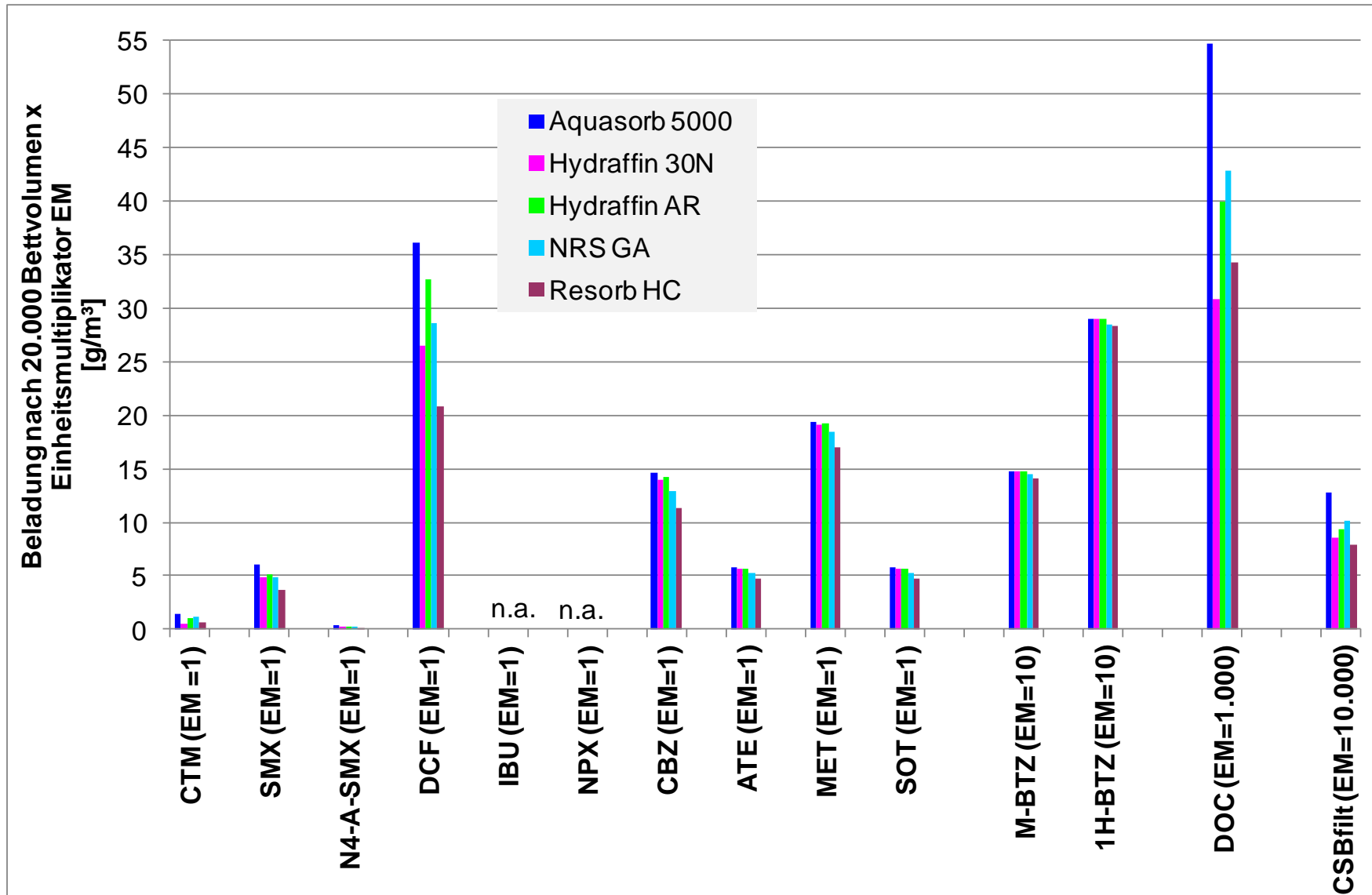


Bild 47: Erzielte Beladungen bei den RSSCT nach 20.000 durchgesetzten Bettvolumen, GWK Stammheim (Darstellung in den 4 Größenbereichen EM = 1, 10, 1.000 und 10.000)

Aus dem Vergleich von Bild 46 und Bild 47 lassen sich folgende Erkenntnisse ableiten:

- Die Stoffe, die in höheren Konzentrationen vorliegen, erzielen eine entsprechend höhere Beladung. So liegen die Beladungsraten für die Benzotriazole insgesamt höher (EM= 10 statt EM=1) als für die anderen betrachteten Spurenstoffe. Das zeigt sich auch im Vergleich zwischen KA Rodenkirchen und GW Stammheim für die beiden untersuchten Benzotriazole. Da diese im Ablauf des GW Stammheim in einer höheren Konzentration vorliegen, ist auch die Beladung im Versuch mit Abwasser des GW Stammheim höher.
- Bei beiden untersuchten Abwässern unterscheiden sich die erzielbaren Beladungen für den DOC zwischen den untersuchten GAK im erheblichen Maße. Bei der KA Rodenkirchen und GW Stammheim zeigt die GAK Aquasorb 5000 die höchsten Beladungen von etwa 50 kg/m³ für den DOC. Bei einer Rütteldichte dieser GAK von 364 kg/m³ ergibt sich daraus eine Beladung von etwa 140 kg DOC pro 1.000 kg GAK, entsprechend einer Beladung von 14 Massen-%. Hierbei unberücksichtigt bleibt eine mögliche biologische Aktivität im GAK-Filterbett, die jedoch bei wenigen Tagen Versuchsdauer der RSSCT sehr gering sein dürfte. Signifikant geringere Beladungen von etwa 35 kg DOC/m³ für KA Rodenkirchen resp. 40 kg DOC/m³ für GW Stammheim zeigen die GAK Hydriffin AR und NRS GA; die geringsten Beladungen wurden für die GAK Hydriffin 30N und Resorb HC ermittelt.
- Beim Diclofenac zeigen sich im Vergleich zu den anderen Spurenstoffen deutliche Unterschiede in Hinblick auf die erzielten Beladungen für die jeweiligen GAK für GW Stammheim. Hier erzielt die GAK Aquasorb 5000 die höchste Beladung von etwa 36 g/m³, die GAK Hydriffin AR mit etwa 33 g/m³ die zweithöchste.

Zur Auswahl geeigneter GAK für die Halbtechnik sind neben den erzielten Beladungen die Kosten eine entscheidende Größe. Um die Kosten der jeweiligen GAK mit den erzielten Eliminationsleistungen und Beladungen ins Verhältnis zu setzen, wurden zwei Vergleichsmethoden verwendet. Im Folgenden werden aufgrund der bereits oben erläuterten potentiell geringeren Belastbarkeit der Spurenstoffergebnisse für die KA Rodenkirchen die folgenden Betrachtungen ausschließlich für das GW Stammheim durchgeführt.

Das erste Vergleichsverfahren betrachtet die GAK-Kosten, die zur Behandlung eines m³ Abwassers erforderlich sind. Zunächst ist hierzu ein Grenzkriterium zu definieren, welches einzuhalten ist. Das erforderliche Grenzkriterium wurde zu $c/c_0 \geq 0,2$ festgelegt, entsprechend einer verbleibenden Mindestelimination von 80 % im GAK-Filter. Nach Erreichen dieses Kriteriums müsste die beladenen GAK gegen neues Material ausgetauscht werden. In Tabelle 18 sind die durchgesetzten Bettvolumen angegeben, bei denen die Messwerte für Carbamazepin und Diclofenac zum ersten Mal dieses gewählte Kriterium überschreiten (Bild 41, Bild 42, Bild 44 und Bild 45).

Tabelle 18: Durchgesetzte Bettvolumina, bei denen das Grenzkriterium $c/c_0 \geq 0,2$ erreicht ist, GW

GAK	1. Messwert bei dem $c/c_0 \geq 0,2$	
	Carbamazepin	Diclofenac
Aquasorb 5.000	30.000 BV	10.000 BV
Hydriffin 30N	25.000 BV	5.000 BV
Hydriffin AR	20.000 BV	10.000 BV
NRS GA	15.000 BV	5.000 BV
Resorb HC	10.000 BV	5.000 BV

Multipliziert man diese durchgesetzten Bettvolumen jeweils mit den Kosten für einen m³ der jeweiligen GAK (Tabelle 13), gelangt man zu den in Bild 48 dargestellten Netto-Kosten in Euro je behandeltem Kubikmeter Abwasser. Für Carbamazepin liegen die GAK Aquasorb 5000, Hydriffin 30N und Hydriffin AR auf einem ähnlichen Niveau von etwa 0,02 €/m³ und damit niedriger als NRS GA und Resorb HC mit der Größenordnung 0,04 €/m³. Die Ergebnisse für Diclofenac stellen sich anders dar. Hier liegen die Netto-Kosten insgesamt höher als beim gleichen Grenzkriterium von $c/c_0 \geq 0,2$ für Carbamazepin. Die beiden kostengünstigsten GAK für die Elimination von Diclofenac sind demnach Hydriffin AR und Aquasorb 5000 mit etwa 0,05 €/m³ resp. etwa 0,07 €/m³. Hydriffin 30N ist hier die GAK, die mit etwa 0,12 €/m³ die höchsten Kosten verursacht.

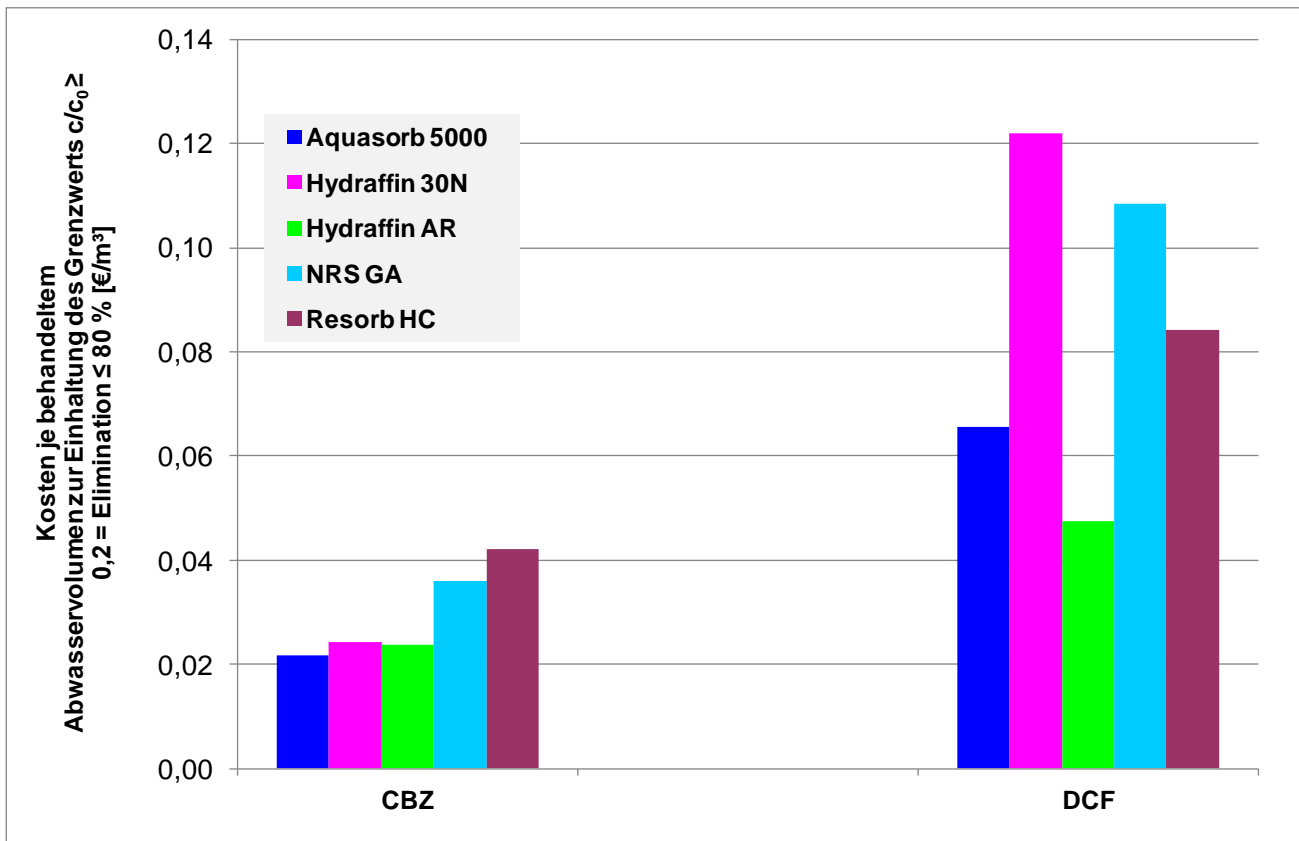


Bild 48: Netto-Kosten je m³ Abwasser ermittelt aus RSSCT zur Einhaltung des Grenzwerts von $c/c_0 \leq 0,2$ für die Spurenstoffe Carbamazepin und Diclofenac, GWK Stammheim

Als zweite Vergleichsmethode zur GAK Auswahl wurden aus der Beladung der GAK (Bild 46 und Bild 47) und den Kosten der jeweiligen GAK (Tabelle 13) Kosten je Gramm adsorbiertem Stoff berechnet. Diese sind für Carbamazepin, Diclofenac und den DOC in Bild 49 dargestellt. Zu beachten ist hierbei analog zu Bild 46 und Bild 47 der Einheitsmultiplikator, um die Spurenstoffe und den DOC trotz sehr viel geringeren Kosten des DOC im gleichen Diagramm vergleichend gegenüberzustellen.

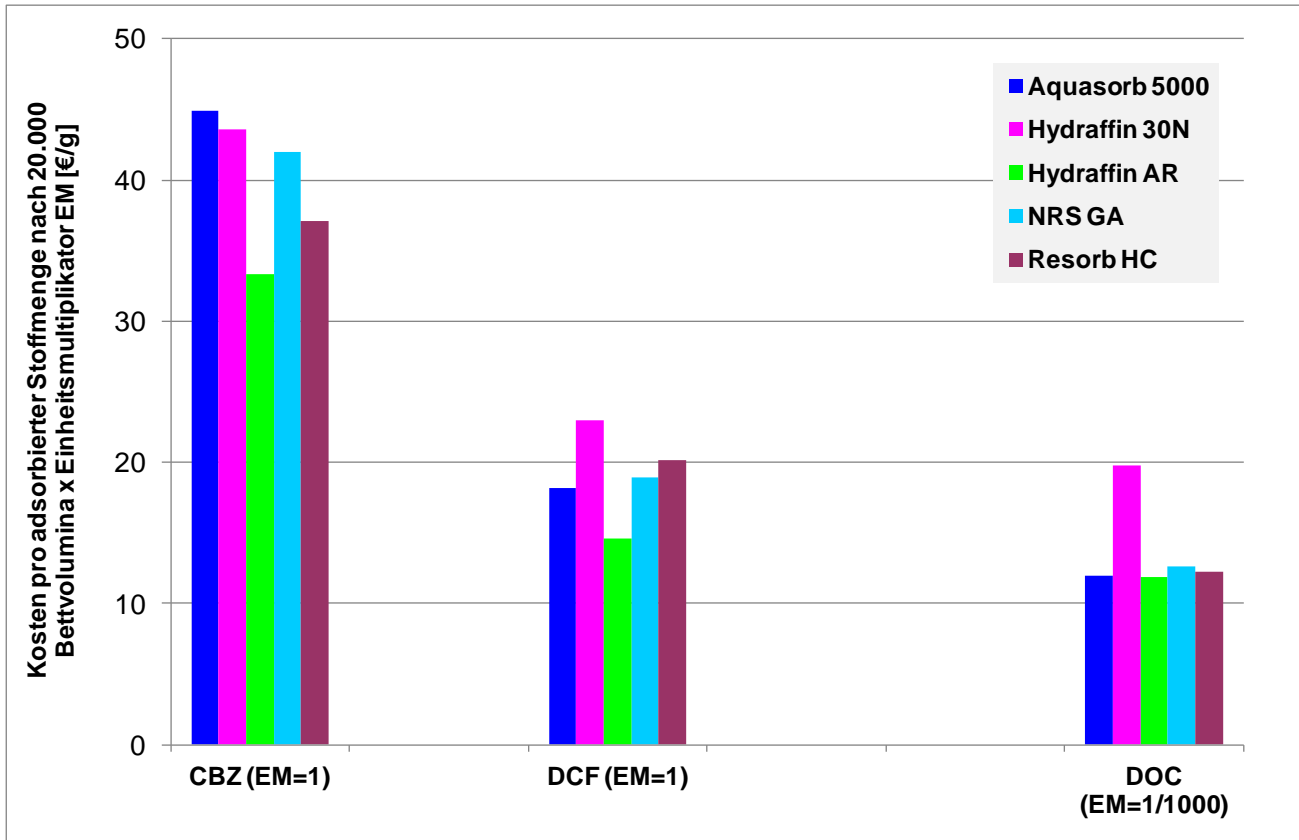


Bild 49: Netto-Kosten pro adsorbierter Stoffmenge nach 20.000 durchgesetzten Bettvolumen für die Spurenstoffe Carbamazepin und Diclofenac und DOC ermittelt aus RSSCT (Darstellung in den 2 Größenbereichen EM=1 und EM= 1/1.000)

Für Carbamazepin ergeben sich die mit Abstand geringsten Kosten für die GAK Hydriffin AR mit etwa 33 €/g. Die Kosten für Diclofenac liegen insgesamt je adsorbierter Masse bei allen GAK unter denen für Carbamazepin. Auch beim Diclofenac stellt sich die GAK Hydriffin AR mit etwa 15 €/g als kostengünstigste heraus. Beim DOC zeigen vier von fünf der betrachteten GAK ähnliche Kosten von etwa 12 €/kg, die Ausnahme bildet hier die GAK Hydriffin 30N, die mit etwa 20 €/kg DOC deutlich höhere Kosten generiert.

Vorzugsweise sollten zwei der untersuchten fünf GAK – diejenige mit der höchsten Eliminationsleistung (Aquasorb 5000) und die kosteneffektivste (Hydriffin AR) – in den halbtechnischen Versuchen vergleichend untersucht werden, um die bei den durchgeführten Untersuchungen im Labormaßstab (RSSCT) bestehenden Beschränkungen aufzulösen.

4.2.4 Ergebnisse der halbtechnischen Filtersäulenversuche

Die Ergebnisse zu den halbtechnischen Filtersäulenversuchen liegen bislang noch nicht vor. Die Ergebnisse werden in einem gesonderten Kapitel innerhalb des Abschlussberichts für Phase 2 aufgeführt werden.

4.2.5 Ergebnisse der CFD-Simulation

In der CFD-Simulation sollten ursprünglich u. a. verschiedene Ozoneintragssysteme (Injektor und Diffusor) miteinander verglichen werden. Aufgrund der Gestaltung des Ozonreaktors mit einem Wasserspiegel von 7,40 m (s. Kapitel 5.5) ist der Einsatz eines Injektors als Ozoneintragssystem nicht sinnvoll. In der CFD-Simulation wurde daher der Fokus insbesondere auf die erforderliche Ozondosis und die hydraulische Optimierung des Reaktors gelegt. Dabei zeigte sich u.a., dass entgegen der Ergebnisse in Duisburg-Vierlinden der Einbau von Strömungsleitwänden zur Vermeidung von Kurzschlussströmungen zu empfehlen ist.

Die Ergebnisse der CFD-Simulation werden detailliert in den Berichten zur Simulation im Anhang (siehe Anhänge 10.9 und 10.10) beschrieben.

5 PLANUNGSKONZEPT FÜR GROSSTECHNISCHEN VERSUCH

5.1 Allgemeines

Für die großtechnische Umsetzung der in diesem Forschungsvorhaben untersuchten Verfahren zur Spurenstoffelimination werden drei der insgesamt sechs Zellen der BIOFOR-Filterstufe des Klärwerks Rodenkirchen genutzt:

- Filterzelle I: Umrüstung zum Ozonreaktor mit anschließendem Filter zur biologischen Nachbehandlung
- Filterzelle II: Umrüstung zur Aktivkohlefiltration
- Filterzelle III: Betrieb als BIOFOR-Referenzfilter

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

5.2 Zu behandelnder Teilstrom

In der Spurenstoffeliminationsstufe wird der Ablauf der Nachklärbecken behandelt. Dabei soll nur ein Teilstrom der gesamten Abwassermenge behandelt werden. Das Ziel ist es, bezogen auf die Spurenstoffe einen Gesamteliminationsgrad von ca. 80% zu erreichen.

Da das Regenwasser, das bei Mischwasserzulauf anfällt, nicht bzw. nur geringfügig mit Spurenstoffen belastet ist, soll der Anteil des behandelten Regenwassers möglichst gering gehalten werden. Der Schmutzwasserzufluss hingegen soll möglichst vollständig erfasst und behandelt werden. Als Ansatz wird daher gewählt, den maximalen stündlichen Trockenwetterzufluss zur Spurenstoffeliminationsstufe weiterzuleiten.

Zur Bestimmung der Wassermengen wurden die 2h-Ablaufwerte der Jahre 2008 bis 2010 für das Klärwerk Rodenkirchen ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 aufgeführt.

Tabelle 19: Auswertung der Wassermengen für das Klärwerk Rodenkirchen (2008 – 2010)

Täglicher Trockenwetterabfluss (im Jahresmittel)	$Q_{T,d,aM}$	107 l/s
Max. stündlicher Trockenwetterabfluss	$Q_{T,h,max}$	175 l/s
Min. stündlicher Nachtzufluss	$Q_{T,h,min}$	42 l/s
Mischwasserabfluss	Q_M	579 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 wird in Rodenkirchen in etwa 80% der Jahresabwassermenge erfasst und in der Spurenstoffelimination behandelt (Bild 50).

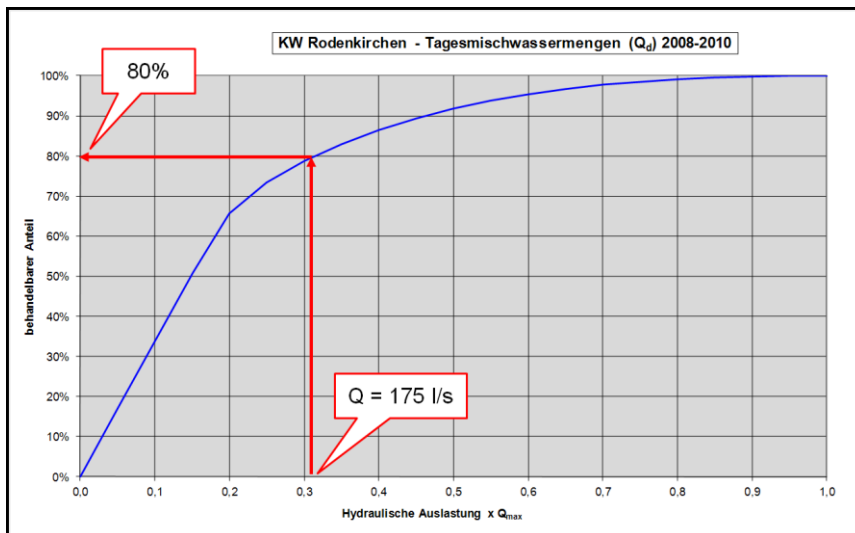


Bild 50: Anteil des behandelten Teilstroms an der Jahresabwassermenge

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. Dieser Anteil wird daher mit 90% abgeschätzt. Geht man zusätzlich von einer mittleren spezifischen Spurenstoffeliminationsrate von 90% in dem behandelten Teilstrom aus, ergibt sich eine Gesamteliminationsrate von 81%. Das gesetzte Ziel von 80% wird demnach erreicht.

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 werden 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.

5.3 Rechananlage

5.3.1 Allgemeines

Im Zulauf zur Filterstufe des Klärwerks Rodenkirchen ist ein Siebrechen zum Stör- und Feststoffrückhalt, bestehend aus drei Lochblechen mit einer Langlochung (20 x 2 mm) installiert. Durch Algen und durch Laub aus den angrenzenden Waldgebieten kommt es insbesondere in der Herbstzeit zu einem häufigen Zusetzen des

Filters, so dass mehrmals täglich ein Reinigen des Rechens erforderlich ist. Zur Reinigung wird der Rechen händisch gezogen (Bild 51). Dabei fällt ein Teil des Rechenguts zurück in den Abwasserkanal. Mit dem Betrieb der Versuchsreaktoren steigt die Anforderung an den Anlagenschutz durch den Rechen, welcher durch eine automatisierte Reinigung hergestellt werden soll.



Bild 51: Einbausituation der vorhandenen Lochbleche (links); herausgezogenes Lochblech mit Verschmutzung (rechts)

Um die Versuchsanlagen vor Feststoffen zu schützen und einen sicheren und störungsfreien Betrieb zu gewährleisten, ist eine Umrüstung des Rechens erforderlich. Insbesondere die Versuchsanlage zur GAK-Filtration ist in Bezug auf ein Verstopfen durch Feststoffe anfällig. Ein unzureichender Feststoffrückhalt kann zum einen die erforderliche Spülhäufigkeit wesentlich erhöhen und zum anderen einen erhöhten Abrieb und eine verringerte Standzeit zur Folge haben. Die Erkenntnisse aus dem Versuchsbetrieb wären somit beeinträchtigt.

5.3.2 Maßnahmen Bautechnik und technische Ausrüstung

Die vorhandenen Lochbleche im Zulauf zur Filterstufe werden demontiert. Des Weiteren werden die Stahlbetondecke über dem Gerinne und die Pfeiler zwischen den drei Lochblechen abgerissen, um den Einbau des neuen Aggregats zu ermöglichen.

Bei dem neuen Aggregat handelt es sich um eine Siebtrommel mit einer Maschenweite von 1 mm und einem Trommeldurchmesser von 1,4 m. Das Aggregat wird sohleben in das vorhandene Gerinne eingebaut. Um den gesamten Abwasserzufluss durch die Siebtrommel zu leiten ist es erforderlich, seitlich der Trommel das Gerinne mittels Profilbeton von einer Breite von 2,55 m auf 1,4 m einzuschnüren (Bild 52).

Aufgrund der Außenaufstellung ist es erforderlich, den Gerinnebereich über der Siebtrommel mit einer isolierten Edelstahlabdeckung mit Revisionsdeckeln zu versehen.

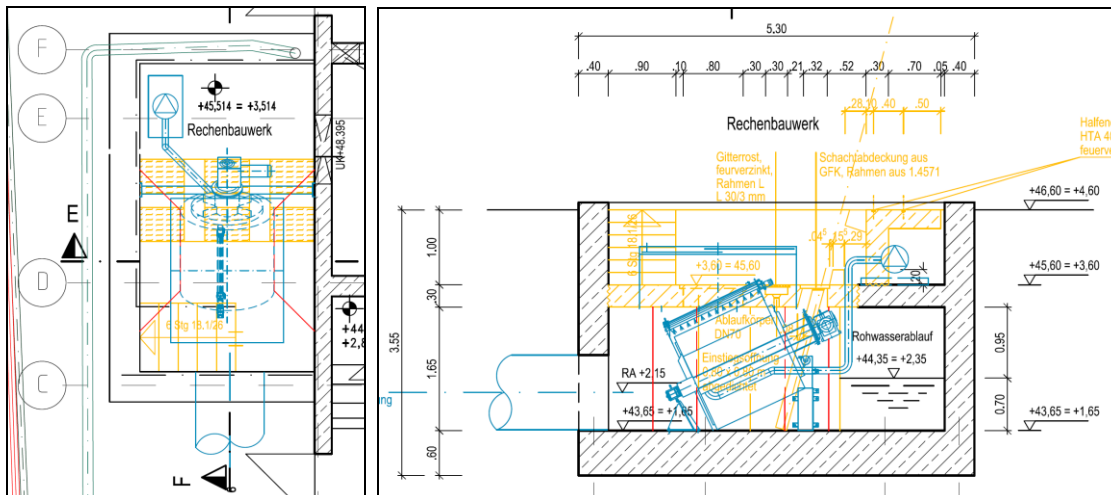


Bild 52: Draufsicht (links) und Längsschnitt (rechts) der Einbausituation der neuen Siebtrommel

Zur Förderung des Siebguts wird eine Kreiselpumpe auf einem erhöhten Podest (Überbleibsel der Gerinneabdeckung) installiert. Das Rechengut wird in den Kanal der Straßenentwässerung geleitet. Dazu wird ein ca. 2 m langer, neuer Anschluss an den vorhandenen Straßenentwässerungskanal hergestellt. Die Saug- und Druckleitung der Pumpe werden isoliert und mit Begleitheizung ausgeführt.

Zur Reinigung der Siebtrommel ist eine Spritzdüsenleiste vorhanden, die mit dem Brauchwassernetz verbunden wird. Die Brauchwasserzuleitung muss ebenfalls isoliert und beheizt werden.

5.3.3 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 Belegung 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 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.

Aus dem Trichter wird das Siebgut mittels einer Kreiselpumpe abgesaugt. Da es sich bei dem Abwasser, das die Siebtrommel durchfließt um den Ablauf der Nachklärbecken handelt, ist an dieser Stelle nicht mehr mit groben Störstoffen zu rechnen. Das Siebgut setzt sich hauptsächlich aus Laub und Algen zusammen (s. auch Bild 51) und weist somit eine schlammige Konsistenz auf. Ein Komprimieren des Rechenguts mit einer Presse ist daher nicht möglich bzw. zweckmäßig. In Abstimmung mit den StEB Köln wurde daher entschieden, das Siebgut in die Straßenentwässerung zu pumpen. Von dort aus fließt es im Freigefälle dem Zulaufpumpwerk zu und wird in den nachfolgenden Anlagenteilen aus dem Abwasser entnommen bzw. abgebaut.

Der Spülwasseranfall beträgt ca. 90 l pro Spülzyklus. Die Anzahl der erforderlichen Spülzyklen pro Tag ist von der Belegung der Siebtrommel bzw. Siebgutanfall abhängig, der hier nur schwer quantifizierbar ist. ung der großtechnischen Pilotanlage: GAK-Filtration

5.4 Aktivkohlefiltration

5.4.1 Allgemeines

Die Aktivkohlefiltration stellt ein physikalisch-chemisches Trennverfahren dar, bei dem die zu eliminierenden Abwasserinhaltsstoffe an der Oberfläche der Aktivkohle angelagert werden. Aktivkohle besteht aus Graphitkristallen und wird überwiegend aus kohlenstoffhaltigen Rohstoffen, wie z.B. Steinkohle, Holzkohle, Torf oder Nussschalen hergestellt. Die unterschiedlichen Eigenschaften der Aktivkohle, wie z.B. die Porenverteilung in Verbindung mit den Substanzeigenschaften und dem Konzentrationsgradienten beeinflussen den Adsorptionsvorgang.

Zur Ermittlung einer geeigneten Aktivkohle für die großtechnische GAK-Filtration auf dem Klärwerk Rodenkirchen wurden und werden im Rahmen dieses Forschungsprojekts mit mehreren Aktivkohlen Kleinsäulenschnellfiltertests sowie halbertechnische Filtersäulenversuche durchgeführt (s. Kapitel 4.2.3 und 4.2.4).

5.4.2 Klärtechnische Bemessung

Die Auslegung des GAK-Filters auf dem Klärwerk Rodenkirchen basiert auf den Erkenntnissen ähnlicher Forschungsvorhaben, in denen bereits positive Erfahrungen mit der Aktivkohleadsorption gemacht wurden (Obere Lutter, Gütersloh). Wesentliche Bemessungsparameter für die Aktivkohlefiltration sind zum einen die Kontaktzeit EBCT (Empty Bed Contact Time) und zum anderen die Filtergeschwindigkeit.

Die Kontaktzeit hat wesentlichen Einfluss auf die erzielbare Eliminationsleistung der Aktivkohle. In dem Forschungsprojekt zur Aktivkohleadsorption auf dem Klärwerk Obere Lutter wurden in einer ersten Projektphase ein statisch beschickter Kleinadsorber mit einer Kontaktzeit von 15 min sowie ein statisch beschickter Großadsorber mit einer Kontaktzeit von 75 min betrieben. Die Ergebnisse zeigten, dass beide Adsorber eine gleich gute Eliminationsleistung des CSB bzw. TOC bezogen auf das durchgesetzte Bettvolumen aufwiesen. In einer zweiten Projektphase wird derzeit zusätzlich ein dynamisch beschickter Großadsorber mit einer Mindestkontaktzeit von 19 min betrieben. Hier wurden nach den bisherigen (unveröffentlichten) Betriebserfahrungen die Ergebnisse der ersten Projektphase bestätigt. Für den dynamisch beschickten GAK-Filter auf dem Klärwerk Rodenkirchen wurde daher die gleiche Mindestkontaktzeit von 19 min bei maximalem Zufluss für die Bemessung zugrunde gelegt.

Die mittlere Kontaktzeit, also die Kontaktzeit, die bei mittlerem Zufluss und somit am häufigsten auftritt, ergibt sich für das Klärwerk Rodenkirchen zu 31 min. Dieser Wert korrespondiert gut mit der Kontaktzeit, die mit dem statisch beschickten Filter in dem Forschungsprojekt Gütersloh-Putzhagen erzielt wird (32 min).

Die Höhe des Aktivkohlefilterbetts wird in Rodenkirchen analog zu den Großadsorbern in Obere Lutter zu 2,50 m (inkl. Stützsicht) gewählt. Die Überstauhöhe ergibt sich dann zu ca. 1,54 m und ist damit in der gleichen Größenordnung wie auf dem Klärwerk Obere Lutter (ca. 1,60 m). Auf diese Weise wird sichergestellt, dass auch bei der Spülung des Filters noch ein ausreichender Abstand zwischen dem expandierten Filterbett und der Überfallschwelle für den Spülwasserabzug besteht, so dass es nicht zu einem Austrag von Filtermaterial kommt.

Als Quotient aus der gewählten Filterbetthöhe und angesetzten Kontaktzeit ergibt sich der zweite wesentliche Prozessparameter, die Filtergeschwindigkeit. Diese wirkt sich vor allem darauf aus, wie häufig ein Spülen der Filter erforderlich ist.

Die mittlere Filtergeschwindigkeit (bei mittlerem Zufluss) beträgt in Rodenkirchen 4,9 m/h. Dies deckt sich mit dem GAK-VersuchsfILTER, der seit Anfang des Jahres 2013 auf dem Klärwerk Gütersloh-Putzhagen mit einer konstanten Filtergeschwindigkeit von 5,0 m/h beschickt wird. Hier traten nach den kurzen bisherigen Erfahrungen keine betrieblichen Probleme mit Verblockungen des Filters auf. Da auf beiden Klärwerken die Filterstufe mit dem Ablauf der Nachklärbecken beschickt wird und somit in etwa gleiche Voraussetzungen vorliegen, kann davon ausgegangen werden, dass auch auf dem Klärwerk Rodenkirchen mit dieser Filtergeschwindigkeit ein stabiler und störungsfreier Betrieb des GAK-Filters sichergestellt werden kann.

Die Filtergeschwindigkeit bei maximalem Zufluss stellt sich zu 8,0 m/h ein und erreicht damit den gleichen Wert wie bei dem dynamisch beschickten Filter auf dem Klärwerk Obere Lutter. Hier ist eine Spülung des Filters zweimal pro Woche erforderlich.

Die angesetzten Bemessungsparameter für die Versuchsanlage des GAK-Filters auf dem Klärwerk Rodenkirchen sind in nachfolgender Tabelle noch einmal zusammengefasst. Ein Vergleich mit den Prozessparametern der anderen Forschungsprojekte mit granulierter Aktivkohle ist im Anhang 10.2 enthalten.

Tabelle 20: Bemessungsparameter des GAK-Filters

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

Die vorhandene Filterzelle ist 8,18 m lang und 5,00 m breit, die Filterfläche beträgt ca. 41 m². Mit diesen Dimensionen lassen sich die o.g. Prozessparameter bei dem gegebenen maximalen zu behandelnden Zufluss von 58 l/s nicht realisieren. Die erforderlichen Abmessungen zur Umsetzung der Prozessparameter sind in Tabelle 21 aufgelistet.

Tabelle 21: Abmessungen des GAK-Filters

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

Mit dem Filterbettvolumen von 65,6 m³ werden in dem angesetzten Versuchszeitraum von 8,5 Monaten ca. 12.000 Bettvolumina durchgesetzt. Es kann dabei davon ausgegangen werden, dass während der Versuchsdauer mindestens eine vollständige Beladung der Aktivkohle erfolgt.

Für die Spülung des Filters wird eine kombinierte Luft-Wasserspülung vorgesehen. Als Richtwerte für die Spülgeschwindigkeit werden, basierend auf den Erkenntnissen der Forschungsprojekte in Obere Lutter und Gütersloh-Putzhagen, die folgenden Bereiche angesetzt:

Tabelle 22: Spülgeschwindigkeiten des GAK-Filters

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

Die o.g. Werte stellen Richtwerte für die Auslegung dar. Die erforderliche Spülgeschwindigkeit und Spüldauer ist von der granulierten Aktivkohle abhängig und ist nach Festlegung und Einbau der Aktivkohle in der großtechnischen Versuchsanlage vor Ort zu ermitteln.

5.4.3 Bauliche Ausrüstung

Für die Umsetzung der GAK-Filtrationsversuchsanlage wird die Filterzelle II umgerüstet. Dabei ist es erforderlich, wie im vorangehenden Kapitel beschrieben, die Filterfläche der Zelle von den vorhandenen 41 m² auf ca. 26 m² zu reduzieren, um die in Tabelle 20 aufgeführten Prozessparameter umzusetzen. Zu diesem Zweck wird in der Filterzelle eine Trennwand errichtet.

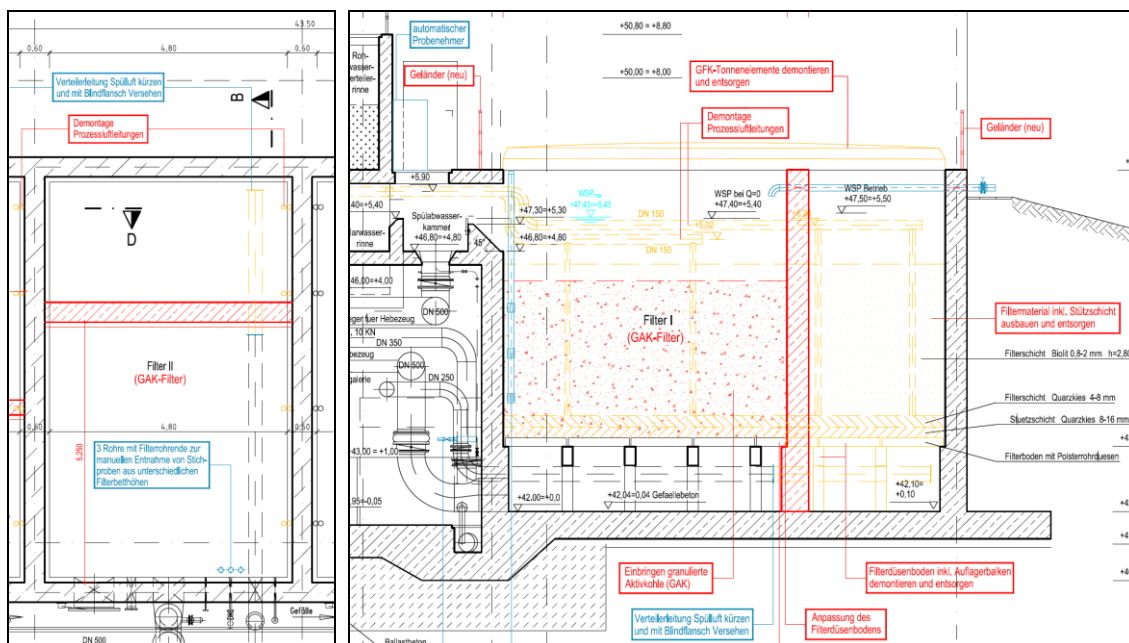


Bild 53: Grundriss (links) und Längsschnitt (rechts) des GAK-Filters

Die vorhandene GFK-Abdeckung des Filters wird demontiert und das vorhandene Filtermaterial wird ausgebaut und entsorgt. Die Prozessluftleitungen werden für den Betrieb des GAK-Filters nicht benötigt und werden demontiert. Die Verteilerleitung der Spülluft wird auf die Länge des GAK-Filters gekürzt.

Durch die Errichtung der Trennwand ist es erforderlich, den Düsenboden anzupassen. Dazu werden die Düsenbodenplatten im hinteren Bereich ausgebaut und entsorgt. Im Bereich der Trennwand wird eine neue Bodenplatte mit angepassten Abmessungen hergestellt. Die Schlitzweite der vorhandenen Filterdüsen ist voraussichtlich nicht für die granulierten Aktivkohle geeignet. Daher ist derzeit ein Austausch der Düsen vorgesehen. Dabei ist darauf zu achten, dass die neuen Düsen zu den vorhandenen Gewindebuchsen passen. Eine abschließende Bewertung erfolgt nach Auswertung der halbtechnischen Versuche und Festlegung der zu verwendenden granulierten Aktivkohle.

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 wird eine Rohrleitung mit Handschieber und Schlauchkupplung vorgesehen, über die von der Straße hinter dem Filtergebäude die Befüllung über ein Silofahrzeug erfolgen kann.

5.4.4 Technische Ausrüstung

Die Anpassung der Filterdüsen erfolgt, wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, nach Festlegung der granulierten Aktivkohle.

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 Probennehmers eine 24-h-Mischprobe aus der Spülabwasserkammer genommen.

Um die in Tabelle 22 aufgeführten Richtwerte für die Filterspülung sicherzustellen, ist es erforderlich, eine der vorhandenen Filterspülpumpen mit einem FU nachzurüsten. Des Weiteren ist die Installation eines neuen FU-geregelten Spülluftgebläses erforderlich, da die vorhandenen Spülluftgebläse für die Spülung des GAK-Filters zu groß dimensioniert und nicht regelbar sind.

Tabelle 23: Kenndaten des neuen Spülluftgebläses

Ansaugvolumenstrom	500 -1.500 Nm ³ /h
Druckdifferenz	ca. 800 mbar
Max. Kupplungsleistung	50 kW

5.4.5 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. Die Spülung erfolgt mittels Wasser- und Luftspülung. Die genaue Gestaltung des Spülprogramms muss auf die granulierten Aktivkohle abgestimmt werden und wird nach Einbau der Aktivkohle in der großtechnischen Versuchsanlage und Vor-Ort-Versuchen festgelegt.

5.5 Planung der großtechnischen Pilotanlage: Ozonung

5.5.1 Allgemeines

Das Funktionsprinzip der Ozonierung basiert auf einer starken Oxidation der im Wasser enthaltenen Substanzen mit Ozon. Gasförmiges Ozon wird mittels elektrischer Entladung aus Sauerstoffmolekülen erzeugt. Der Ozonerfall ist von verschiedenen Parametern wie z.B. pH-Wert, Alkalinität, Temperatur und Konzentration verschiedenster Abwasserinhaltsstoffe abhängig. Ozon reagiert direkt und schnell mit diversen organischen und anorganischen Verbindungen, vorzugsweise bei hohem pH-Wert. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dabei durch die Ozon- und Stoffkonzentration der im Abwasser enthaltenen Verbindungen und deren stoffspezifischen Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Bei der Ozonung werden die Abwasserinhaltsstoffe vorwiegend in unbekannte Oxidationsprodukte transformiert und nicht vollständig abgebaut, wobei die Oxidationsprodukte im Vergleich zu den Ausgangssubstanzen in der Regel weniger schädlich sind. Allerdings sind diese Transformationsprodukte und ihre möglicherweise (gen)toxischen Wirkungen derzeit noch Gegenstand der Forschung. Für das ozonierte Abwasser ist daher eine biologische Nachbehandlung vorzusehen (s. Kapitel 0).

Im Rahmen dieses Forschungsprojekts wurden Ozonzehrungsversuche mit dem Abwasser des Klärwerks Rodenkirchen und GW Stammheim durchgeführt, die Zusammensetzung der Hintergrundmatrix untersucht und die Reaktionskonstanten ermittelt. Für die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird auf das Kapitel 4.2.2 verwiesen.

Zur Gestaltung und Optimierung des Ozonreaktors wurde eine CFD-Simulation durchgeführt. Dabei wurde das hydraulische Strömungsverhalten in dem Reaktor analysiert. Dies hatte unter anderem zum Ergebnis, dass der Einbau von Strömungsleitwänden in dem Reaktor sinnvoll ist, um Kurzschlussströmungen zu verhindern. Des Weiteren wurden die Reaktionskinetik und die Verteilung und der Abbau des Ozons bzw. der Spurenstoffe in dem Reaktor simuliert. Die detaillierten Ergebnisse zur CFD-Simulation können dem Anhang entnommen werden.

5.5.2 Klärtechnische Bemessung

Die Auslegung des Ozonreaktors erfolgte auf Grundlage der vorgehend erwähnten Ozonzehrungsversuche sowie CFD-Simulationen. Darüber hinaus wurden die Ergebnisse anderer Forschungsprojekte mit Ozonung berücksichtigt (Bad Sassendorf, Duisburg-Vierlinden, Regensdorf).

Der maximale Zufluss zum Ozonreaktor beträgt ca. 58 l/s (s. 0.). Wesentlicher Auslegungsparameter für die Größe des Ozonreaktors ist die Reaktionszeit. Als Richtwert für die Mindestaufenthaltszeit für eine Elimination von Spurenstoffen gelten ca. 5 – 10 min. Bei längeren Aufenthaltszeiten kann darüber hinaus noch eine Hygienisierung und weitergehende CSB-Reduktion erzielt werden (ABBEGLEN, C. und SIEGRIST, H., 2012). Um einen möglichst direkten Übertrag der Ergebnisse des Reaktors in Rodenkirchen auf Stammheim zu ermöglichen, wurde die Aufenthaltszeit zu ca. 17 min bei maximalem Zufluss festgelegt (s. Kapitel 5.8). Damit ergibt sich ein erforderliches Volumen von ca. 60 m³.

Für die Nachbehandlung des ozonierten Abwassers wird ein biologischer Filter vorgesehen (s. Kapitel 0). Damit der Ablauf des Ozonreaktors den nachgeschalteten Filter im freien Gefälle durchfließen kann, ist es erforderlich,

dass die Wassersäule im Ozonreaktor einen ausreichend hohen Vordruck erzeugt, um den hydraulischen Verlust durch den Filter zu überwinden. Im Filter ist durch die Ablaufschwelle eine fest definierte Wassertiefe von ca. 5,50 m gegeben. Der hydraulische Verlust des Filters wird mit ca. 1,9 m (kurz vor Spülung) angenommen. Damit ergibt sich im Ozonreaktor eine erforderliche Wassertiefe von ca. 7,40 m um den Filter im freien Gefälle durchfließen zu können. Die relativ hohe Wassertiefe begünstigt darüber hinaus die Ausnutzung des nahe der Beckensohle eingeblasenen Ozongases.

Um die Reaktorgeometrie möglichst ähnlich zu Stammheim zu gestalten, wird das Längen- zu Breitenverhältnis des Beckens zu ca. 1,4 gewählt. Die resultierenden Abmessungen des Reaktors werden in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 24: Abmessungen des Ozonreaktors

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

Mit den oben gewählten Reaktordimensionen ergeben sich die folgenden Prozessparameter:

Tabelle 25: Prozessparameter des Ozonreaktors

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

Die mittlere DOC-Konzentration im Ablauf der Nachklärung beträgt ca. 10 mg/l. Der spezifische Ozoneintrag wird basierend auf den Ergebnissen anderer Forschungsprojekte und in Abstimmung mit der StEB Köln und dem ISA Aachen zu $z = 0,7 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ angesetzt. Damit ergibt sich eine maximale Ozondosis von ca. 7 mg O₃/l. Aktuelle Ergebnisse aus anderen Forschungsprojekten, wie in Bad Sassendorf und Duisburg-Vierlinden, zeigen, dass oft bereits Ozondosen von 2 bis 5 mg O₃/l zielführend sind. Als minimale Ozondosis werden daher 1,5 mg O₃/l angesetzt.

Tabelle 26: 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

5.5.3 Bauliche Ausrüstung

Für die Umsetzung der großtechnischen Versuchsanlagen für die Ozonung und den nachgeschalteten biologischen Filter wird die Filterzelle I gewählt. Die erforderlichen Flächen und Volumina werden durch die klärtechnische Bemessung bedingt. Da die vorgegebenen Volumina kleiner als das Gesamtvolumen einer vorhandenen Filterzelle sind, ist es möglich, den Ozonreaktor und den Filter für die biologische Nachbehandlung in einer Filterzelle zu errichten. Dazu wird die Filterzelle mittels Trennwänden unterteilt (Bild 54).

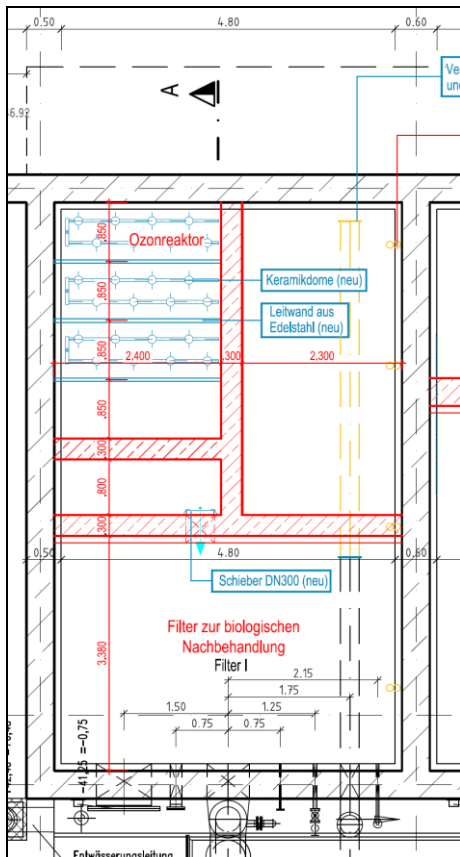


Bild 54: Grundriss der Filterzelle I

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 dem Kapitel 0 entnommen werden.

Der Ozonreaktor wird im hinteren Bereich der Filterzelle angeordnet. Der Reaktor wird zum einen durch die vorhandenen Wände der Filterzelle begrenzt, zum anderen durch die Trennwand zum Filter zur biologischen Nachbehandlung. In Längsrichtung wird eine zusätzliche Seitenwand errichtet.

Für den Umbau der Filterzelle werden die vorhandenen GFK-Abdeckungen demontiert und entsorgt. Im Bereich des Ozonreaktors bzw. des nicht genutzten Raums werden die vorhandenen Filterdüsenbodenplatten inkl. der

Auflagerbalken ausgebaut und entsorgt. Die Prozessluftleitungen werden demontiert. Die Verteilerleitung für die Spülluft wird bis zur Trennwand des biologischen Filters gekürzt.

Anschließend werden die Trennwände errichtet. 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 erhöht werden.

Der Wasserspiegel im Reaktor wird durch eine neu zu errichtende 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.

Der Ozonreaktor wird mit einer Stahlbetondecke versehen. Die Decke dient unter anderem als Aufstellort für die technische Ausrüstung. Die Decke ist von dem Bediengang der Filterzellen über eine Stahltreppe aus zugänglich und ringsum durch Geländer umfasst.

In der Decke des Reaktors werden mehrere Montageöffnungen vorgesehen, über die alle Kompartimente bzw. Kammern des Reaktors zugänglich sind. Die Montageöffnungen werden mit Edelstahldeckungen gasdicht mit ozonbeständiger Dichtung (z. B. Viton) verschraubt.

5.5.4 Technische Ausrüstung

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

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

Die Bedienung der Ozonanlage und dazugehörigen technischen Ausrüstung erfolgt nur durch Befugte, die zuvor an einer Schulung bzw. Unterweisung teilgenommen haben.

Sauerstofftank

Der für die Ozonerzeugung erforderliche Flüssigsauerstoff wird in einem Tank vorgehalten. Die Bereitstellung des Tanks und die Lieferung des Flüssigsauerstoffs erfolgt durch eine Gasfirma. Die gesamte Anlage, die auf Mietbasis zur Verfügung gestellt wird, wird betriebsfertig mit allem erforderlichen Zubehör installiert. Die regelmäßigen Funktions- und Sicherheitsüberprüfungen werden ebenfalls von dem Lieferanten übernommen.

Der Sauerstofftank wird hinter dem Filtergebäude, direkt vor der Filterzelle, die zum Ozonreaktor umgerüstet wird, aufgestellt. Die erforderliche Verrohrung zum Ozonerzeuger ist so möglichst kurz. Für die Miete wird ein liegender Behälter vorgesehen, die optische Beeinträchtigung der Umgebung ist dadurch minimal, es kann jedoch alternativ auch ein stehender Behälter vorgesehen werden.

Flüssiger Sauerstoff ist brandfördernd, die Aufstellfläche des Sauerstofftanks muss daher aus nicht brennbarem Material bestehen. Darüber hinaus muss das Heck des Tankwagens beim Befüllvorgang auf nicht brennbarem Untergrund stehen. Dazu wird ein Teil der Böschung hinter den Filterzellen abgetragen sowie die Asphaltdecke des angrenzenden Straßenstreifens aufgenommen und mit Betonpflastersteinen eine ebene Aufstellfläche für den Sauerstofftank bzw. Parkfläche für das Heck des Tankfahrzeugs hergestellt. Rund um den Sauerstofftank werden Poller als Anfahrschutz vorgesehen (Bild 55).

In einem Umkreis von 3 m von dem Sauerstofftank dürfen keine tieferliegenden Bodeneinläufe bzw. Luftansaugöffnungen vorhanden sein, da Sauerstoff schwerer ist als Luft und sich dieser in tieferliegenden Punkten ansammeln kann. Diese Anforderung ist mit dem gewählten Aufstellort erfüllt.

Der Sauerstofftank besitzt einen Innenbehälter zur Speicherung des verflüssigten Gases mit einem tragenden Außenbehälter aus Stahl. Der Raum zwischen Innen- und Außenbehälter ist isoliert. Die Speicherkapazität des Tanks beträgt ca. 3.000 kg Flüssigsauerstoff. Bei durchschnittlicher Ozonerzeugung beträgt die Vorhaltezeit damit ca. drei bis vier Wochen. Die Befüllung des Tanks mit Flüssigsauerstoff erfolgt mit einem Tankfahrzeug über eine Schlauchkupplung. Der Befüllvorgang dauert etwa ca. 45 bis 60 Minuten. Während des Befüllens steht das Tankfahrzeug neben dem Sauerstofftank und verstellt die Straße bzw. den Zugang zu den angrenzenden Containerstellplätzen für den Hochwasserschutz. Sollte es während eines Befüllvorgangs erforderlich sein, Hochwasserschutzmaterialien von den Containerstellplätzen zu beschaffen, wird die Befüllung des Sauerstofftanks abgebrochen.

Der flüssige Sauerstoff aus dem Sauerstofftank wird über zwei Verdampfer in den gasförmigen Zustand überführt und über eine Rohrleitung zum Ozonerzeuger geleitet.

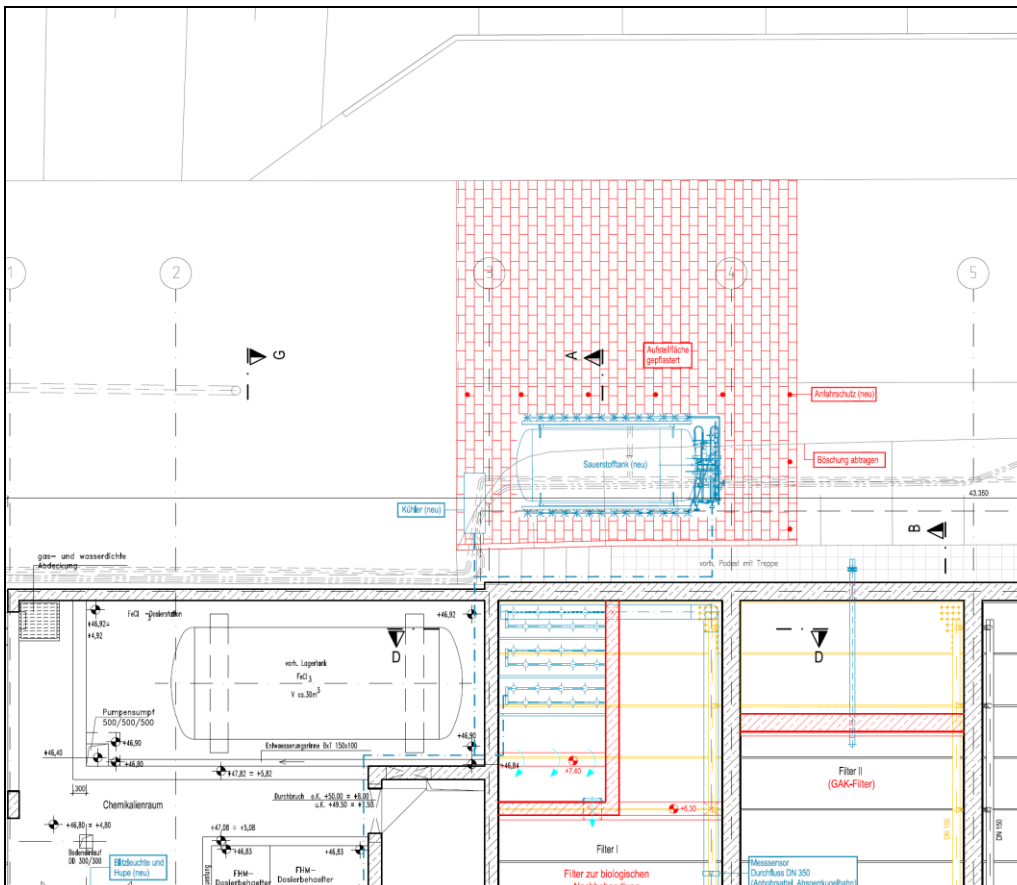


Bild 55: Aufstellfläche des Sauerstofftanks

Ozonerzeuger

Die Erzeugung des Ozongases aus dem Sauerstoff erfolgt nach dem Prinzip der stillen elektrischen Entladung in dem Ozonerzeuger. Die Sauerstoffversorgung für die Ozonerzeugung geschieht über eine Edelstahl-Verbindungsleitung mit dem Sauerstofftank. In der Zuleitung sind eine Gasflussmessung und Druckreduzierung installiert. Der Ozonerzeuger wird auf eine maximale Ozonproduktion von 1.470 g O₃/h ausgelegt (s. Kapitel 5.5.2). Der Betriebsbereich des Ozonerzeugers beträgt ca. 5 – 100%, d.h. dass die Ozonproduktion im Minium bis auf ca. 74 g O₃/h heruntergefahren werden kann. Die gewählten Ozondosen von 1,5 bis 7 mg O₃/l gemäß Tabelle 26 werden somit abgedeckt. Das erzeugte Ozonproduktgas wird über eine Edelstahlrohrleitung durch den Chemikalienraum zu dem Ozonreaktor geführt.

Der Ozonerzeuger wird in dem Raum zwischen dem Chemikalienraum und der Eingangshalle des Filtergebäudes aufgestellt (Bild 56). Die derzeit in dem Raum gelagerten Gegenstände werden ausgeräumt, so dass dieser Raum ausschließlich für die Ozonerzeugung genutzt wird und keinen ständigen Arbeitsplatz darstellt. Die beiden Zugangstüren zu dem Raum sind verschließbar und werden jeweils mit einem Hinweisschild „Ozonanlage – Zutritt nur für unterwiesene Personen“ gekennzeichnet. Des Weiteren werden jeweils die Warnzeichen „Warnung von giftigen Stoffen“ und „Feuer, offenes Licht und Rauchen verboten“ angebracht.

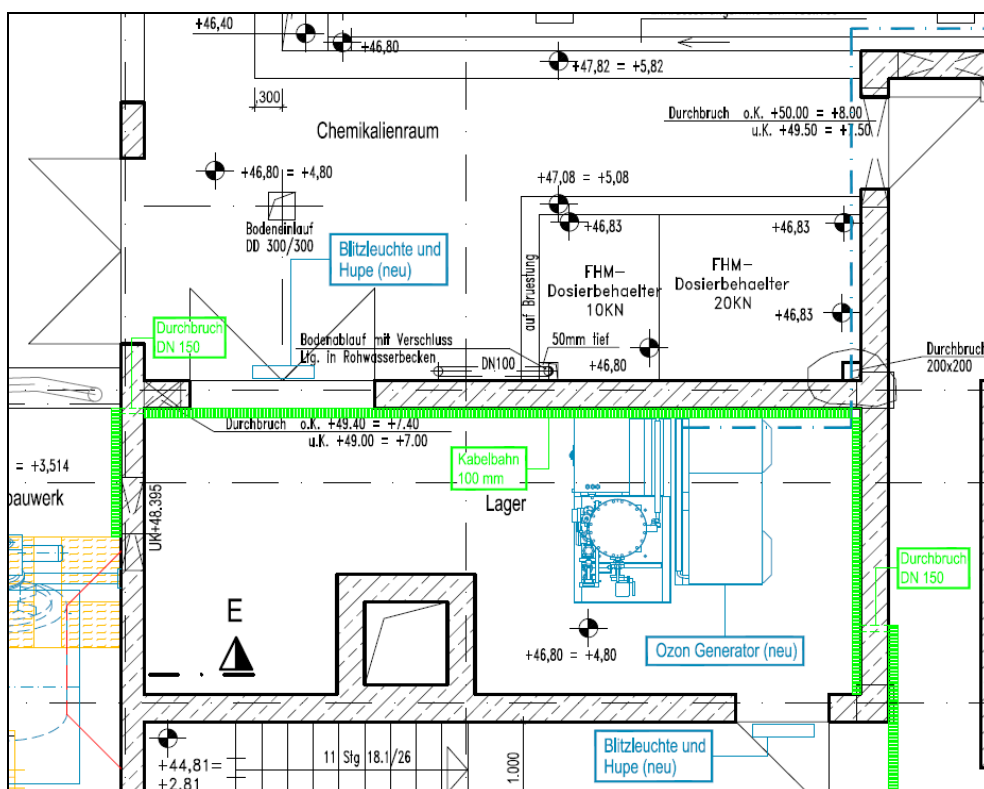


Bild 56: Aufstellung des Ozonerzeugers

Der Aufstellraum des Ozonerzeugers wird mit einem Gaswarngerät ausgestattet. Da die ozonführenden Rohrleitungen ohne lösbare Verbindungen (Flansche) ausgeführt werden, ist ein Gaswarngerät in den anderen Räumen, durch die die Rohrleitungen verlaufen, nicht erforderlich (ZH, 2005). Der Messgeber des Gaswarngeräts wird direkt in der Nähe des Ozonerzeugers angebracht. 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-Ausschalter manuell abgeschaltet werden. Der Not-Ausschalter wird in der Eingangshalle neben der Zugangstür zum Aufstellraum des Ozonerzeugers angeordnet.

In dem Aufstellraum wird eine technische Entlüftung installiert. Die Lüftung wird saugend ausgeführt, die Ansaugöffnung wird unmittelbar über dem Boden ins Freie angeordnet. Bei Ozonkonzentrationen $> 1,0 \text{ mg/m}^3$ 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 wird ein namentlich gekennzeichnetes ozonbeständiges Atemschutzgerät als Vollmaske zur Verfügung gestellt. Die Atemschutzgeräte werden in einem Spind in der Eingangshalle des Filtergebäudes aufbewahrt.

Kühler

Zur Abführung der bei der Ozonerzeugung entstehenden Wärme und zur Gewährleistung eines hohen Wirkungsgrades, wird der Ozonerzeuger gekühlt. Hierbei wird das Kühlwasser (Kältemittelgemisch aus 1/3 Antifrogen und 2/3 Trinkwasser) über ein luftgekühltes Kühlaggregat im Kreis gefahren. Das Kühlaggregat wird außen neben dem Sauerstofftank aufgestellt (Bild 55).

Ozonreaktor mit Ozoneintragssystem (Diffusoren)

Zur Beschickung des Ozonreaktors wird vom Rohwasserzulaufschacht eine Edelstahlleitung verlegt, an deren Ende das Wasser über Löcher in dem Rohr in den Reaktor fließt. In der Zulaufleitung wird eine Mengenmessung sowie ein Schieber zur Regelung des Durchflusses installiert. Der Ablauf des Ozonreaktors wird über einen Schieber aus der Ablaufkammer unter den Düsenboden des Filters für die biologische Nachbehandlung geleitet.

Das Ozonproduktgas wird über eine Edelstahlrohrleitung von dem Ozonerzeuger in den Ozonreaktor geführt. Der feinblasige Eintrag des Ozongases in das Abwasser erfolgt über keramische Diffusoren. Die ersten drei Kompartiments des Ozonreaktors werden mit Diffusoren ausgestattet. Je Diffusorstrang geht eine Fallleitung mit Absperrarmatur und Durchflussmessung von der Hauptozongasleitung ab. Auf diese Weise kann in mehrere Kompartiments gleichzeitig oder bei Bedarf nur in einzelne Kompartiments das Ozongas eingetragen werden. Bei Außerbetriebnahme einer Fallleitung kann sich Abwasser in diese zurückdrücken. Für die Wiederinbetriebnahme ist es erforderlich, separat Druckluft bzw. Reinsauerstoff auf die die Fallleitung zu geben und diese freizudrücken. Hierzu ist ein Bypass vorzusehen, über den auch bei Inbetriebnahme des Reaktors ein Test des Blasenbilds mit Druckluft erfolgen kann.

Die Diffusoren werden mittels einer Aufständering ca. 50 cm über der Beckensohle angeordnet. Auf diese Weise wird verhindert, dass die aufsteigenden Gasblasen in das benachbarte Kompartiment gelangen.

Der Druck im Ozonkontaktbecken ändert sich je nach Betriebsvorgang. Während des Befüllens stellt sich ein Überdruck ein, im Regelbetrieb produziert der Ventilator des Restozonvernichters einen Unterdruck (s. nächster Abschnitt). In der Decke des Ozonreaktors wird ein kombiniertes Über- und Unterdruck-Sicherheitsventil eingebaut, um den Druck im Kontaktbecken auf voreingestellte Werte einzuregulieren (max. Überdruck ca. +30 mbar, max. Unterdruck ca. -30 mbar). Das Ventil erlaubt das Ansaugen von Umgebungsluft in den Ozonreaktor, wenn sich ein zu niedriger Unterdruck eingestellt hat bzw. erlaubt das entlassen von eingeschlossener Luft während der Befüllung des Beckens.

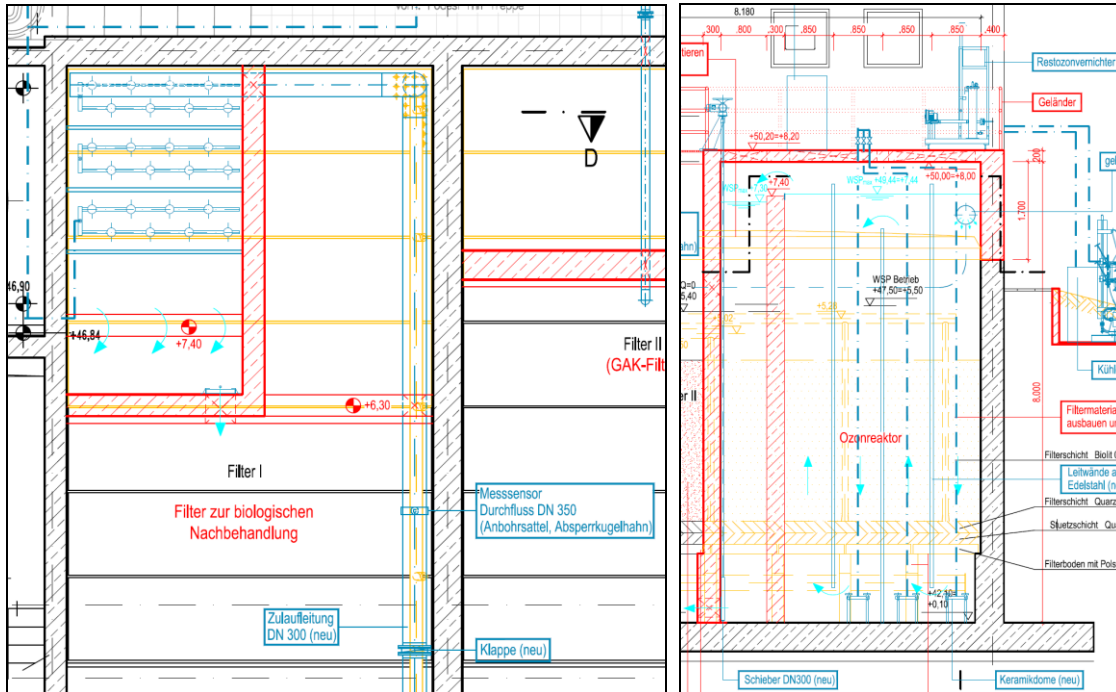


Bild 57: Grundriss (links) und Längsschnitt (rechts) des Ozonreaktors

Restozonvernichter

Die Luft oberhalb des Wasserspiegels in dem Ozonreaktor wird über ein 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 $0,02 \text{ mg/m}^3$ 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 Wassereinflüssen zu schützen.

Der Restozonvernichter wird auf der Decke des Ozonreaktors angeordnet. Auf diese Weise wird eine möglichst kurze Verrohrung realisiert und das gereinigte Abgas kann direkt in die Atmosphäre entlassen werden.

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

Messtechnik

Die folgenden Verfahrenstechnischen Messungen werden für die technische Ausrüstung der Ozonung vorgesehen:

- Ozonkonzentration im Produktgas
- Ozonkonzentration in der Flüssigphase (Ablauf Ozonreaktor)
- Ozonkonzentration im Offgas
- Durchflussmengenmessung in der Zulaufleitung zum Ozonreaktor
- SAK-Messung (optional)
- Durchflussmengenmessung Ozonproduktgas (Verteilung auf Fallleitungen)
- Automatischer Probenehmer im Ablauf Ozonreaktor

5.5.5 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 in das erste und dritte Kompartiment, im Gegenstrom zum abwärts fließenden Wasser, eingetragen. Alternativ kann der komplette Gaseintrag auch nur in jeweils das erste Kompartiment oder dritte Kompartiment erfolgen. 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. $\frac{2}{3}$ 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 eine SAK-Messung 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 aus energetischer Sicht zu bevorzugen ist.

Der Ablauf gelangt über die Überfallschwelle in die Ablaufkammer des Ozonreaktors. Von dort aus wird es über einen Schieber unter den Düsenboden des Filters für die biologische Nachbehandlung geleitet.

5.6 Planung der großtechnischen Pilotanlage: Biologische Nachbehandlung des ozonierten Wassers

5.6.1 Allgemeines

Bei der Ozonung von Abwasser können Transformationsprodukte entstehen, die eine biologische Nachbehandlung des ozonierten Wassers erforderlich machen können. Hierzu kommen mehrere Verfahren in Betracht. In bisherigen Forschungsprojekten wurden als biologische Nachbehandlung für die Ozonung beispielsweise Schönungsteiche (Bad Sassendorf), Wirbelbettreaktoren (Duisburg-Vierlinden) und Sandfilter (Regensdorf, Schweiz) eingesetzt.

Für das Forschungsprojekt in Köln-Rodenkirchen (bzw. in Köln-Stammheim) wird als Nachbehandlungsstufe ein biologischer Filter vorgesehen. Dieses Verfahren bietet sich hier an, da die entsprechende Infrastruktur bereits vorhanden ist und ohne wesentliche Modifikationen genutzt werden kann. Grundsätzlich wäre auch die Integration eines Wirbelbettreaktors denkbar, der sich insbesondere durch den geringen Platzbedarf auszeichnet. Das Verfahren der Filtration weist jedoch den Vorteil auf, dass sich hier ein Biofilm über die gesamte Tiefe des Filterbetts ausbildet. Im Falle einer stoßartigen Ozonbelastung aus dem Ablauf des Ozonreaktors wird beim Wirbelbettverfahren aufgrund der geringen Dicke des Biofilms auf den Aufwuchskörpern die gesamte Biozönose durch den Ozonstoß abgetötet. Bei der Filtration hingegen wird der Ozonstoß durch die oberste Schicht des Filters gepuffert bzw. abgebaut, so dass unteren Schichten des Biofilms von der Ozonbelastung unberührt bleiben. Darüber hinaus weist die Filtration den Vorteil auf, dass ein nahezu feststofffreier Ablauf erzielt wird.

5.6.2 Klärtechnische Bemessung

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

Tabelle 27: Abmessungen des Filters zur biologischen Nachbehandlung

Länge	3,38 m
Breite	5,00 m
Filterbetthöhe (inkl. Stützschiicht)	3,20 m
Filterfläche	16,9 m ²
Filterbettvolumen	54,1 m ³

Mit diesen Abmessungen werden die nachfolgend zusammengefassten Prozessparameter erzielt:

Tabelle 28: Prozessparameter des Filters zur biologischen Nachbehandlung

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

Die o.g. Prozessparameter entsprechen den Richtwerten des Arbeitsblatts ATV-A 203 (Abwasserfiltration durch Raumfilter). Die gewählten Abmessungen sind daher für den Filter geeignet.

5.6.3 Bauliche Ausrüstung

Der Filter für die biologische Nachbehandlung des Ablaufs des Ozonreaktors wird, wie in Kapitel 5.5.3 beschrieben, zusammen mit dem Ozonreaktor in die vorhandene Filterzelle I integriert. Durch eine Trennwand wird der vordere Bereich der Zelle abgetrennt und für die Filtration genutzt. Der Vorteil dieser Anordnung ist, dass die vorhandene Abzugsmimik sowie die Spülleitungen der Filteranlage weiter genutzt werden können.

Für den Umbau der Zelle wird die vorhandene GFK-Abdeckung demontiert und entsorgt. Als Filtermaterial für den Filter der biologischen Nachbehandlung wird das vorhandene Biolit-Material genutzt. Der vorhandene Düsenboden der Filterzelle muss angepasst werden. Dazu wird die Düsenbodenplatte im Bereich der Trennwand ausgebaut und eine neue Bodenplatte mit den angepassten Maßen hergestellt. Die vorhandenen Filterdüsen können weiterverwendet werden, da wieder das vorhandene Filtermaterial eingebaut wird.

5.6.4 Technische Ausrüstung

Die vorhandenen Filterdüsen können weiterverwendet werden, da diese auf das vorhandene Filtermaterial, das wieder eingebaut wird, abgestimmt sind.

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.

5.6.5 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 Düsenboden 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 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 (sowie der Ozonreaktor) kann durch Öffnen des Zulaufschiebers wieder in Betrieb genommen werden.

5.7 Planung der großtechnischen Pilotanlage: Referenzfilter

5.7.1 Allgemeines

Neben den zuvor beschriebenen Versuchsreaktoren zur GAK-Filtration und Ozonung wird eine weitere Filterzelle wie bisher als BIOFOR-Filter betrieben. Diese Zelle dient 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. Des Weiteren dient diese Zelle dazu, durch Vergleichswerte Ausreiser in den Analyseergebnissen der beiden Versuchsreaktoren zu interpretieren.

5.7.2 Klärtechnische Bemessung

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

Tabelle 29: Abmessungen des BIOFOR-Referenzfilters

Länge	8,18 m
Breite	5,00 m
Filterbetthöhe (inkl. Stützschiicht)	3,20 m
Filterfläche	40,9 m ²
Filterbettvolumen	130,9 m ³

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

Tabelle 30: Prozessparameter des BIOFOR-Referenzfilters

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

5.7.3 Bauliche Ausrüstung

Als Referenzfilter wird die Filterzelle III betrieben (Bild 58). Um eine Möglichkeit zur optischen Kontrolle des Betriebs zu schaffen, wird die vorhandene GFK-Abdeckung der Zelle demontiert. Zur Sicherung gegen Abstürze werden an den beiden Kopfseiten der Zelle Geländer vorgesehen. Des Weiteren werden keine baulichen Maßnahmen an der Filterzelle durchgeführt. Das vorhandene Filtermaterial (Biolit) wird weiterverwendet.

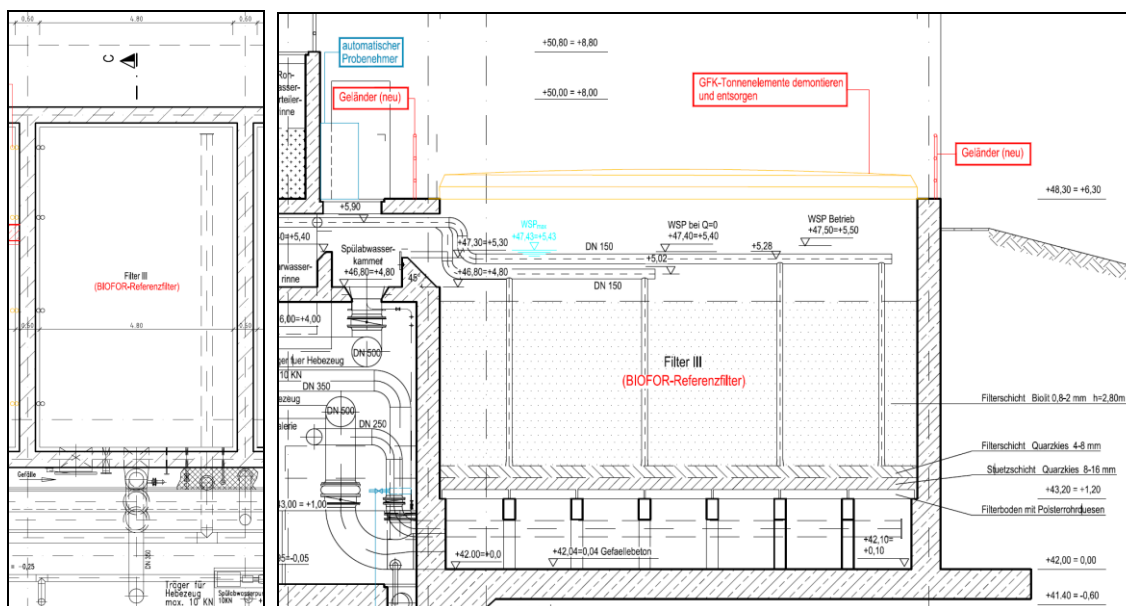


Bild 58: Grundriss (links) und Längsschnitt (rechts) des BIOFOR-Referenzfilters

5.7.4 Technische Ausrüstung

Die vorhandene technische Ausrüstung des Referenzfilters, wie der Düsenboden inkl. der Filterdüsen, wird wie im Ist-Zustand beibehalten. Zusätzlich wird eine Mengemessung 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 Probennehmers eine 24-h-Mischprobe aus der Spülabwasserkammer genommen.

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

5.7.5 Verfahrens- und Funktionsbeschreibung

Der Referenzfilter wird aus dem Rohwasserschacht der Filterzelle III 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.

5.8 Übertragung der Ergebnisse aus Rodenkirchen auf das GWK Stammheim

Die Ergebnisse und Erkenntnisse aus dem Betrieb der großtechnischen Versuche auf dem KW Rodenkirchen sollen auf das GWK Stammheim übertragbar sein. Die Dimensionierung der Versuchszellen in Rodenkirchen erfolgte daher so, dass eine vergleichbare Umsetzung mit ähnlichen Prozessparametern auf dem GWK Stammheim möglich ist. Nachfolgend wird kurz auf die mögliche Gestaltung der Verfahren der Aktivkohlefiltration bzw. Ozonung auf dem GWK Stammheim eingegangen.

Im Rahmen des Forschungsprojekts wurden die Abwässer des Klärwerks Rodenkirchen und GWK Stammheim analysiert und ein Spurenstoff-Screening durchgeführt. Es zeigte sich dabei, dass die Abwässer in etwa vergleichbar sind. Für die detaillierten Ergebnisse wird auf den Zwischen- bzw. Abschlussbericht der Projektphase 1 verwiesen.

5.8.1 Zu behandelnde Wassermengen

Analog zu dem Ansatz in Rodenkirchen ist auch auf dem GWK Stammheim eine Teilstrombehandlung für die Spurenstoffelimination vorgesehen. Dazu wird wie in Rodenkirchen der maximale Trockenwetterzufluss zur Spurenstoffelimination weitergeleitet ($Q_{T,h,max} = 2.600 \text{ l/s}$, s. Tabelle 31). Die erfasste und behandelte Jahresabwassermenge beträgt damit ca. 84% und liegt somit noch geringfügig höher als in Rodenkirchen (vgl. Kapitel Tabelle 25).

Tabelle 31: Auswertung der Wassermengen für das GWK Stammheim (2008 – 2010)

Täglicher Trockenwetterabfluss (im Jahresmittel)	$Q_{T,d,aM}$	1.800 l/s
Max. stündlicher Trockenwetterabfluss	$Q_{T,h,max}$	2.600 l/s
Mischwasserabfluss	Q_M	9.200 l/s
Teilstrom zur Spurenstoff-elimination (entspricht $Q_{T,h,max}$)		2.600 l/s

5.8.2 Ozonung

Zur Umsetzung einer Ozonung auf dem GWK Stammheim werden insgesamt 18 der vorhandenen 48 Filterzellen umgerüstet. Davon werden 6 Filterzellen als Ozonreaktoren genutzt, wobei in einer Filterzelle durch eine Trennwand zwei Reaktoren errichtet werden. Die restlichen 12 Filterzellen dienen der biologischen Nachbehandlung des ozonierten Abwasser (s. nachfolgendes Kapitel). In Bild 59 ist schematisch der Aufbau eines Ozonreaktors auf dem GWK Stammheim dargestellt.

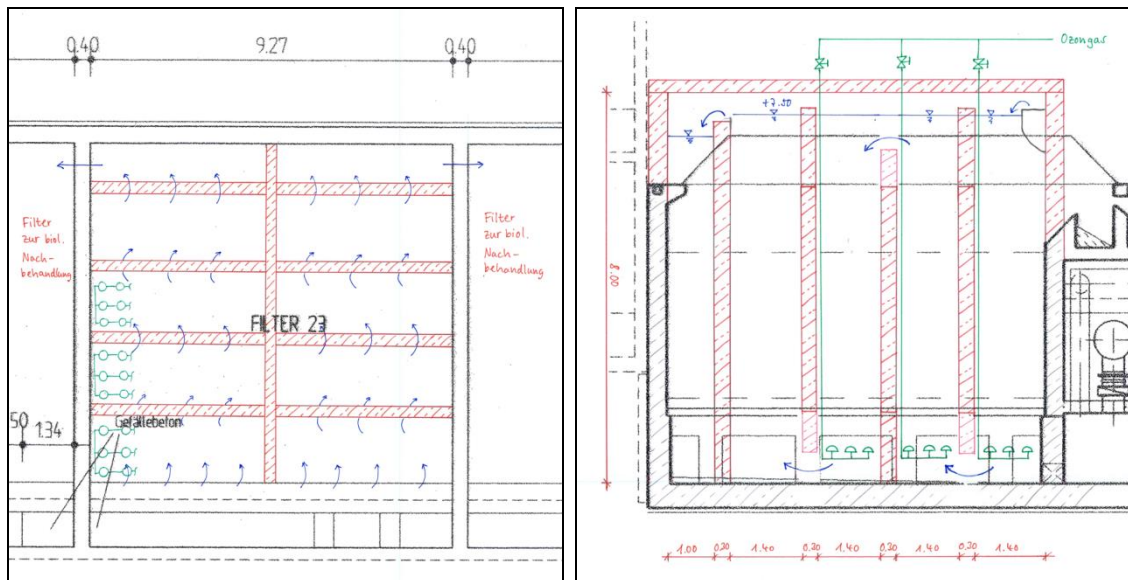


Bild 59: Schematischer Grundriss (links) und Längsschnitt (rechts) eines Ozonreaktors auf dem GWK Stammheim

Die Abmessungen des Reaktors sind in Tabelle 32 aufgeführt und die sich ergebenden Prozessparameter in Tabelle 33 zusammengefasst.

Tabelle 32: Abmessungen der Ozonreaktoren auf dem GWK Stammheim

Anzahl Ozonreaktoren	12
Länge je Reaktor	6,50 m
Breite je Reaktor	4,50 m
Verhältnis Länge/Breit	1,44 m
Wassertiefe	7,50 m
Volumen je Reaktor	219 m ³
Volumen gesamt	2.633 m ³

Tabelle 33: Prozessparameter der Ozonung auf dem GWK Stammheim

Theoretische Aufenthaltszeit	
bei Q_{max}	17 min
bei Q_{mittel}	24 min

5.8.3 GAK-Filtration

Zur Umsetzung einer GAK-Filtration auf dem GWK Stammheim werden 18 der insgesamt 48 Filterzellen genutzt. Es wird dabei jeweils immer das komplette Volumen einer Filterzelle genutzt (Bild 60).

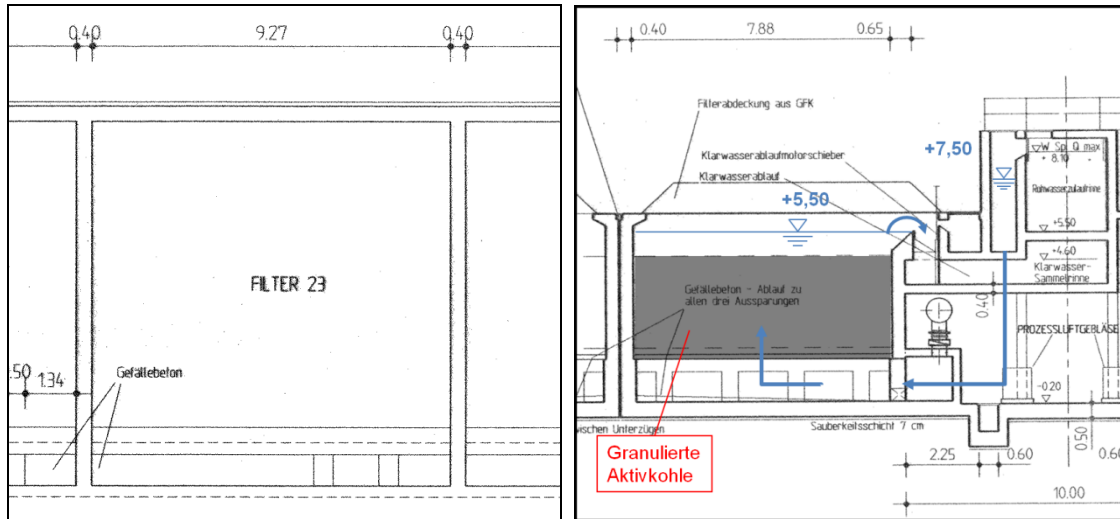


Bild 60: Schematischer Grundriss (links) und Längsschnitt (rechts) eines GAK-Filters

Die Abmessungen der Filter sind in Tabelle 34 aufgeführt. Unter der Annahme, dass sich maximal zwei Filter gleichzeitig in Spülung befinden, ergeben sich die in Tabelle 35 zusammengefassten Prozessparameter.

Tabelle 34: Abmessungen der GAK-Filter auf dem GWK Stammheim

Anzahl Filter	18
Länge je Filter	7,88 m
Breite je Filter	9,27 m
Wassertiefe	5,50 m
Filterbetthöhe	2,5 m
Filterfläche je Filter	73 m ²
Filterfläche gesamt	1.315 m ²
Filterbettvolumen je Filter	183 m ³
Volumen gesamt	3.287 m ³

Tabelle 35: Prozessparameter der GAK-Filtration auf dem GWK Stammheim

Anzahl Filter in Betrieb	16
Kontaktzeit	
bei Q_{max}	19 min
bei Q_{mittel}	27 min
Filtergeschwindigkeit	
bei Q_{max}	8,0 m/h
bei Q_{mittel}	5,6 m/h

5.8.4 Biologische Nachbehandlung des ozonierten Abwassers

Zur biologischen Nachbehandlung des ozonierten Abwassers werden auf dem GWK Stammheim 12 Filter genutzt. Dabei werden die Filterzellen ohne wesentliche bauliche Modifikationen wie im Ist-Zustand genutzt (Bild 61).

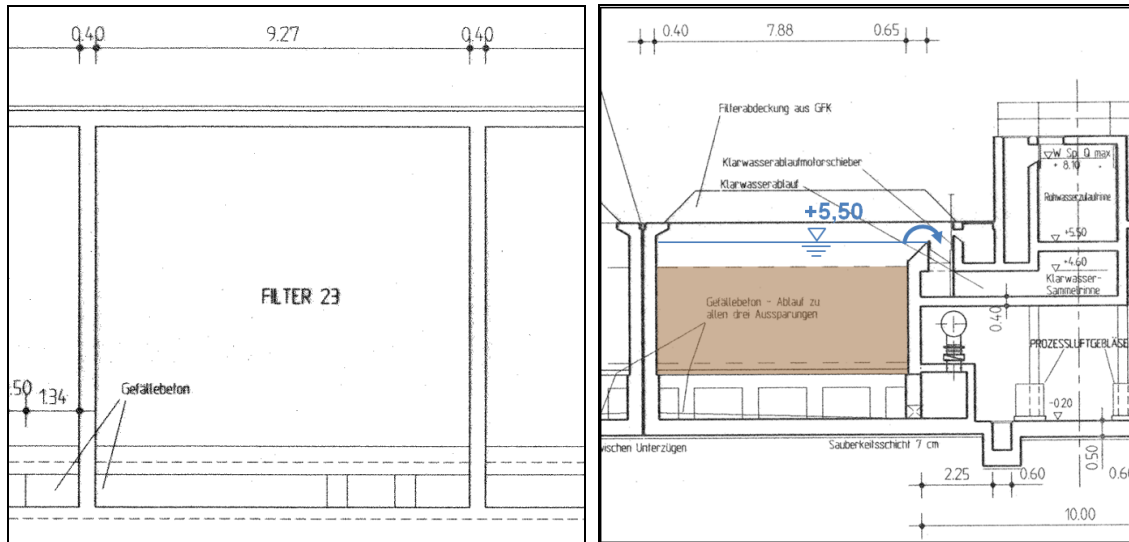


Bild 61: Schematischer Grundriss (links) und Längsschnitt (rechts) eines Filters zur biologischen Nachbehandlung

Die Abmessungen der Filter sind in Tabelle 36 aufgeführt. Unter der Annahme, dass sich maximal ein Filter in Spülung befindet, ergeben sich die in

Tabelle 37 zusammengefassten Prozessparameter.

Tabelle 36: Abmessungen der Filter zur biologischen Nachbehandlung auf dem GWK

Anzahl Filter	12
Länge je Filter	7,88 m
Breite je Filter	9,27 m
Wassertiefe	5,50 m
Filterbetthöhe	3,00 m
Filterfläche je Filter	73 m ²
Filterfläche gesamt	877 m ²
Filterbettvolumen je Filter	219 m ³
Volumen gesamt	2.630 m ³

Tabelle 37: Prozessparameter der Filtration zur biologischen Nachbehandlung auf dem GWK

Anzahl Filter in Betrieb	11 -
Kontaktzeit	
bei Q _{max}	16 min
bei Q _{mittel}	22 min
Filtergeschwindigkeit	
bei Q _{max}	11,6 m/h
bei Q _{mittel}	8,2 m/h

6 KOSTEN FÜR GROSSTECHNISCHEN VERSUCH

Die Investitionskosten für die Errichtung der großtechnischen Versuchsreaktoren auf dem Klärwerk Rodenkirchen betragen ca. 1,2 Millionen Euro (netto).

Die Betriebskosten der großtechnischen Versuchsreaktoren setzen sich vor allem aus den Energiekosten für die Ozonerzeugung sowie den Kosten für Betriebsmittel (Flüssigsauerstoff und die granulierten Aktivkohle) zusammen. Hinzu kommen die Kosten für Personal, Wartung und Instandhaltung.

Die Höhe der Betriebskosten ist signifikant von der erzielbaren Standzeit der granulierten Aktivkohle und der gewählten Ozondosis abhängig. Der Einfluss dieser Kennwerte und die sich ergebende Spanne der Betriebs- bzw. Jahreskosten wird im nachfolgenden Kapitel 7 ausführlich dargelegt.

7 VARIANTENVERGLEICH ZWISCHEN GAK-FILTRATION UND OZONUNG

Das Abwasser, das auf dem KW Rodenkirchen und dem GWK Stammheim behandelt wird, ist in seiner Zusammensetzung ähnlich. Die geplanten großtechnischen Versuchszellen auf dem KW Rodenkirchen werden so dimensioniert, dass sie mit den gleichen Prozessparametern auf dem GWK Stammheim umgesetzt werden können. Daher können die Ergebnisse und Erkenntnisse aus dem Betrieb der großtechnischen Versuchsanlagen auf dem KW Rodenkirchen auf das GWK Stammheim übertragen werden und als Grundlage für die Entscheidung einer Vorzugsvariante dienen.

Für den Variantenvergleich wurden die Betriebs- und Investitionskosten der beiden Verfahren GAK-Filtration und Ozonung ermittelt. Die Kostenermittlung beschränkt sich dabei zunächst auf die großtechnischen Versuchsanlagen auf dem KW Rodenkirchen.

Die Betriebskosten der Ozonung sind insbesondere von den Energiekosten und den Kosten für die Sauerstofflieferungen abhängig. Diese beiden Faktoren hängen wiederum wesentlich von der erforderlichen Ozondosis ab. In anderen Forschungsprojekten wie Bad Sassendorf und Duisburg-Vierlinden zeigten die Versuche, dass eine Ozondosis von ca. 2 - 5 mg O₃/l zielführend ist.

Die Wirtschaftlichkeit der Aktivkohlefiltration ist in hohem Maße von der Standzeit der Aktivkohle abhängig. Nach den Erfahrungen der anderen Projekte schwankt die Standzeit zwischen 4.000 und 9.000 durchgesetzten Bettvolumina (Düren, Gütersloh bzw. Obere Lutter). So betrug beispielsweise in Obere Lutter nach ca. 4.000 durchgesetzten Bettvolumina die Elimination für die Parameter CSB und TOC nur noch ca. 25%, gegenüber anfänglich 80 bis 90%. Ähnliche Ergebnisse werden derzeit in Gütersloh-Putzhagen beobachtet. Der Eliminationsgrad des Spurenstoffs Amidotrizoesäure betrug nach ca. 4.000 durchgesetzten Bettvolumina in Obere Lutter ebenfalls nur noch ca. 30% (zu Anfang ca. 100%). Für die Stoffe Metoprolol und Carabmazepin hingegen wurden auch nach 7.000 Bettvolumina noch Eliminationsraten von ca. 90% erzielt. Die durchgesetzten Bettvolumina bis zum Durchbruch unterscheiden sich also je nach betrachtetem Stoff. Da für die Spurenstoffe kein ausgewiesener Leit- oder Indikatorstoff existiert, kann für die Bettvolumina nur eine Spanne angegeben werden.

Der Vergleich der beiden Varianten ist also ganz wesentlich von der erforderlichen Ozondosis und der Standzeit der Aktivkohle abhängig. Variiert man diese beiden Faktoren in den o.g. Bereichen, auf Grundlage der Erkenntnisse aus anderen Forschungsprojekten, so ergeben sich keine eindeutigen Vorteile für eines der beiden Verfahren für das KW Rodenkirchen (s. nachfolgende Tabellen und Abbildungen).

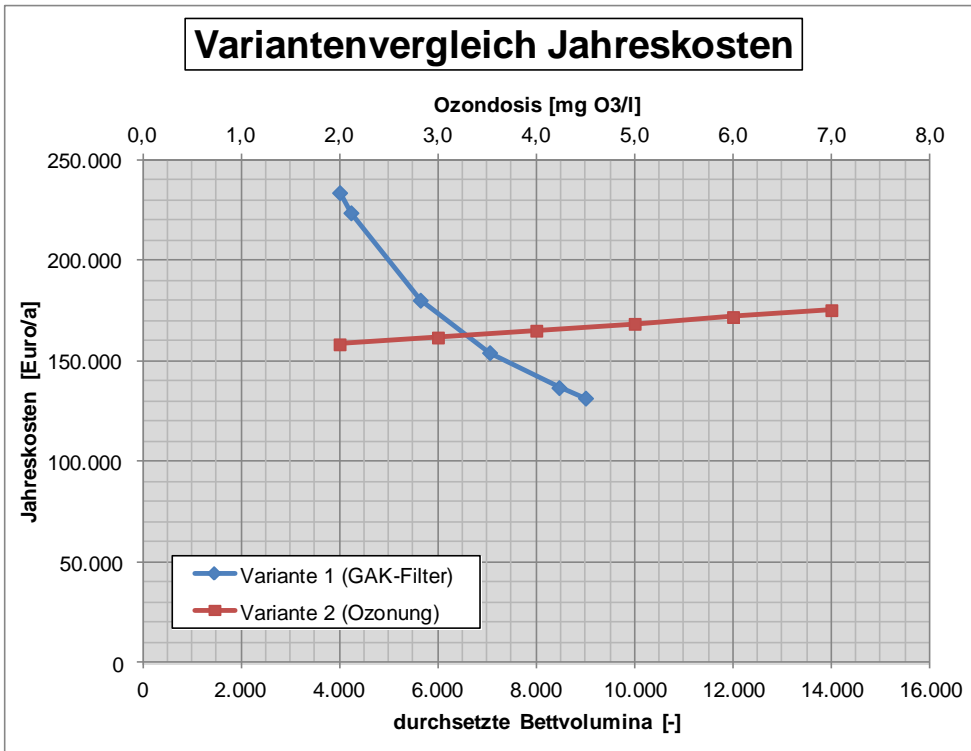


Bild 62: Variantenvergleich Jahreskosten

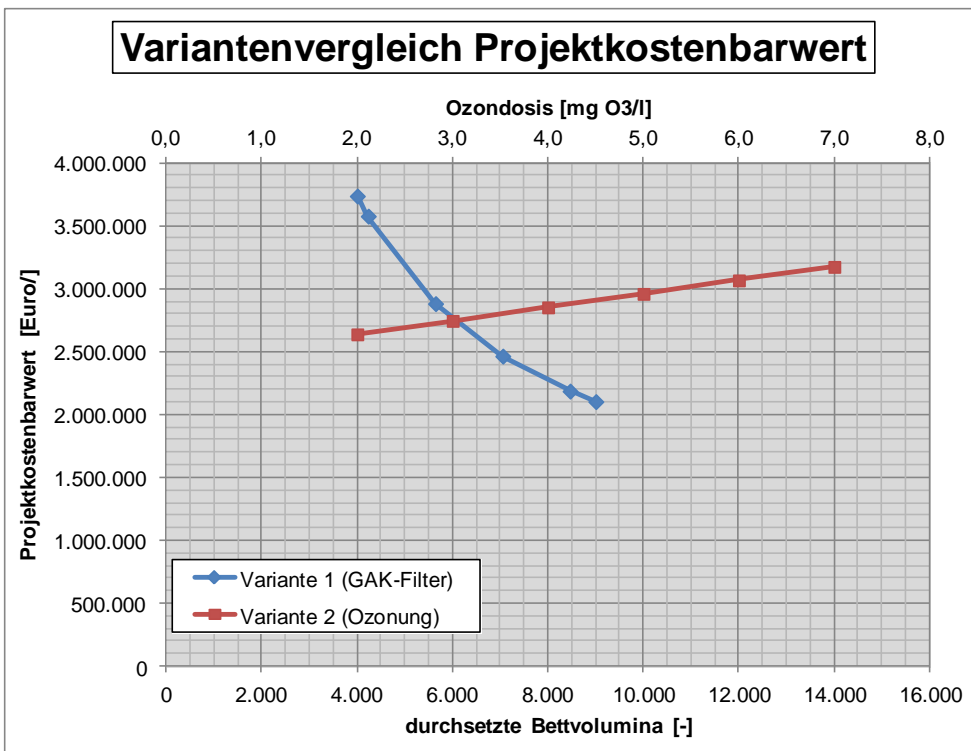


Bild 63: Variantenvergleich Projektkostenbarwert

Tabelle 38: Variante 1 (GAK-Filter) - Jahreskosten und Projektkostenbarwert

Standzeit	Durchsetzte Bettvolumina	Jahreskosten	Projektkostenbarwert
[Monate]	[-]	[Euro/a]	[Euro]
2,8	4.000	233.540	3.736.349
6,4	9.000	131.396	2.103.409

Tabelle 39: Variante 2 (Ozonung) - Jahreskosten und Projektkostenbarwert

Ozondosis	Jahreskosten	Projektkostenbarwert
[mg O ₃ /l]	[Euro/a]	[Euro]
2,0	158.133	2.637.613
7,0	175.120	3.173.704

Wie aus den obigen Daten hervorgeht, weist je nach Ansatz entweder die GAK-Filtration oder die Ozonung die günstigeren Jahreskosten auf.

Für eine abschließende Bewertung ist es daher erforderlich, die erzielbare Standzeit der GAK bzw. die erforderliche Ozondosis zu ermitteln. Aus den anderen Forschungsprojekten kann eine Spanne aufgezeigt werden, in der die Ergebnisse zu vermuten sind. Ein direkter Übertrag der Ergebnisse und Betriebs- bzw. Jahreskosten aus anderen Projekten ist jedoch nicht möglich, da hier andere Randbedingungen vorliegen.

So ist beispielsweise der Aktivkohlefiltration in Obere Lutter eine Festbett-denitrifikation vorgeschaltet, so dass der Zulauf zu den GAK-Filtern nahezu feststofffrei ist. Des Weiteren werden die Filter hier mit einer anderen Filtergeschwindigkeit betrieben. In den Forschungsprojekten in Düren und Gütersloh wurden entsprechend andere Ergebnisse erzielt. Die Leistungsfähigkeit der Aktivkohlefiltration und der Ozonung ist darüber hinaus wesentlich von der lokalen Abwassermatrix abhängig. Eine belastbare Bestimmung der o.g. Parameter für Rodenkirchen kann daher nur in großtechnischen Versuchen unter den örtlichen Gegebenheiten erzielt werden.

Neben den monetären Aspekten ist ein Vergleich der Eliminationsleistung und betrieblicher Gesichtspunkte der beiden Verfahren nur bei Umsetzung beider Technologien in großtechnischen Versuchsreaktoren möglich. Durch den geplanten parallelen Betrieb der Anlagen können beide Verfahren unter identischen Bedingungen miteinander verglichen und bewertet werden. Die Ergebnisse dieser Versuche in Rodenkirchen sind dann auf das GWK-Stammheim übertragbar, da hier zum einen die Abwasserbeschaffenheit bzw. -zusammensetzung und zum anderen die sonstigen Randbedingungen ähnlich sind.

Neben den o.g. Aspekten bestehen weitere Sensitivitäten bei dem Variantenvergleich, beispielsweise in Bezug auf Preissteigerungsraten bei den Energiekosten oder den Kosten für die Betriebsstoffe (Aktivkohle und Flüssigsauerstoff für die Ozonerzeugung), die den Vergleich für eine Variante jeweils positiv in eine Richtung verschieben. Diese werden hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht vertieft dargestellt.

Die Ermittlung der Investitionskosten für die Umrüstung der Filterstufe zur Spurenstoffelimination auf dem GWK Stammheim erfolgt zum Ende der Projektphase 2 (Vorplanung für das GWK Stammheim). Nach bisherigem Kenntnisstand in der Projektphase 1 ist „vermutlich“ eine Erneuerung der gesamten Maschinenteknik erforderlich. Im Rahmen der 2. Projektphase wird eine detaillierte Bestandsaufnahme und Bewertung der vorhandenen Maschinenteknik und Bautechnik der Filterstufe auf dem GWK Stammheim durchgeführt. Auf dieser Grundlage wird dann eine Vorzugsvariante festgelegt.

Zum derzeitigen Zeitpunkt kann noch keine Aussage darüber getroffen werden, welches Verfahren für das KW Rodenkirchen bzw. GWK Stammheim vorteilhaft ist. Deshalb wird die großtechnische Umsetzung beider Ansätze in Versuchsreaktoren auf dem KW Rodenkirchen empfohlen.

8 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

8.1 Zusammenfassung der Phase 1 des Forschungsvorhabens

Mit dem vom Umweltministerium (MKULNV NRW) geförderten Projekt „AdOx Köln“ beabsichtigen die Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR, die Leistung eines Beitrags zum zukünftigen Umgang mit der Spurenstoffproblematik zu erbringen. Fokussiert wird die Entwicklung einer optimalen verfahrenstechnischen Lösung für das Großklärwerk Köln-Stammheim (GKW) 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 Kölner Außenklärwerk Rodenkirchen (KRO) stattfinden. Das Ziel ist dabei die Ermittlung einer Vorzugsvariante auf Basis der beiden favorisierten Spurenstoff-Eliminationsverfahren (Adsorption an granulierter Aktivkohle, Oxidation mittels Ozonung) unter den Aspekten der Wirksamkeit, Kosteneffizienz und Betriebstauglichkeit.

Das Projekt AdOx Köln gliedert sich in zwei Projektphasen, wobei die Phase 1 mit dem hier vorliegenden Bericht ihren Abschluss findet. Der Projektphase 1 liegen eine Reihe von Voruntersuchungen und Planungen zugrunde, die als Basis für die Entscheidungsfindung der in Phase 2 angestrebten technischen Umsetzung dienen. Die Ergebnisse der Phase 1 werden im Folgenden zusammengefasst.

Die Ergebnisse des Spurenstoff-Screenings und der ökotoxikologischen Wirktests lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- In den beiden einwöchigen Screeningphasen im Sommer und Herbst 2012 konnte für beide Kläranlagen (AKW Rodenkirchen und GKW Stammheim) im Ablauf der biologischen Abwasserbehandlung bzgl. der Pharmaka eine ähnliche Belastung aufweisen. Eine Übertragbarkeit der Untersuchungen der Halb- und Großtechnik vom AKW Rodenkirchen auf das GKW Stammheim ist bzgl. der Spurenstoffbelastung somit gegeben.
- Ein unterschiedliches Belastungsniveau zwischen dem GKW und AKW ergab sich insbesondere für die schlecht eliminierbare Industriechemikalie Bisphenol A und die Röntgenkontrastmittel.
- Des Weiteren wurden im Herbst 2012 insgesamt höhere Mikroschadstoffgehalte als Median betrachtet auf beiden Anlagen festgestellt als im Sommer 2012.
- Größere Unterschiede beim Konzentrationsniveau gab es im Ablauf der biologischen Stufe bei den Standardparametern z. B. beim Ammonium und den abfiltrierbaren Stoffen. Für Nitrat und Gesamtphosphat hatte das GKW die besseren Ablaufwerte.
- Es wurden je 2 Proben des Ablaufs des Klärwerks Rodenkirchen und des GKW Stammheims auf deren ökotoxikologische Wirkung untersucht. Um die Wirkung auf die einzelnen Trophieebenen im Gewässer abzubilden, wurden der Fischeitest, der Algentest, der Daphnientest und der Leuchtbakterien-Test durchgeführt. Es liegt bei den hier untersuchten Proben keine Toxizität / ökotoxische Wirkung vor, da für alle Tests ein G-Wert von 1 ermittelt wurde.

Die Versuche zur Ermittlung der Ozonzehrung (Bestimmung der Ozonexposition und der OH-Radikalexposition) wurden im Februar 2013 und im Juli 2013 für das KRO und das GWK Stammheim am ISA durchgeführt. Untersucht wurde das Zehrungsverhalten des biologisch gereinigten Abwassers (Ablauf Nachklärung) bei der Zugabe von 5 und 10 mg O₃/l.

Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen können folgende Schlussfolgerungen getroffen werden:

- Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe sind aufgrund des Einflusses von Niederschlagswasser nicht maßgeblich.
- Das Zehrungsverhalten (zweite Versuchsreihe) der beiden untersuchten Abwasserproben des AKW Rodenkirchen und des GWK Stammheim kann als gleichwertig angesehen werden und liegt im normalen Schwankungsbereich kommunaler Kläranlagen. Eine Ausnahme stellt die geringe OH-Radikalexposition der dritten Versuchsreihe im Vergleich zur zweiten Versuchsreihe für das AKW Rodenkirchen dar.
- Für das AKW Rodenkirchen konnten die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe durch die dritte Versuchsreihe reproduziert werden; Abwasser des GWK Stammheims wurde in dritten Versuchsreihe nicht mehr untersucht.

Zur Validierung der modelltechnischen Grundlagen der CFD-Simulation – insbesondere für die Festsetzung der Reaktionskonstanten – wird empfohlen, dass die Modellparameter mit Hilfe der großtechnischen Ozonungsstufe auf der KA Rodenkirchen erneut überprüft und ggf. angepasst werden.

Die Ergebnisse der Kleinsäulenschnellfiltertests (RSSCT) zur Auswahl granulierter Aktivkohle lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Es wurden zunächst Durchbruchkurven und Beladungen für 5 unterschiedliche GAK mit Abläufen des Klärwerks Rodenkirchen und des Großklärwerks Stammheim für DOC, CSB und SAK sowie für ausgewählte Spurenstoffe aus dem Bereich der Pharmaka und der Industriechemikalien bestimmt. In einem zweiten Schritt wurden aus den Durchbruchkurven und den Beladungen – zusammen mit den von den GAK-Lieferanten angegebenen Kosten – für die jeweilige GAK eine monetäre Bewertung mit 2 unterschiedlichen Methoden vorgenommen. Die 1. Bewertungsmethode ermittelt dazu die Kosten je m³ behandeltem Abwasser bis zum Erreichen eines Abbruchkriteriums (hier $c/c_0 \geq 0,2$), die 2. Bewertungsmethode ermittelt die Kosten zur Adsorption eines Gramms des betrachteten Stoffs (hier bei 20.000 durchgesetzten Bettvolumina). Durchgeführt wurden die zwei Bewertungsmethoden aufgrund der stetigeren Messwerte mit den Ergebnissen des Abwassers vom GWK Stammheim.

- Bei allen untersuchten Spurenstoffen ergaben sich beim KRO höhere Messwertschwankungen als beim GWK Stammheim, was zu vergleichsweise un stetigen Durchbruchkurven führt. Beim DOC und SAK trat dieses Phänomen nicht auf, so dass Randläufigkeiten in der Säule ausgeschlossen werden können.
- Trotz der Messwertschwankungen in den Abläufen der RSSCT-Säulen für den Ablauf des KRO, ergibt sich in Bezug auf die Eliminationsleistung der GAK insgesamt ein sehr ähnliches Bild zwischen den beiden untersuchten Anlagen, das auch durch die (analytisch) stabileren Parameter DOC und SAK abgesichert wird.

- Der DOC bricht im Vergleich zu Carbamazepin und Diclofenac bei beiden Abwässern am schnellsten durch und erreicht nach etwa der Hälfte der Versuchslaufzeit einen quasi-stationären Zustand. Bei Carbamazepin und Diclofenac ist auch bei Ende der Versuchslaufzeit (nach etwa 30.000 durchgesetzte Bettvolumina) noch eine verbleibende Elimination zu verzeichnen.
- Die ermittelten Durchbruchskurven zeigen für beiden Abwässer, dass hinsichtlich der Adsorptionsleistung von DOC, Carbamazepin und Diclofenac die GAK Aquasorb 5000 die höchsten Eliminationsleistungen erbringt.
- Es konnten Beladungen zwischen unter $5 \text{ g/m}^3_{\text{GAK}}$ (Clarithromycin und N₄-Acetyl-Sulfamethoxazol) und über $50 \text{ kg/m}^3_{\text{GAK}}$ (DOC) für den Ablauf des GWK Stammheims ermittelt werden.
- Beim Diclofenac zeigen sich im Vergleich zu den anderen Spurenstoffen deutliche Unterschiede in Hinblick auf die erzielten Beladungen für die jeweiligen GAK für GWK Stammheim. Hier erzielt die GAK Aquasorb 5000 die höchste Beladung von etwa 36 g/m^3 , die GAK Hydraffin AR mit etwa 33 g/m^3 die zweithöchste.
- Hinsichtlich der Kosten je behandeltem Abwasservolumen für die Elimination von Diclofenac zeigt sich die GAK Hydraffin AR bei den RSSCT am effektivsten, die GAK Aquasorb 5000 erzielt hier das zweitgünstigste Ergebnis der 5 untersuchten GAK.
- Hinsichtlich der Kosten pro adsorbierter Stoffmasse Carbamazepin ergeben sich die mit Abstand geringsten Netto-Kosten für die GAK Hydraffin AR mit etwa 33 €/g . Auch beim Diclofenac stellt sich die GAK Hydraffin AR mit etwa 15 €/g (netto) als kostengünstigste heraus. Beim DOC zeigen vier von fünf der betrachteten GAK ähnliche Netto-Kosten von etwa 12 €/kg , die Ausnahme bildet hier die GAK Hydraffin 30N, die mit etwa 20 €/kg DOC deutlich höhere Netto-Kosten generiert.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die GAK Aquasorb 5000 die insgesamt höchsten Eliminationsleistungen aufweist. Die GAK Hydraffin AR stellt sich bei beiden Bewertungsmethoden hinsichtlich der Kosten bei gleichzeitiger Betrachtung ihrer Eliminationsleistung am effektivsten dar. Vorzugsweise sollten zwei der untersuchten fünf GAK – diejenige mit der höchsten Eliminationsleistung (Aquasorb 5000) und die kosteneffektivste (Hydraffin AR) – in den halbtechnischen Versuchen vergleichend untersucht werden, um die bei den durchgeführten Untersuchungen im Labormaßstab (RSSCT) bestehenden Beschränkungen aufzulösen. Eine vergleichende Untersuchung in der großtechnischen Versuchsanlage wäre dann nicht mehr erforderlich.

In der großtechnischen Versuchsanlage wird ein Teilstrom in Größe des maximalen Trockenwetterzuflusses behandelt. Die gesamte behandelte Abwassermenge entspricht ca. 80% der Jahresabwassermenge, der Anteil der behandelten Jahresschmutzwassermenge wird mit 90% abgeschätzt. Bei einer angenommenen mittleren Spurenstoffeliminationsrate von 90% ergibt sich eine Gesamteliminationsrate von ca. 81%.

Auf Grundlage der Ergebnisse der kleintechnischen Versuche für die GAK-Filtration sowie der Ozonzehrungsversuche und CFD-Simulation für die Ozonierung erfolgte die Planung der großtechnischen Versuchsanlagen auf dem Klärwerk Rodenkirchen. Neben einem großtechnischen Ozonreaktor (mit anschließender biologischer Nachbehandlung) und dem GAK-Filter wird dabei eine Filterzelle wie im Ist-Zustand als BIOFOR-Referenzfilter betrieben:

- Filterzelle I: Umrüstung zum Ozonreaktor mit anschließendem Filter zur biologischen Nachbehandlung
- Filterzelle II: Umrüstung zur Aktivkohlefiltration
- Filterzelle III: Betrieb als BIOFOR-Referenzfilter

Die drei Versuchsreaktoren werden parallel unter gleichen Randbedingungen betrieben und jeweils mit der gleichen Wassermenge beschickt, so dass ein direkter Vergleich der Verfahren möglich ist. Der Dimensionierung der Versuchsreaktoren wurden die Ergebnisse der zuvor beschriebenen Voruntersuchungen zugrunde gelegt und des Weiteren Erkenntnisse bisheriger Forschungsprojekte berücksichtigt. Die wesentlichen Merkmale und Auslegungsdaten werden nachfolgend zusammengefasst.

- Ozonreaktor:
Der Ozonreaktor besteht aus vier Kompartimenten, die abwechselnd abwärts und aufwärts durchströmt werden. Die hydraulische Aufenthaltszeit im Ozonreaktor ergibt sich bei maximalem Zufluss zu ca. 17 min und erhöht sich bei mittlerem Zufluss auf ca. 28 min. Der Ozoneintrag erfolgt mittels Diffusoren nahe der Beckensohle und kann wahlweise in nur ein oder mehrere Kompartimente stattfinden. Die Ozondosis kann zwischen 1,5 und 7,0 mg O₃/l geregelt werden.
- Biologische Nachbehandlung des ozonierten Abwassers:
Zur Behandlung potentieller Transformationsprodukte im Ablauf der Ozonierung wird ein biologischer Filter vorgesehen. Als Filtermaterial wird das vorhandene Biolit aus den BIOFOR-Filterzellen genutzt. Die Filtergeschwindigkeit beträgt bei mittlerem Zufluss ca. 7,6 m/h bei einer Kontaktzeit (EBCT) von ca. 25 min.
- GAK-Filtration:
Der GAK-Filter wird analog zu den vorhandenen BIOFOR-Filtern als aufwärts durchströmter Filter ausgeführt. Die Filtergeschwindigkeit beträgt im Mittel 4,9 m/h und erhöht sich bei maximalem Zufluss auf ca. 8,0 m/h. Damit ist eine Mindestkontaktzeit von 19 min (bei maximalem Zufluss) sichergestellt, im Mittel ergeben sich ca. 31 min.
- BIOFOR-Referenzfilter:
Der BIOFOR-Referenzfilter wird wie im Ist-Zustand als aufwärts durchströmter Filter mit einer maximalen Filtergeschwindigkeit von ca. 5,1 m/h und einer Kontaktzeit von 37 min betrieben.

Die oben beschriebene Gestaltung der Versuchsreaktoren auf dem Klärwerk Rodenkirchen kann in ähnlicher Form mit Prozessparametern in der gleichen Größenordnung auf dem GWK Stammheim umgesetzt werden. Die Ergebnisse aus dem Versuchsbetrieb auf dem Klärwerk Rodenkirchen sind damit auf das GWK Stammheim übertragbar.

Unter Berücksichtigung der vorgenannten Ergebnisse, kann festgehalten werden, dass die wesentlichen verfahrensspezifischen Faktoren ermittelt wurden, welche die Auslegung der großtechnischen Versuchsanlage im Klärwerk Rodenkirchen erfordern. Die Planung für die technische Umsetzung hat diese Ergebnisse aufgegriffen und konzeptionell für beide betrachteten Spurenstoffbehandlungsverfahren GAK-Filtration und Ozonung verarbeitet. Innerhalb des bisherigen Projektstadiums ergab sich im Variantenvergleich kein eindeutiger Vorteil zugunsten eines der beiden Verfahren.

8.2 Ausblick und Empfehlung für Phase 2 des Forschungsvorhabens

Nachdem die verfahrensspezifischen Auslegungsgrößen für GAK-Adsorption und Ozonung für die BIOFOR-Flockungsfilteranlage des Außenklärwerks Köln-Rodenkirchen ermittelt und planerisch eingebunden wurden, lässt sich zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch keine Aussage für eine Vorzugsvariante treffen. Die Vorteilhaftigkeit eines der beiden Verfahren in Bezug auf Effektivität der Spurenstoffreduktion, Bedienbarkeit, Wartungsfreundlichkeit und Kosteneffizienz lässt sich erst durch eine großtechnische Umsetzung detailliert untersuchen.

Aus diesem Grund wird empfohlen, beide Planungsansätze in Versuchsreaktoren auf dem Außenklärwerk Köln-Rodenkirchen großtechnisch zu realisieren. Die Verfolgung beider Verfahren in Projektphase 2 wird Aufschluss zu den noch offenen Fragestellungen liefern bezüglich technischer und betrieblicher Aspekte. Sobald sich in Phase 2 während des Versuchsbetriebs eines der beiden Verfahren als eindeutig vorteilhaft erweist, wird dieses Verfahren für das Großklärwerk Köln-Stammheim in die planerische Auslegung und Umgestaltung der dortigen BIOFOR-Flockungsfilteranlage übernommen. Die sich auf diese Weise herauskristallisierenden Planungsergebnisse und Kostenbetrachtungen können dann als Entscheidungsgrundlage für eine mögliche Umrüstung von Filteranlagen der Kölner Klärwerke, explizit GWK Stammheim, herangezogen werden. Weiterhin sind grundsätzlich übertragbare Bewertungskriterien als Projektergebnis zu erwarten, so dass ein weitreichender Transfer für andere BIOFOR-Anlagen möglich sein dürfte.

In welcher Form und für welche Anlagen eine zusätzliche Spurenstoffentfernung bei kommunalen Kläranlagen wasserwirtschaftlich und gesamtökologisch sinnvoll und politisch gewollt und durchsetzbar ist, kann zurzeit noch nicht abgesehen werden. In jedem Fall ist für eine gesellschaftliche und/oder politische Entscheidung die Klärung der offenen Fragen erforderlich. Mit dem Abschluss der zweiten Projektphase des Projekts „AdOx Köln“ sollen kommunale Kläranlagenbetreiber in die Lage versetzt werden, bei möglichen gesetzlichen Erfordernissen zur Spurenstoffreduktion eine Entscheidungsgrundlage zu besitzen über welche sich Lösungsansätze für die jeweiligen betrieblichen Rahmenbedingungen ableiten lassen.

9 VERZEICHNISSE

9.1 Verzeichnis der Autoren

Autoren	Bearbeitete(s) Kapitel inkl. der jeweils zugehörigen Unterkapitel, der Zusammenfassung, des Ausblick und der Anhänge
Martin Armbruster	4.1.8 und 4.2.5
Frank Benstöm	3.1, 4.1.3, 4.1.6, 4.1.7, 4.2.3 und 4.2.4
Jana Bressling	4.2.1 (Ökotoxikologische Testverfahren)
Anja Bomba	4.1.1, 4.1.4 und 4.2.1
Robert Dittmann	4.1.8 und 4.2.5
Manuel Hartenberger	1, 2, 4.1.4
Christopher Keysers	3.2, 4.1.5; 4.2.2
Volker Linnemann	4.1.2 und 4.2.1
Christian Mauer	5, 6 und 7
Hauke Niehoff	5, 6 und 7
Andrea Poppe	4.1.1, 4.1.4 und 4.2.1
Ines Rotzsche	4.1.8 und 4.2.5

9.2 Verzeichnis der Abkürzungen

Abkürzung	Erläuterung	Einheit
ABS	Absetzbare Stoffe	[ml/l]
AFS	Abfiltrierbare Stoffe (entspricht TSS = engl.: total suspended solids)	[mg/l]
AKW	Außenklärwerk	
ATE	Atenolol (Betablocker)	[ng/l]
BG	Bestimmungsgrenze	[ng/l] oder [mg/l]
BIOFOR	eng: BIOlogical-Fixed-Oxygen-Reactor	
BET	Brunauer, Emmett, Teller	
BSB ₅	Biochemischer Sauerstoffbedarf über 5 Tage	[mg/l]
BPA	Bisphenol-A (Weichmacher)	[ng/l]
CTM	Clarithromycin (Antibiotikum)	[ng/l]
H-BTZ	H-Benzotriazol (Korrosionsschutzmittel)	[ng/l]
Methyl-BTZ	Methyl-Benzotriazol (Korrosionsschutzmittel)	[ng/l]
BV	(engl. Bed volumes) = durchgesetzte Bettvolumina	[m ³ Abwasser / m ³ GAK]
c	Konzentration	
CBZ	Carbamazepin (Antiepileptikum)	[ng/l]
CSB _{filt}	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]
DIATR	Amidotrizoesäure (Röntgenkontrastmittel)	[ng/l]
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]
EBCT	(engl.: Empty Bed Contact Time) = Leerrohrkontaktzeit	[min]
EDC	Endocrine Disrupting Substances, Endokrine Disruptoren, hormonartig wirkende Substanzen	
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure (Komplexbildner)	[ng/l]
FAU	(engl.: Formazine Attenuation Units); Trübungseinheit Durchlichtmessung	[FAU]
GAK	Granulierte Aktivkohle	[mg/l]
GKW	Großklärwerk Köln Stammheim	
HtK	Halbtechnische Kläranlage Neuss, Weckhovener Str. 63, 41466 Neuss	

HPLC-MS ⁿ	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie gekoppelt mit der Massenspektrometrie	
IBU	Ibuprofen (Antirheumatikum)	[ng/l]
IPM	Iopromid (Röntgenkontrastmittel)	[ng/l]
K	Freundlich-Koeffizient	
KRO	Außenklärwerk Köln Rodenkirchen	
k. A.	keine Angabe	
LC-MS	(engl.: liquid chromatography-mass spectrometry); Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie	
Lf	Elektrische Leitfähigkeit	[mS/cm]
mesh	Amerikanisches Maß zur Angabe der Körnung granulierter Aktivkohle	
MET	Metoprolol (Betablocker)	[ng/l]
24h-MP	Mischprobe entnommen über 24h	
MKULNV	Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen	
n	Freundlich-Exponent	
NPX	Naproxen (Antirheumatikum)	[ng/l]
NTU	(engl.: nephelometric turbidity unit); Einheit der Trübung	[NTU]
n. a.	nicht auswertbar	
n. v.	nicht verfügbar	
N4-SMX	N4-Acetylsulfamethoxazol (Hauptmetabolit von Sulfamethoxazol)	[ng/l]
OH•	Hydroxylradikal	
PAK	Pulverisierte Aktivkohle	[mg/l]
PE	Polyethylen	
PFT	Perfluorierte Tenside	[ng/l]
PFOA	Perfluorooctansäure	[ng/l]
PFOS	Perfluorooctansulfonsäure	[ng/l]
P _{ges}	Gesamter Phosphor	[mg/l]
PLS	Prozessleitsystem	
qSp	Qualifizierte Stichprobe	
SP	Stichprobe	
RKM	Röntgenkontrastmittel	
RSSCT	(engl.: rapid small scale column test); Kleinfilterschnelltest	
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient, sofern nicht anders angegeben bei einer Messwellenlänge von 254 nm	[1/m]
SMX	Sulfamethoxazol (Antibiotikum)	[ng/l]
SOT	Sotalol (Betablocker)	[ng/l]

TCPP	Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (Phosphororganische Verbindungen)	[ng/l]
TN _b	(engl. Total Nitrogen bound); Gesamter gebundener Stickstoff	[mg/l]
TOC	(engl.: total organic carbon); Gesamter organischer Kohlenstoff	[mg/l]

9.3 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1:	Übersicht zu den Maßnahmen innerhalb der Projekteinteilung AdOx Köln.....	8
Tabelle 2:	Reaktionskonstanten 2. Ordnung [k_{O_3} und k_{OH}] für verschiedene Spurenstoffe	17
Tabelle 3:	Analytische Methoden zur Bestimmung von Standardparametern	19
Tabelle 4:	Substanzen und exakte Massen der Analysenmethode Pharmaka.....	20
Tabelle 5:	Substanzen und exakte Massen der Analysenmethode Röntgenkontrastmittel	21
Tabelle 6:	Substanzen und exakte Massen der Analysenmethode Benzotriazole	21
Tabelle 7:	Substanzen und exakte Massen der Analysenmethode Endokrine Stoffe.....	22
Tabelle 8:	Substanzen und exakte Massen der Analysenmethode der Phosphorflammschutzmittel.....	23
Tabelle 9:	Substanzen und exakte Massen der Analysenmethode der Phosphorflammschutzmittel.....	24
Tabelle 10:	Substanzen und exakte Massen der Analysenmethode der Phosphorflammschutzmittel.....	25
Tabelle 11:	Verwendete GAK und bestehende Erfahrungen zur Spurenstoffentfernung aus kommunalen Abwässern	26
Tabelle 12:	Kennzahlen der untersuchten GAK	26
Tabelle 13:	Netto-Kosten der untersuchten GAK.....	27
Tabelle 14:	Analyseumfang des Spurenstoff-Screenings.....	29
Tabelle 15:	Bemessungs- und Betriebsparameter der RSSCT.....	32
Tabelle 16:	Ergebnisse der ökotoxikologischen Tests von je 2 Abläufen im Rahmen des 2. Screenings der untersuchten Kläranlagen	51
Tabelle 17:	Ermittelte Konzentrationen im Vorlagebehälter (Zulauf) der RSSCT während der Versuchsdurchführung mit den Abläufen KA Rodenkirchen und GW Stammheim	63
Tabelle 18:	Durchgesetzte Bettvolumina, bei denen das Grenzkriterium $c/c_0 \geq 0,2$ erreicht ist, GW	71
Tabelle 19:	Auswertung der Wassermengen für das Klärwerk Rodenkirchen (2008 – 2010)	75
Tabelle 20:	Bemessungsparameter des GAK-Filters.....	80
Tabelle 21:	Abmessungen des GAK-Filters	80
Tabelle 22:	Spülgeschwindigkeiten des GAK-Filters	81
Tabelle 23:	Kenndaten des neuen Spülluftgebläses.....	82
Tabelle 24:	Abmessungen des Ozonreaktors	84
Tabelle 25:	Prozessparameter des Ozonreaktors	84
Tabelle 26:	Gewählte Ozondosen	84
Tabelle 27:	Abmessungen des Filters zur biologischen Nachbehandlung	92
Tabelle 28:	Prozessparameter des Filters zur biologischen Nachbehandlung.....	92
Tabelle 29:	Abmessungen des BIOFOR-Referenzfilters.....	93
Tabelle 30:	Prozessparameter des BIOFOR-Referenzfilters.....	94
Tabelle 31:	Auswertung der Wassermengen für das GW Stammheim (2008 – 2010).....	96
Tabelle 32:	Abmessungen der Ozonreaktoren auf dem GW Stammheim	96
Tabelle 33:	Prozessparameter der Ozonung auf dem GW Stammheim	97
Tabelle 34:	Abmessungen der GAK-Filter auf dem GW Stammheim	97
Tabelle 35:	Prozessparameter der GAK-Filtration auf dem GW Stammheim	97
Tabelle 36:	Abmessungen der Filter zur biologischen Nachbehandlung auf dem GW	98
Tabelle 37:	Prozessparameter der Filtration zur biologischen Nachbehandlung auf dem GW.....	98
Tabelle 38:	Variante 1 (GAK-Filter) - Jahreskosten und Projektkostenbarwert	102
Tabelle 39:	Variante 2 (Ozonung) - Jahreskosten und Projektkostenbarwert.....	102

9.4 Verzeichnis der Bilder

Bild 1:	Luftbildaufnahme des Großklärwerks Köln-Stammheim (Foto von Herrn Hubert Harst)	9
Bild 2:	Luftbildaufnahme des Außenklärwerks Köln-Rodenkirchen (Foto von Herrn Hubert Harst)	10
Bild 3:	Räumliche Abgrenzung des Projekts AdOx Köln am Standort Klärwerk Rodenkirchen	11
Bild 4:	Begriffsdefinitionen an der Aktivkohleoberfläche (KIENLE und BÄDER, 1980).....	12
Bild 5:	Durchbruchskurven von drei Substanzen mit unterschiedlichem Adsorptionsverhalten (SONTHEIMER et al., 1988).....	14
Bild 6:	Verlauf der Ozon- und pCBA-Konzentration über der Zeit (SCHUHMACHER, 2006).....	16
Bild 7:	Sieblinien der gelieferten GAK (rechts) und der aufgemahlten GAK nach Verwurf des Oberkorns (OK) und Unterkorns (UK) für die RSSCT (links).....	31
Bild 8:	Aufbau RSSCT-Teststand (geändert nach HÖTTE, 2013)	33
Bild 9:	RSSCT-Teststand mit 5 RSSCT-Säulen (Hintergrund), digitale Mehrkanalschlauchpumpe (links), Probenahmestelle des Zulaufs und der 5 Säulenabläufe (Vordergrund) (HÖTTE, 2013).....	33
Bild 10:	Verfahrensplan der am ISA gefertigten halbtechnischen Filtersäulen.....	34
Bild 11:	Halbtechnische Filtersäulen im Filtergebäude des KRO (Stand: 11/2013).....	35
Bild 12:	Nahaufnahme es den halbtechnischen Filtersäulen vorangeschalteten Bogensieb	35
Bild 13:	Vergleich Spurenstoffparameter, Screening 1 (08.08.12 – 19.08.12) und 2 (13.11.12 – 19.11.12), Ablauf KRO und GWK, Mediane	36
Bild 14:	Spurenstoffe, Screening 1 (08.08.12 – 19.08.12), Vergleich Zulauf KRO (oben) und Zulauf GWK (unten) (Darstellung Boxplot: Min, 25.-Perzentil, Median, 75.-Perzentil, Max); y = Konzentration in ng/l.....	38
Bild 15:	Standardparameter, Screening 1 (08.08.12 – 19.08.12), Vergleich Zulauf KRO (oben) und Zulauf GWK (unten) (Darstellung Boxplot: Min, 25.-Perzentil, Median, 75.-Perzentil, Max).....	39
Bild 16:	Spurenstoffe, Zulauf KRO, Vergleich Screening 1 (08.08.12 – 19.08.12) (oben) und Screening 2 (13.11.12 – 19.11.12) (unten), (Darstellung Boxplot: Min, 25.-Perzentil, Median, 75.-Perzentil, Max).....	40
Bild 17:	Spurenstoffe, Zulauf GWK, Vergleich Screening 1 (08.08.12 – 19.08.12) (oben) und Screening 2 (13.11.12 – 19.11.12) (unten), (Darstellung Boxplot: Min, 25.-Perzentil, Median, 75.-Perzentil, Max).....	42
Bild 18:	Spurenstoffe, Screening 2 (13.11.12 – 19.11.12), Vergleich Zulauf KRO (oben) und Zulauf GWK (unten), (Darstellung Boxplot: Min, 25.-Perzentil, Median, 75.-Perzentil, Max)	43
Bild 19:	Standardparameter, Screening 2 (13.11.12 – 19.11.12), Vergleich Zulauf KRO (oben) und Zulauf GWK (unten) (Darstellung Boxplot: Min, 25.-Perzentil, Median, 75.-Perzentil, Max).....	44
Bild 20:	Spurenstoffe, Screening 1 (08.08.12 – 19.08.12), Vergleich Ablauf KRO (oben) und Ablauf GWK (unten) (Darstellung Boxplot: Min, 25.-Perzentil, Median, 75.-Perzentil, Max)	45
Bild 21:	Spurenstoffe, Screening 2 (13.11.12 – 19.11.12), Vergleich Ablauf KRO (oben) und Ablauf GWK (unten) (Darstellung Boxplot: Min, 25.-Perzentil, Median, 75.-Perzentil, Max)	46
Bild 22:	Standardparameter, Screening 1 (08.08.12 – 19.08.12), Vergleich Ablauf KRO (oben) und Ablauf GWK (unten) (Darstellung Boxplot: Min, 25.-Perzentil, Median, 75.-Perzentil, Max).....	47
Bild 23:	Verlauf der Abwassertemperatur im 2. Screening auf den Klärwerken Rodenkirchen (KRO) und Stammheim (GWK).....	48

Bild 24:	Standardparameter, Screening 2 (13.11.12 – 19.11.12), Vergleich Ablauf KRO (oben) und Ablauf GWK (unten) (Darstellung Boxplot: Min, 25.-Perzentil, Median, 75.-Perzentil, Max).....	49
Bild 25:	Verlauf der Ozonkonzentrationen der Abwässer (Ablauf NK) des GWK Stammheims und der KA Rodenkirchen für zwei applizierte Ozondosen (5 und 10 mg ₀₃ /l) der 1. Versuchsreihe (Februar 2013).....	52
Bild 26:	k _{obs,3} bei einer Ozonzugabe von 10 mg ₀₃ /l für das GWK Stammheim und die KA Rodenkirchen im Rahmen der ersten Untersuchungen im Februar 2013.....	53
Bild 27:	k _{obs,3} bei einer Ozonzugabe von 5 mg ₀₃ /l für das GWK Stammheim und die KA Rodenkirchen im Rahmen der ersten Untersuchungen im Februar 2013.....	53
Bild 28:	Verlauf der Ozonkonzentrationen des GWK Stammheims und der KA Rodenkirchen für zwei applizierte Ozondosen (5 und 10 mg ₀₃ /l) der 2. Versuchsreihe (Juli 2013).....	55
Bild 29:	Verlauf der pCBA-Konzentrationen des GWK Stammheims und der KA Rodenkirchen für zwei applizierte Ozondosen (5 und 10 mg ₀₃ /l) der 2. Versuchsreihe (Juli 2013).....	55
Bild 30:	k _{obs,3} bei einer Ozonzugabe von 10 mg ₀₃ /l für das GWK Stammheim und die KA Rodenkirchen im Rahmen der zweiten Untersuchungen im Juli 2013.....	56
Bild 31:	k _{obs,3} bei einer Ozonzugabe von 5 mg ₀₃ /l für das GWK Stammheim und die KA Rodenkirchen im Rahmen der zweiten Untersuchungen im Juli 2013.....	56
Bild 32:	Ozonexposition verschiedener Abläufe infolge einer Ozonzugabe von mehr als 10 mg ₀₃ /l.....	57
Bild 33:	OH-Radikalexposition verschiedener Abläufe infolge einer Ozonzugabe von mehr als 10 mg ₀₃ /l.....	58
Bild 34:	Ozonexposition verschiedener Abläufe infolge einer Ozonzugabe von 5 mg ₀₃ /l.....	59
Bild 35:	OH-Radikalexposition verschiedener Abläufe infolge einer Ozonzugabe von 5 mg ₀₃ /l.....	59
Bild 36:	Verlauf der Ozonkonzentrationen der KA Rodenkirchen bei einem z _{spez.} i n Höhe von 0,7 g ₀₃ /g _{DOC}	60
Bild 37:	Ozonexposition der KA Rodenkirchen für unterschiedliche Ozonzugaben.....	61
Bild 38:	OH-Radikalexposition der KA Rodenkirchen für unterschiedliche Ozonzugaben.....	61
Bild 39:	Aufgenommene Ozonprofile der KA Rodenkirchen für unterschiedliche Ozondosen und Abwasserproben.....	62
Bild 40:	Durchbruchskurve DOC aus RSSCT, KA Rodenkirchen.....	64
Bild 41:	Durchbruchskurve Carbamazepin aus RSSCT, KA Rodenkirchen.....	65
Bild 42:	Durchbruchskurve Diclofenac aus RSSCT, KA Rodenkirchen.....	65
Bild 43:	Durchbruchskurve DOC aus RSSCT, GWK Stammheim.....	66
Bild 44:	Durchbruchskurve Carbamazepin aus RSSCT, GWK Stammheim.....	67
Bild 45:	Durchbruchskurve Diclofenac aus RSSCT, GWK Stammheim.....	67
Bild 46:	Erzielte Beladungen bei den RSSCT nach 20.000 durchgesetzten Bettvolumen, KA Rodenkirchen (Darstellung in den 4 Größenbereichen EM =1, 10, 1.000 und 10.000).....	69
Bild 47:	Erzielte Beladungen bei den RSSCT nach 20.000 durchgesetzten Bettvolumen, GWK Stammheim (Darstellung in den 4 Größenbereichen EM =1, 10, 1.000 und 10.000).....	70
Bild 48:	Netto-Kosten je m ³ Abwasser ermittelt aus RSSCT zur Einhaltung des Grenzwerts von c/c ₀ ≤ 0,2 für die Spurenstoffe Carbamazepin und Diclofenac, GWK Stammheim.....	72
Bild 49:	Netto-Kosten pro adsorbierter Stoffmenge nach 20.000 durchgesetzten Bettvolumen für die Spurenstoffe Carbamazepin und Diclofenac und DOC ermittelt aus RSSCT (Darstellung in den 2 Größenbereichen EM =1 und EM= 1/1.000).....	73
Bild 50:	Anteil des behandelten Teilstroms an der Jahresabwassermenge.....	76

Bild 51:	Einbausituation der vorhandenen Lochbleche (links); herausgezogenes Lochblech mit Verschmutzung (rechts).....	77
Bild 52:	Draufsicht (links) und Längsschnitt (rechts) der Einbausituation der neuen Siebtrommel	78
Bild 53:	Grundriss (links) und Längsschnitt (rechts) des GAK-Filters	81
Bild 54:	Grundriss der Filterzelle I	85
Bild 55:	Aufstellfläche des Sauerstofftanks	87
Bild 56:	Aufstellung des Ozonerzeugers	88
Bild 57:	Grundriss (links) und Längsschnitt (rechts) des Ozonreaktors	90
Bild 58:	Grundriss (links) und Längsschnitt (rechts) des BIOFOR-Referenzfilters.....	94
Bild 59:	Schematischer Grundriss (links) und Längsschnitt (rechts) eines Ozonreaktors auf dem GWK Stammheim	96
Bild 60:	Schematischer Grundriss (links) und Längsschnitt (rechts) eines GAK-Filters.....	97
Bild 61:	Schematischer Grundriss (links) und Längsschnitt (rechts) eines Filters zur biologischen Nachbehandlung	98
Bild 62:	Variantenvergleich Jahreskosten.....	101
Bild 63:	Variantenvergleich Projektkostenbarwert	101

9.5 Verzeichnis der Literatur

- ABEGGLEN, C. und SIEGRIST, H. (2012): Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen. Bundesamt für Umwelt, Bern, Umwelt-Wissen Nr. 1214.
- ARGE (2011): Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen. Schlussbericht Phase 1 der „Arbeitsgemeinschaft Spurenstoffe NRW, Teilprojekt 6“ (Arge), gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV). (<http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/abwasser.htm>).
- ARGE (2013): Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen. Schlussbericht Phase 2 der „Arbeitsgemeinschaft Spurenstoffe NRW, Teilprojekt 6“ (Arge), gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV) (Veröffentlichung in Vorbereitung; <http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/abwasser.htm>).
- BAUS, C., SACHER, F., BRAUCH, D. (2004): Oxidation of iodinated X-ray contrast media in water samples – results of laboratory scale experiments. Tagungsband zur Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker, 2004 Bad Saarow, 63-66.
- BENSTÖM, F.; STEPKES, H.; ROLFS, T.; MONTAG, D.; PINNEKAMP, J. (2013): Untersuchung einer bestehenden Filterstufe mit dem Einsatz von Aktivkohle zur Entfernung organischer Restverschmutzung auf der Kläranlage Düren-Merken, Abschlussbericht, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), eingereicht Ende 2013.
- BERRIGAN, J. K., JR. (1985): Scale-Up of Rapid Small Scale Adsorption Tests to Field-Scale Adsorbers: Theoretical and Experimental Basis, Master Thesis, Department of Chemical Engineering, Michigan Technological University, USA.
- BORNEMANN, C.; HACHENBERG, M.; YÜCE, C.; HERR, J.; JAGEMANN, P.; LYKO, S.; BENSTÖM, F.; MONTAG, D.; PINNEKAMP, J.; PLATZ, S.; WETT, M.; BIEBERSDORF, N.; KAUB, J. M.; KOLISCH, G.; OSTHOFF, T.; TAUDIEN, Y.; ROLFS, T.; STEPKES, H. (2012): Teilprojekt 5: Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen, insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch den Einsatz von Aktivkohle. Abschlussbericht, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.
- BRENDEL, U. (1997): Einsatz von Aktivkohle in der kommunalen Abwasserreinigung, Dissertation RWTH Aachen. Gewässerschutz-Wasser-Abwasser (GWA) Band 167. M. Dohmann (Hrsg.), Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen, Aachen.
- CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M.; LIOMPART, M.; GARCIA-JARES, C.; RODRIGUEZ, I.; GOMEZ, M.; TERNES, T. (2004): Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. Water Research Vol. 38, No. 12, pp. 2918–2926.
- CHELKOWSKA, K.; GRASSO, D.; FABIAN, I.; GORDON, G. (1992) Numerical simulations of aqueous ozone decompositions. Ozone Science and Engineering 14, 33-49.
- CLARA, A. M.; WINDHOFER, G.; WEILGONY, P.; GANS, O.; DENNER, M.; CHOVANEC, A.; ZESSNER, M. (2012): Identification of relevant micropollutants in Austrian municipal wastewater and their behaviour during wastewater treatment. Chemosphere Vol. 87, No. 11, pp. 1265–1272.

- CORWIN, C. J., (2010): Trace organic contaminant removal from drinking waters by granular activated carbon: Adsorption, desorption, and the effect of background organic matter. Dissertation, Universität Colorado, USA.
- CRITTENDEN, J. C.; BERRIGAN, J. K., JR.; HAND, D. W. (1986): Design of rapid small-scale column tests for a constant diffusivity, *Journal Water Pollution Control Federation*, volume 58, No. 4. pp 312-319.
- DIN 38412-34 (1997): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L) - Teil 34: Bestimmung der Hemmwirkung von Abwasser auf die Lichtemission von *Photobacterium phosphoreum*; Leuchtbakterien-Abwassertest mit konservierten Bakterien (L 34). Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN 38412-30 [1989]: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L), Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Daphnien über Verdünnungsstufen (L 30). Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN 38412-33 [1991]: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Bestimmung der nicht giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Grünalgen (*Scenedesmus*-Chlorophyll-Fluoreszenztest) über Verdünnungsstufen (L 33). Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- DIN 38415-6 [2001]: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Suborganismische Testverfahren (Gruppe T), Teil 6: Giftigkeit gegenüber Fischen, Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser auf die Entwicklung von Fischeiern über Verdünnungsstufen (T 6). Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- EUROPÄISCHES PARLAMENT (2013): <http://www.europarl.europa.eu/news/de/news-room/content/20130701IPR14760/html/Gew%C3%A4sserschutz-Kontrollen-weiterer-Chemiestoffe-Arzneimittel-unter-Beobachtung>, Abruf: 26.11.2013.
- GLAZE, W.H., KANG, J.-W. (1989a) Advanced Oxidation Processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semi batch reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 28, 1573–1579.
- GLAZE, W.H., KANG, J.-W. (1989b) Advanced Oxidation Processes. Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semi batch reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 28, 1580–1587.
- GOTTSCHALK, C. (1997) Oxidation organischer Mikroverunreinigungen in natürlichen und synthetischen Wässern mit Ozon und Ozon/Wasserstoffperoxid. Dissertation, TU-Berlin, Shaker Verlag, Aachen.
- GOTTSCHALK, C., LIBRA, J. A., SAUPE, A. (2000): *Ozonation of Water and Wastewater*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany.
- GRÖMPING, M. (2013): Einsatz von granulierter Aktivkohle auf der Kläranlage Gütersloh-Putzhagen, Vortrag beim DWA-Seminar „Strategien zur Spurenstoffelimination auf Kläranlagen“, http://www.hydroingenieure.de/img/pdf_Messen/DWA_20130703/5_Groemping.pdf, Abruf: 05.08.2013.
- HOBBY, R. (2004): Berechnung von Laufzeiten von Aktivkohlefiltern bei der Trinkwasseraufbereitung, Vortrag DVGW Technisches Komitee Wasseraufbereitungsverfahren, Forum Wasseraufbereitung, 28.10.2004, Karlsruhe.
- HOIGNE, J., BADER, H., HAAG, W.R., STAEHLIN, J. (1985) Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – III: Inorganic compounds and radicals. *Water Research* 19 (8), 993-1004.

- HÖTTE, T. (2013): Durchführung von Kleinsäulenschnellfiltertests zur Auswahl granulierter Aktivkohle für die Spurenstoffentfernung, Diplomarbeit am Lehrstuhl für Siedlungswasser- und Siedlungsabfallwirtschaft der RWTH Aachen, unveröffentlicht.
- HUBER, M. M.; CANONICA, S.; PARK, G.-Y.; von GUNTEN, U. (2003) Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 1016-1024.
- IUPAC (1971): *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units – Appendix II. Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry.* London: Butterworths.
- JELIC, A.; GROS, M.; GINEBRED, A.; CESPEDER-SANCHEZ, R.; VENTURA, F.; PETROVIC, M.; BARCELOA, D. (2010): Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Research* Vol. 45, No. 3, pp. 1165–1176.
- KIENLE, H. v.; BÄDER, E (1980): *Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung*, Enke Verlag, ISBN: 3-432-90881-4, Stuttgart.
- KÖCK-SCHULMEYER, M.; VILLAGRAS, M.; LOPEZ DE ALDA, M.; CESPEDER-SANCHEZ, R.; VENTURA, F. BARCELOA, D. (2013): Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. *Science of the Total Environment* Vol. 458–460, pp. 466–476.
- LAPLANCHE, A., ORTA DE VELASQUEZ, M. T., BOISDON, V., MARTIN, N., MARTIN, G. (1993): Modelisation of micropollutant removal in drinking water treatment by ozonation or advanced oxidation processes (O₃/H₂O₂). *Proceedings of the 11th Ozone World Congress – Ozone in Water and Wastewater Treatment - San Francisco.*
- MEDA, A. (2012): Einsatz von Biofiltern für die Wasser- und Nährstoffwiederverwendung und für die weitergehende Abwasserreinigung zur Spurenstoffentfernung, Dissertation TU Darmstadt.
- MIEGE, C; CHOUBERT J. M.; RIBERIO, L.; EUSEBE, M.; COPUERY, M. (2009) Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plant – Conception of a database and first results. *Environmental Pollution* Vol. 157, pp. 1721-1726.
- NAHRSTEDT, A., GIMBEL, R., ALT, K., BARNSCHEIDT, I., FRITZSCHE, J., SURDER, T., BURBAUM, H., KLAKE, A. (2011): CSB- und Spurenstoffadsorption am Aktivkohlefestbett, Abschlussbericht zum Angebot 10263/2010/21451 für das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Abschlussbericht_AOL.pdf, Abruf: 01.03.2013.
- NOWOTNY (2008): Zur Bestimmung und Berechnung des Adsorptionsverhaltens von Spurenstoffen an Aktivkohle in biologisch gereinigten Abwässern, Dissertation, Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen, Technische Universität Dortmund, Shaker Verlag, Aachen.
- NÖHTE, T. (2009): Zur Ozonung von Spurenstoffen in mechanisch-biologisch gereinigten Abwässern. Dissertation TU Dortmund.
- SCHMIDT et al. (2011): Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon. Schlussbericht Phase I, Teilprojekt 10, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV). (<http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/abwasser.htm>).
- SCHUMACHER, J. (2005): Ozonung zur weitergehenden Aufbereitung kommunaler Kläranlagenabläufe. Dissertation, TU-Berlin.

- SONTHEIMER, H.; CRITTENDEN, J. C.; SUMMERS, S. R.; FRICK, R.; FETTIG, J.; HÖRNER, G.; HUBELE, C.; ZIMMER, G. (1988): Activated Carbon for Water Treatment, DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe, ISBN: 3-922671-20-9.
- VON SONNTAG, C. und VON GUNTEN, U. (2012): Chemistry of ozone in water and wastewater treatment. ISBN: 9781843393139, IWA Publishing, London.
- ZH (2005): Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (1986, aktualisierte Nachdruckfassung 2005): ZH 1/474 – Richtlinien für die Verwendung von Ozon zur Wasseraufbereitung.

10 ANHANG

10.1 Analyseergebnisse der dritten Versuchsreihe der Batch-Versuche zur Ozonzehrung

Probennummer	Bemerkung	Carbamazepin	Diclofenac	Metoprolol	Sotalol	Atenolol	Sulfamethoxazol	N4-Acetyl-Sulfamethoxazol	Clarithromycin	Methyl-Benzotriazol	1-H-Benzotriazol	Naproxen	Ibuprofen
		ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
2013-04763	Nullprobe (t=0 s)	571	2531	756	378	480	464	<10	13	2936	5679	204	100
2013-04757	t = 15 s	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	109	1819	<10	<10
2013-04758	t =30 s	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	71	1950	<10	<10
2013-04759	t = 60 s	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	751	<10	<10
2013-04760	t =120 s	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	682	<10	<10
2013-04761	t = 240 s	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	291	<10	<10
2013-04762	t = 360 s	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	361	<10	<10

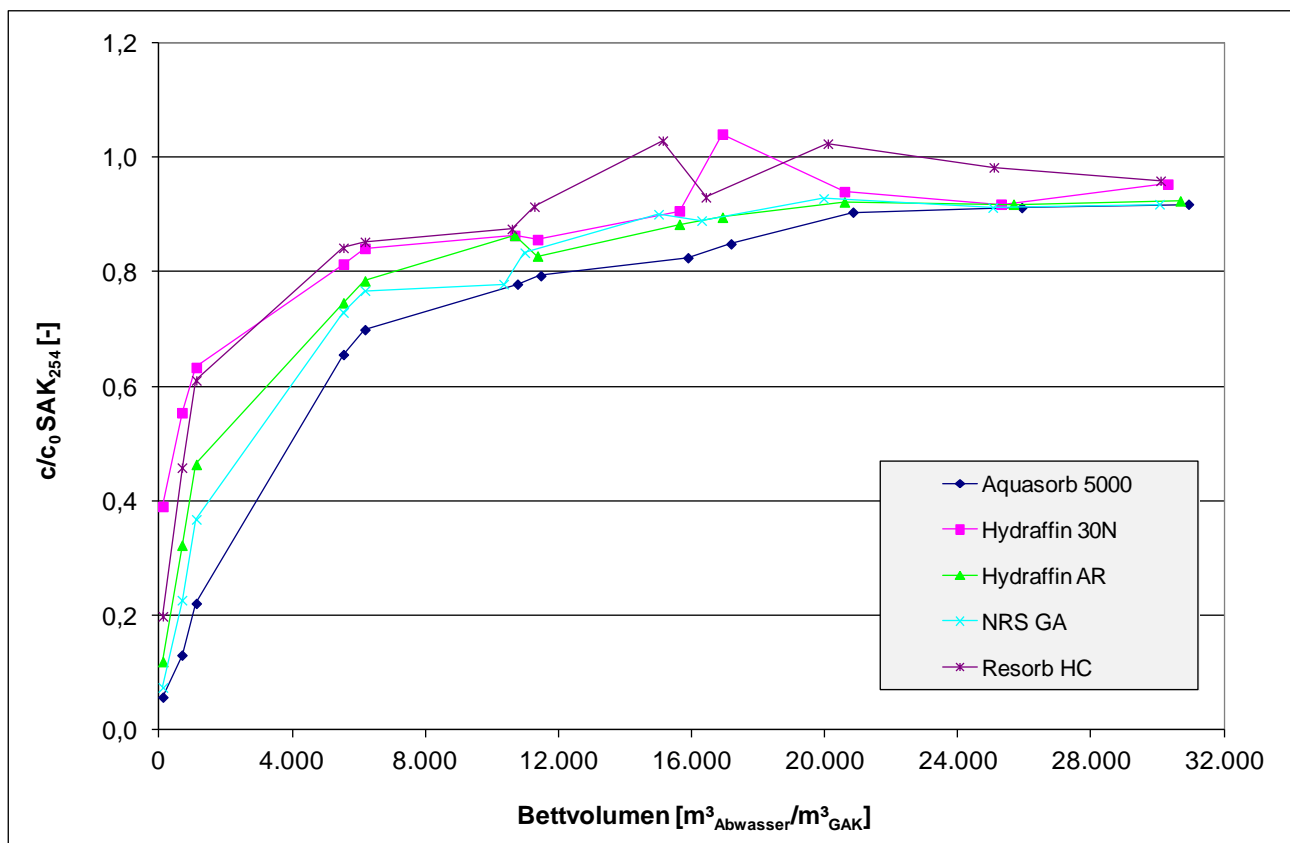
10.2 Vergleich Filtergeschwindigkeiten und Kontaktzeiten bei GAK Filtern

	Kläranlage	Beschickung	Durchströmungsrichtung	Filtergeschwindigkeit	Kontaktzeit	Filterbetthöhe	Überstauhöhe
				[m/h]	[min]	[m]	[m]
(a)	Obere Lutter (Großadsorber) (Phase 1)	statisch	aufwärts	2,0	75	2,5	1,6
(b)	Obere Lutter (Kleinadsorber) (Phase 1)	statisch	aufwärts	10,0	15	2,5	1,6
(c)	Obere Lutter (Großadsorber) (Phase 2)	dynamisch	aufwärts	8,0 (bei Qmax) 2,8 (im Mittel)	19 (bei Qmax) 54 (im Mittel)	2,5	1,6
(d)	Düren (1. GAK)	dynamisch	abwärts	7 - 14 11 (im Mittel)	11	1,2	n/a
(e)	Düren (2. GAK)	dynamisch	abwärts	7 - 14 11 (im Mittel)	14	1,5	n/a
(f)	Gütersloh (Großadsorber)	statisch	aufwärts	5,0	32	2,69	n/a
(g)	Gütersloh (Kleinadsorber)	statisch	aufwärts	10,0	16	2,69	n/a

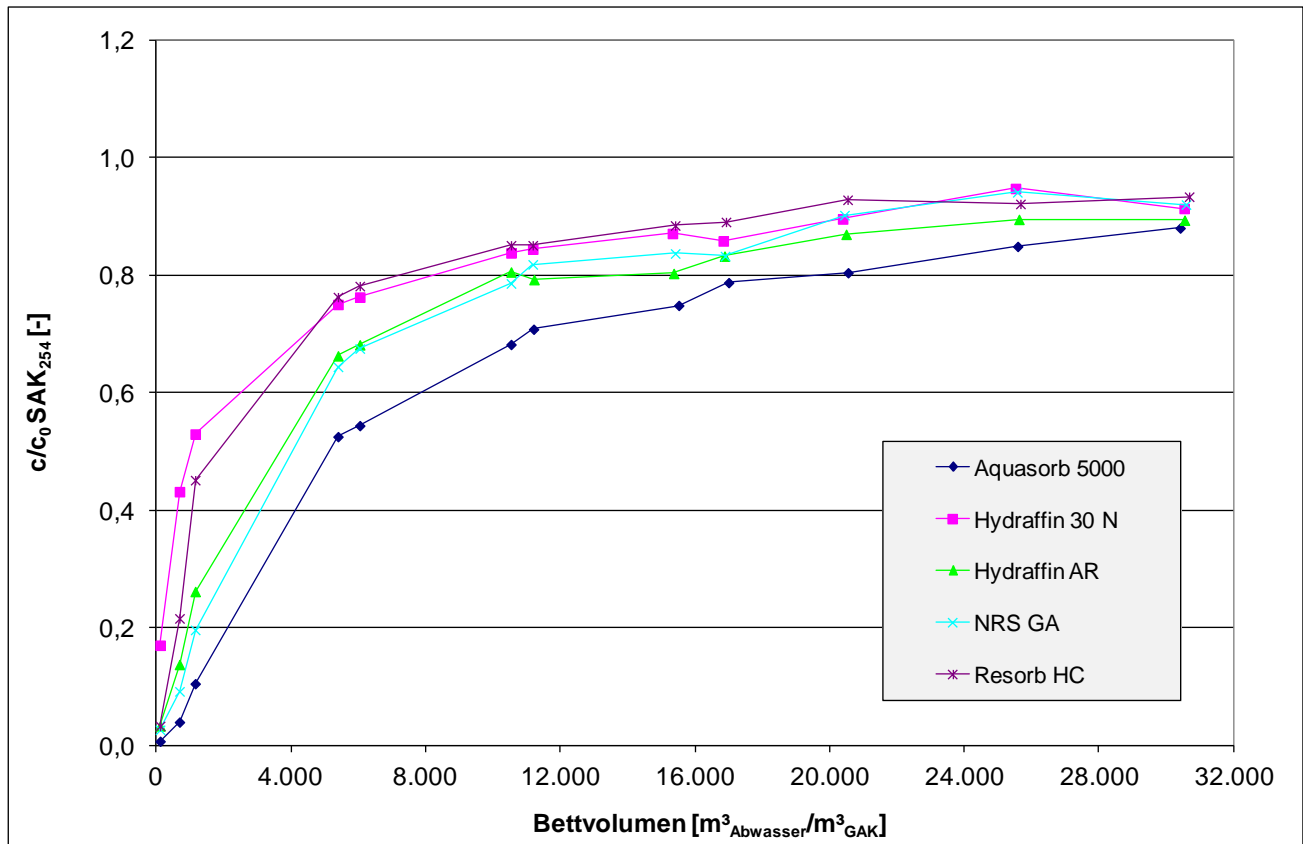
AdOx - Umrüstung Kölner BIOFOR-Filter

(h)	Rodenkirchen	dynamisch	aufwärts	5,1 (bei Qmax) 3,1 (im Mittel)	29 (bei Qmax) 48 (im Mittel)	2,5	1,54
(i)	Stammheim	dynamisch	aufwärts	5,8 (bei Qmax) 4,1 (im Mittel)	26 (bei Qmax) 37 (im Mittel)	2,5	1,45
(j)	Stammheim (alternativ mit erhöhtem Filterbett)	dynamisch	aufwärts	5,8 (bei Qmax) 4,1 (im Mittel)	31 (bei Qmax) 44 (im Mittel)	3,0	0,95

10.3 Durchbruchskurve Spektraler Absorptionskoeffizient (SAK) bei 254 nm aus RSSCT, KRO



10.4 Durchbruchkurve Spektraler Absorptionskoeffizient (SAK) bei 254 nm aus RSSCT, GWK



10.5 Datentabelle Screening 1 (08.08.12 bis 19.08.12), Standardparameter

Datum	Entnahmestelle	Wochentag	Entnahmezeit	PN Art	pH-Wert	Leitf.	Abrfl. Stoffe	ABS	Trübung	CSB ₅	CSB ₁₀	CSB ₁₅	TOC	DOC	NH ₄ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	TN _b	Nanorg	P _{gas}	ortho-P
					-	mS/cm	mg/l	ml/l	FAU	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
08.08.2012	Rodenkirchen Zulauf	Mittw och	00:00	24h	8,3	1,96	383	18	-	675	440	186	234	76,5	40	<0,56	<0,25	74,2	40	14,3	8,29
08.08.2012	Rodenkirchen Ablauf	Mittw och	00:00	24h	8,2	1,22	<1	<0,1	<2	16	15	15	8,66	8,48	<0,10	6,1	<0,05	7,74	6	0,28	0,20
09.08.2012	Rodenkirchen Zulauf	Donnerstag	00:00	24h	8,3	2,08	381	21	-	654	342	207	202	80,9	57	<0,56	<0,25	86,0	57	16,8	7,83
09.08.2012	Rodenkirchen Ablauf	Donnerstag	00:00	24h	8,2	1,43	<1	<0,1	<2	16	19	16	9,88	9,71	<0,10	5,0	<0,05	7,20	5	0,36	<0,10
10.08.2012	Rodenkirchen Zulauf	Freitag	00:00	24h	8,2	1,98	368	17	-	776	480	240	165	87,9	53	<0,56	<0,25	83,5	53	12,2	4,36
10.08.2012	Rodenkirchen Ablauf	Freitag	00:00	24h	8,3	1,49	<1	0,1	<2	23	20	18	11,5	11,5	<0,10	6,4	<0,05	8,42	6	0,39	0,22
13.08.2012	Rodenkirchen Zulauf	Montag	00:00	24h	8,3	2,35	357	21	-	748	504	210	207	74,3	61	<0,56	<0,25	93,2	61	13,0	7,39
13.08.2012	Rodenkirchen Ablauf	Montag	00:00	24h	8,1	1,86	<1	<0,1	<2	24	24	24	11,4	11,3	<0,10	2,8	<0,05	8,20	3	0,23	0,13
14.08.2012	Rodenkirchen Zulauf	Dienstag	00:00	24h	8,1	1,98	480	20	-	636	382	155	179	59,7	45	<0,56	<0,25	67,5	45	11,9	6,47
14.08.2012	Rodenkirchen Ablauf	Dienstag	00:00	24h	8,1	1,97	<1	0,1	<2	22	18	21	11,6	11,1	<0,10	7,8	<0,05	9,82	8	0,23	0,11
18.08.2012	Rodenkirchen Zulauf	Samstag	00:00	24h	8,2	2,23	309	21	-	556	425	193	228	70,4	52	<0,56	<0,25	79,2	52	10,6	4,50
18.08.2012	Rodenkirchen Ablauf	Samstag	00:00	24h	8,1	1,25	<1	<0,1	<2	21	17	14	7,90	7,90	0,18	6,2	<0,05	7,72	6	0,32	0,23
19.08.2012	Rodenkirchen Zulauf	Sonntag	00:00	24h	8,0	2,26	331	22	-	759	425	211	177	65,8	55	<0,56	<0,25	79,8	55	11,4	4,42
19.08.2012	Rodenkirchen Ablauf	Sonntag	00:00	24h	7,7	1,48	1	0,1	<2	19	16	17	8,96	8,85	<0,10	5,8	<0,05	7,36	6	0,26	0,17
15.08.2012	Rodenkirchen Zulauf	Mittw och	10:17	qSP	8,1	3,32	659	37	-	848	281	163	167	56,2	57	<0,56	<0,25	86,2	57	13,3	5,32
15.08.2012	Rodenkirchen Ablauf	Mittw och	10:02	qSP	7,7	2,03	<1	<0,1	<2	22	22	13	11,7	10,5	<0,10	6,8	<0,05	9,06	7	0,25	0,13
08.08.2012	Rodenkirchen Zulauf	Mittw och	11:57	qSP	8,1	3,12	378	18	-	620	378	169	204	73,9	57	<0,56	<0,20	85,6	57	12,8	6,22
08.08.2012	Rodenkirchen Ablauf	Mittw och	11:35	qSP	7,5	1,17	1	<0,1	<2	12	11	10	7,94	7,6	<0,10	6,3	<0,02	8,34	6	0,27	0,18
08.08.2012	Stammheim Zulauf	Mittw och	00:00	24h	8,0	1,82	314	14	-	749	440	142	199	101	48	<0,56	<0,25	81,7	48	12,8	4,85
08.08.2012	Stammheim Ablauf	Mittw och	00:00	24h	8,0	1,22	1	<0,1	<2	19	19	15	10,2	9,8	1,5	4,6	<0,05	6,37	6	0,18	<0,1
09.08.2012	Stammheim Zulauf	Donnerstag	00:00	24h	7,9	1,83	309	16	-	691	443	245	204	97,4	60	<0,56	<0,25	88,9	60	10,5	5,03
09.08.2012	Stammheim Ablauf	Donnerstag	00:00	24h	8,0	1,33	2	<0,1	3	24	24	22	11,5	11,2	1,2	3,6	<0,05	6,77	5	0,16	<0,1
10.08.2012	Stammheim Zulauf	Freitag	00:00	24h	7,9	1,76	393	21	-	686	425	186	180	76,6	47	<0,56	<0,25	74,0	47	11,4	4,16
10.08.2012	Stammheim Ablauf	Freitag	00:00	24h	8,0	1,38	<1	<0,1	<2	20	21	16	11,6	11,1	0,96	5,0	<0,05	8,28	6	0,18	<0,1
13.08.2012	Stammheim Zulauf	Montag	00:00	24h	7,9	2,08	397	19	-	863	508	260	233	93,1	48	<0,56	<0,25	80,3	48	15,2	5,44
13.08.2012	Stammheim Ablauf	Montag	00:00	24h	8,0	1,63	2	0,2	<2	29	19	18	11,9	10,6	0,8	4,6	<0,05	7,55	5	0,19	<0,1
14.08.2012	Stammheim Zulauf	Dienstag	00:00	24h	7,9	1,99	423	13	-	853	519	242	231	94,6	42	<0,56	<0,25	71,5	42	11,3	4,91
14.08.2012	Stammheim Ablauf	Dienstag	00:00	24h	7,9	1,64	2	0,1	4	26	24	22	12,3	11,2	0,93	3,2	0,05	6,24	4	0,16	<0,1
18.08.2012	Stammheim Zulauf	Samstag	00:00	24h	8,1	1,94	344	18	-	696	445	219	198	82,4	43	<0,56	<0,25	69,7	43	9,48	4,31
18.08.2012	Stammheim Ablauf	Samstag	00:00	24h	7,8	1,43	<1	<0,1	<2	22	21	21	11,1	10,9	0,6	3,0	<0,05	5,45	4	0,17	<0,1
19.08.2012	Stammheim Zulauf	Sonntag	00:00	24h	8,2	1,87	286	14	-	631	388	154	145	61,0	45	<0,56	<0,25	69,9	45	9,54	5,37
19.08.2012	Stammheim Ablauf	Sonntag	00:00	24h	8,0	1,52	2	0,1	<2	26	24	21	12,1	11,6	0,84	2,2	<0,05	4,86	3	0,17	<0,1
16.08.2012	Stammheim Zulauf	Donnerstag	15:00	qSP	8,0	1,74	342	13	-	653	363	246	150	67,5	39	<0,56	<0,25	62,1	39	7,37	3,12
16.08.2012	Stammheim Ablauf	Donnerstag	08:32	qSP	7,4	1,20	4	0,1	3	25	24	21	12,5	9,19	1,1	3,4	0,18	7,24	5	0,20	<0,1
08.08.2012	Stammheim Zulauf	Mittw och	09:05	qSP	7,8	1,70	336	15	-	523	404	212	224	90,5	75	<0,56	<0,20	111	75	16,2	6,98
08.08.2012	Stammheim Ablauf	Mittw och	08:45	qSP	7,6	1,17	2	<0,1	<2	19	15	15	9,9	9,7	1,4	3,3	<0,05	6,27	5	0,19	<0,1

10.6 Datentabelle Screening 1 (08.08.12 bis 19.08.12), Spurenstoffe

Datum	Entnahmestelle	Wochentag	Entnahmezeit	PN Art	Carbamazepin	Diclofenac	Metoprolol	Sulfamethoxazol	N-Acetyl-Sulfamethoxazol	Atenolol	Sotalol	Clarithromycin	E1-Estron	E2-17β-Estradiol	E3-Estrifol	EE2-17αEthinylestradiol	E2-ac	Bisphenol A	Nonylphenol	Octylphenol	Iopamidol	Iopromid	Iomeprol	Tributylzinn-Kation	TCCP	DEHP	Methyl-benzotriazol	1-H-Benzotriazol
					ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
08.08.2012	Rodenkirchen Zulauf	Mittwoch	00:00	24h	1208	6682	3757	1878	5679	2279	1641	214	<10	7856	1529	<10	1300	8316	<10	<10	531	<10	2794	<10	128	3,8	21906	20919
08.08.2012	Rodenkirchen Ablauf	Mittwoch	00:00	24h	815	974	1529	348	18	218	528	39	<10	<10	62	<10	54	5886	<10	<10	2193	<10	178	<10	48	0,29	7271	7438
09.08.2012	Rodenkirchen Zulauf	Donnerstag	00:00	24h	1318	5582	3912	3710	14432	2391	2003	120	<10	3939	1088	<10	338	7578	<10	<10	290	<10	<10	<10	142	2,9	22252	21897
09.08.2012	Rodenkirchen Ablauf	Donnerstag	00:00	24h	1763	2824	4111	1114	<10	505	1443	63	<10	<10	191	<10	<10	878	<10	<10	1376	<10	156	<10	<10	0,36	43125	54623
10.08.2012	Rodenkirchen Zulauf	Freitag	00:00	24h	1030	3839	4235	3451	13172	979	841	405	<10	7839	1326	<10	2969	4518	<10	<10	12480	5316	44538	<10	129	2,6	35417	35189
10.08.2012	Rodenkirchen Ablauf	Freitag	00:00	24h	1777	2887	3864	1230	23	428	1473	26	<10	<10	92	<10	<10	912	<10	<10	1253	28	1014	<10	109	<0,05	32201	35625
13.08.2012	Rodenkirchen Zulauf	Montag	00:00	24h	2254	15032	8836	8823	48281	3172	2128	406	<10	6143	2487	<10	1638	3278	<10	<10	309	151	1060	<10	146	2,9	58730	0
13.08.2012	Rodenkirchen Ablauf	Montag	00:00	24h	2457	5028	7585	1952	<10	817	2234	28	<10	<10	99	<10	<10	279	<10	<10	1046	<10	129	<10	27	0,20	29863	32839
14.08.2012	Rodenkirchen Zulauf	Dienstag	00:00	24h	1082	3916	2776	558	2179	1099	806	190	<10	<10	1877	<10	3597	25683	<10	<10	<10	<10	13237	<10	190	2,8	18827	18209
14.08.2012	Rodenkirchen Ablauf	Dienstag	00:00	24h	1273	2100	2357	612	<10	328	837	15	<10	<10	<10	<10	<10	1977	<10	<10	757	<10	579	<10	<10	0,10	11695	11958
18.08.2012	Rodenkirchen Zulauf	Samstag	00:00	24h	1227	5484	3586	1921	5734	1722	1516	210	<10	<10	6393	<10	2826	14916	<10	<10	152	213	544	<10	22	1,5	39964	40851
18.08.2012	Rodenkirchen Ablauf	Samstag	00:00	24h	656	318	1184	276	<10	207	600	<10	<10	<10	<10	<10	<10	2233	<10	<10	73	<10	348	<10	16	0,070	8027	7989
19.08.2012	Rodenkirchen Zulauf	Sonntag	00:00	24h	1089	4067	3681	1625	5450	1125	1116	260	<10	<10	1756	<10	3424	8709	<10	<10	<10	<10	<10	<10	203	2,7	27776	26530
19.08.2012	Rodenkirchen Ablauf	Sonntag	00:00	24h	827	959	1506	394	18	252	678	16	<10	<10	<10	<10	729	2761	<10	<10	<10	<10	<10	<10	176	0,36	11206	11282
15.08.2012	Rodenkirchen Zulauf	Mittwoch	10:17	qSP	1121	3076	3383	1675	4807	1343	956	89	<10	<10	1956	<10	4582	16969	<10	<10	<10	<10	789	<10	42	1,7	10381	9501
15.08.2012	Rodenkirchen Ablauf	Mittwoch	10:02	qSP	1248	1983	2339	520	41	216	861	19	<10	<10	<10	<10	<10	802	<10	<10	322	<10	1456	<10	65	0,19	10898	11774
08.08.2012	Rodenkirchen Zulauf	Mittwoch	11:57	qSP	852	5669	5061	863	2687	2139	1467	153	<10	3994	1298	<10	466	4456	<10	<10	<10	69	126	<10	106	1,5	13860	13527
08.08.2012	Rodenkirchen Ablauf	Mittwoch	11:35	qSP	750	1016	1458	322	18	240	461	42	<10	<10	<10	<10	<10	118	<10	<10	2851	41	183	<10	11	<0,05	8507	8659
08.08.2012	Stammheim Zulauf	Mittwoch	00:00	24h	1128	7744	4841	897	879	1226	1013	801	<10	3309	1994	<10	6680	4225	<10	<10	24756	10058	71943	<10	116	3,0	33651	40816
08.08.2012	Stammheim Ablauf	Mittwoch	00:00	24h	763	2271	2005	543	20	486	551	110	<10	<10	<10	<10	<10	488	<10	<10	6127	165	6774	<10	76	0,22	11983	12578
09.08.2012	Stammheim Zulauf	Donnerstag	00:00	24h	1016	4018	4234	6115	20001	887	768	434	<10	3741	1685	<10	3091	4003	<10	<10	8234	4828	40841	<10	103	3,3	20543	23052
09.08.2012	Stammheim Ablauf	Donnerstag	00:00	24h	889	2626	2266	479	<10	533	651	104	<10	<10	<10	<10	<10	1024	<10	<10	6537	172	6261	<10	82	0,41	20266	21514
10.08.2012	Stammheim Zulauf	Freitag	00:00	24h	1938	6154	4081	4588	13437	1769	1342	129	<10	7704	1241	<10	605	5341	<10	<10	6857	<10	9049	<10	130	2,5	21632	20624
10.08.2012	Stammheim Ablauf	Freitag	00:00	24h	987	2668	2274	734	18	514	633	80	<10	<10	<10	<10	<10	1011	<10	<10	6437	<10	5010	<10	92	0,10	14368	15159
13.08.2012	Stammheim Zulauf	Montag	00:00	24h	1215	7173	5578	17233	14906	1176	987	537	<10	2587	1966	<10	3107	5498	<10	<10	3787	27	1846	<10	130	2,2	33123	37121
13.08.2012	Stammheim Ablauf	Montag	00:00	24h	1430	6104	5152	1539	22	1045	1410	182	<10	<10	<10	<10	<10	726	<10	<10	10687	2322	35384	<10	91	<0,05	20192	21241
14.08.2012	Stammheim Zulauf	Dienstag	00:00	24h	1160	6467	4483	4302	13506	1003	855	569	<10	7431	1247	<10	2632	4279	<10	<10	10251	3600	35638	<10	<10	<0,05	36274	39452
14.08.2012	Stammheim Ablauf	Dienstag	00:00	24h	983	3303	2477	700	19	525	700	84	<10	<10	<10	<10	<10	839	<10	<10	4396	142	4797	<10	127	<0,05	11669	12063
18.08.2012	Stammheim Zulauf	Samstag	00:00	24h	912	17324	3561	1526	3933	729	719	1422	<10	<10	6692	<10	3266	28582	<10	<10	9931	3614	31391	<10	42	3,1	41744	58370
18.08.2012	Stammheim Ablauf	Samstag	00:00	24h	704	2115	1723	454	19	413	496	109	<10	<10	<10	<10	<10	2017	<10	<10	6063	189	5186	<10	75	0,16	15263	15940
19.08.2012	Stammheim Zulauf	Sonntag	00:00	24h	810	4065	3502	1420	3998	585	608	383	<10	1391	1429	<10	1220	7442	<10	<10	1597	476	16569	<10	60	1,2	23458	23020
19.08.2012	Stammheim Ablauf	Sonntag	00:00	24h	833	2565	2137	604	<10	504	640	93	<10	<10	<10	<10	<10	1483	<10	<10	6064	112	3806	<10	123	<0,05	17569	18209
16.08.2012	Stammheim Zulauf	Donnerstag	15:00	qSP	601	2627	2020	984	3187	597	429	303	<10	<10	1540	<10	1725	12254	<10	<10	7350	375	40292	<10	124	1,2	14643	14786
16.08.2012	Stammheim Ablauf	Donnerstag	08:32	qSP	847	2550	1851	213	19	450	465	109	<10	32	<10	<10	<10	2673	<10	<10	4683	455	8549	<10	107	0,25	18913	19929
08.08.2012	Stammheim Zulauf	Mittwoch	09:05	qSP	1396	4257	4592	610	117	655	1015	416	<10	1466	1496	<10	1425	1481	<10	<10	25526	1982	41136	<10	31	1,3	35086	16075
08.08.2012	Stammheim Ablauf	Mittwoch	08:45	qSP	716	2257	1901	493	<10	473	515	104	<10	<10	<10	<10	<10	182	<10	<10	6366	156	6515	<10	94	<0,05	10988	11383

10.7 Datentabelle Screening 2 (13.11.12 bis 19.11.12), Standardparameter

Datum	Entnahmestelle	Wochentag	Entnahmezeit	PN-Art	pH-Wert	Leitf.	Abfil. Stoffe	ABS	Trübung	CSB _{ges}	CSB _{red}	CSB _{hi}	TOC	DOC	NH ₄ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	TN _b	Nanorg	P _{ges}	ortho-P
					-	mS/cm	mg/l	ml/l	FAU	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
13.11.2012	Rodenkirch Ablauf	Dienstag	00:00	MP	7,8	1,13	<1	<0,1	∆2	19	22	18	10,2	9,92	<0,10	7,5	<0,05	9,47	8	0,19	<0,1
14.11.2012	Rodenkirch Ablauf	Mittw och	00:00	MP	8,0	1,34	<1	<0,1	∆2	27	27	22	7,27	6,82	<0,10	7,8	<0,05	9,46	8	0,23	<0,1
15.11.2012	Rodenkirch Ablauf	Donnerstag	00:00	MP	7,9	1,44	1	<0,1	∆2	27	24	22	10,5	10,6	0,2	7,8	<0,05	10,6	8	0,27	<0,1
16.11.2012	Rodenkirch Ablauf	Freitag	00:00	MP	8,2	1,51	<1	<0,1	∆2	38	34	28	10,0	11,5	<0,10	7,9	<0,05	9,69	8	0,28	<0,1
17.11.2012	Rodenkirch Ablauf	Samstag	00:00	MP	8,2	1,52	1	<0,1	∆2	37	33	28	9,19	9,45	<0,10	7,1	<0,05	9,16	7	0,28	<0,1
18.11.2012	Rodenkirch Ablauf	Sonntag	00:00	MP	8,2	1,52	<1	<0,1	∆2	33	33	28	8,95	8,81	0,3	7,1	<0,05	9,29	7	0,26	<0,1
19.11.2012	Rodenkirch Ablauf	Montag	00:00	MP	8,0	1,41	<1	<0,1	∆2	33	32	29	8,42	8,29	0,31	8,0	<0,05	9,82	8	0,23	<0,1
15.11.2012	Rodenkirch Ablauf	Donnerstag	10:30	SP	7,7	1,4	<1	<0,1	∆2	25	21	20	12,7	13,8	<0,10	7,6	<0,05	9,58	8	0,26	<0,1
14.11.2012	Rodenkirch Ablauf	Mittw och	09:00	SP	7,4	1,32	<1	<0,1	∆2	22	22	19	11,4	11,5	0,11	8,4	<0,05	10,8	9	0,21	<0,1
13.11.2012	Rodenkirchen Zulauf	Dienstag	00:00	MP	8,1	2	387	25		842	515	273	234	92,7	62	<0,56	<0,25	86,9	62	12,5	5,81
14.11.2012	Rodenkirchen Zulauf	Mittw och	00:00	MP	8,2	1,98	460	22		790	520	227	215	72,8	64	<0,56	<0,25	86,1	64	15,7	5,85
15.11.2012	Rodenkirchen Zulauf	Donnerstag	00:00	MP	8,2	1,95	377	26		909	472	219	240	91,9	66	<0,56	<0,25	93,9	66	12,3	6,14
16.11.2012	Rodenkirchen Zulauf	Freitag	00:00	MP	8,1	1,93	410	32		850	486	262	340	77,6	66	<0,56	<0,25	90	66	11,7	7,01
17.11.2012	Rodenkirchen Zulauf	Samstag	00:00	MP	8,1	1,83	390	38		843	506	224	264	75	65	<0,56	<0,25	90,8	65	11,1	6,7
18.11.2012	Rodenkirchen Zulauf	Sonntag	00:00	MP	8,2	1,55	400	30		803	434	169	262	58,2	55	<0,56	<0,25	77,5	55	11,1	5,20
19.11.2012	Rodenkirchen Zulauf	Montag	00:00	MP	8,2	2,01	223	23		771	447	242	195	73,5	62	<0,56	<0,25	90,3	62	12,2	7,14
15.11.2012	Rodenkirchen Zulauf	Donnerstag	10:30	SP	8,4	1,85	433	24		893	416	235	269	86,3	95	<0,56	<0,25	127	95	12,4	4,72
14.11.2012	Rodenkirchen Zulauf	Mittw och	09:30	SP	8,3	2,21	467	28		932	348	196	324	80,7	110	<0,56	<0,25	144	110	16	5,73
13.11.2012	Stammheim Ablauf	Dienstag	00:00	MP	7,7	1,05	2	<0,1	∆2	23	23	22	13,0	11,3	1,4	3,7	<0,05	6,74	5	0,18	<0,1
14.11.2012	Stammheim Ablauf	Mittw och	00:00	MP	7,9	1,19	2	<0,1	∆2	31	31	28	13,6	12,2	1,4	3,7	<0,05	7,89	5	<0,10	<0,1
15.11.2012	Stammheim Ablauf	Donnerstag	00:00	MP	7,7	1,27	4	<0,1	5	36	31	22	9,68	9,98	4,1	3,4	<0,05	9,54	7	0,24	<0,1
16.11.2012	Stammheim Ablauf	Freitag	00:00	MP	7,9	1,29	4	<0,1	<2	28	28	23	7,90	8,17	3,8	4,2	<0,05	9,62	8	0,15	<0,1
17.11.2012	Stammheim Ablauf	Samstag	00:00	MP	7,9	1,25	4	<0,1	<2	30	27	23	9,15	8,33	2,6	3,9	<0,05	8,45	7	0,22	<0,1
18.11.2012	Stammheim Ablauf	Sonntag	00:00	MP	7,8	1,25	6	<0,1	3	27	26	18	9,37	9,36	3,4	4,4	<0,05	9,87	8	0,24	<0,1
19.11.2012	Stammheim Ablauf	Montag	00:00	MP	7,7	1,14	3	<0,1	3	28	28	21	8,85	8,16	3,6	4,7	<0,05	10,4	8	0,18	<0,1
13.11.2012	Stammheim Ablauf	Dienstag	08:50	SP	7,5	1,05	2	<0,1	∆2	23	21	19	13,0	6,22	0,74	2,7	0,1	5,53	4	0,14	<0,1
15.11.2012	Stammheim Ablauf	Donnerstag	12:30	SP	7,5	1,30	7	<0,1	5	28	23	23	15,4	14,5	2,9	1,9	<0,05	6,92	5	0,26	<0,1
13.11.2012	Stammheim Zulauf	Dienstag	00:00	MP	7,4	1,66	822	65		962	626	366	509	121	60	<0,56	<0,25	107	60	12,9	5,02
14.11.2012	Stammheim Zulauf	Mittw och	00:00	MP	7,4	1,70	1390	54		1720	708	388	412	102	63	<0,56	<0,25	97	63	18,5	5,72
15.11.2012	Stammheim Zulauf	Donnerstag	00:00	MP	7,6	1,74	967	46		1770	565	410	475	120	64	<0,56	<0,25	114,0	64	18,2	8,63
16.11.2012	Stammheim Zulauf	Freitag	00:00	MP	7,6	1,71	805	45		1240	600	334	460	102	66	<0,56	<0,25	112	66	16,4	8,15
17.11.2012	Stammheim Zulauf	Samstag	00:00	MP	7,7	1,62	692	36		807	619	300	415	110	62	<0,56	<0,25	98,3	62	14,2	7,70
18.11.2012	Stammheim Zulauf	Sonntag	00:00	MP	7,8	1,37	725	38		1230	543	243	424	83,3	56	<0,56	<0,25	93,1	56	13,4	5,75
19.11.2012	Stammheim Zulauf	Montag	00:00	MP	7,7	1,59	282	24		931	884	295	274	95,4	62	<0,56	<0,25	87,7	62	13	6,62
13.11.2012	Stammheim Zulauf	Dienstag	08:50	SP	7,8	1,63	292	20		832	463	243	239	87,3	56	<0,56	0,12	82,1	56	10,2	4,23
15.11.2012	Stammheim Zulauf	Donnerstag	12:05	SP	7,3	1,77	763	60		1260	656	367	388	114	71	<0,56	<0,25	108	71	22,7	6,25

10.8 Datentabelle Screening 2 (13.11.12 bis 19.11.12), Spurenstoffe

Datum	Entnahmestelle	Wochentag	Entnahmezeit	PN-Art	Carbamazepin	Diclofenac	Metoprolol	Sulfamethoxazol	N-Acetyl-Sulfamethoxazol	Atenolol	Sotalol	Clarithromycin	Ibuprofen	Naproxen	EE2-17βEstradiol	EE2-17αEthinylestradiol	Bisphenol A	Nonylphenol	Octylphenol	Diuron	Isoproturon	1-H-Benzotriazol
					ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	µg/l	µg/l	ng/l
13.11.2012	Rodenkirch Ablauf	Dienstag	00:00	MP	1235	2357	2919	877,5	10,87	493	923	93,3	175,81	177,8	< 2	< 2	61	< 2	< 2	<0,05	<0,05	11333
14.11.2012	Rodenkirch Ablauf	Mittw och	00:00	MP	1895	4512	4897	1584	48,13	1007	1943	331	1137,3	236,9	< 2	< 2	97	< 2	< 2	<0,05	<0,05	25986
15.11.2012	Rodenkirch Ablauf	Donnerstag	00:00	MP	1523	2965	2967	900	60,2	570	1325	103	938,14	140	< 2	< 2	134	< 2	< 2	<0,05	<0,05	18161
16.11.2012	Rodenkirch Ablauf	Freitag	00:00	MP	1078	2678	2502	736,6	28,88	442	1131	77,6	752,65	143,8	< 2	< 2	114	< 2	< 2	<0,05	<0,05	12319
17.11.2012	Rodenkirch Ablauf	Samstag	00:00	MP	1258	2812	2765	861,5	15,41	475	1257	87,2	585,67	268,1	< 2	< 2	109	< 2	< 2	<0,05	<0,05	14367
18.11.2012	Rodenkirch Ablauf	Sonntag	00:00	MP	1446	3283	3375	1002	29,55	696	1460	204	597,63	212,9	< 2	< 2	75	< 2	< 2	<0,05	<0,05	14379
19.11.2012	Rodenkirch Ablauf	Montag	00:00	MP	1307	2882	3074	737,1	22,32	413	1109	93,5	887,65	193,3	< 2	< 2	93	< 2	< 2	<0,05	<0,05	12199
15.11.2012	Rodenkirch Ablauf	Donnerstag	10:30	SP	1775	3666	3826	1053	< 10	621	1457	119	850,59	149,4	< 2	< 2	108	< 2	< 2	<0,05	<0,05	21075
14.11.2012	Rodenkirch Ablauf	Mittw och	09:00	SP	1499	2824	3632	1101	16,18	515	1377	105	1377,3	255,9	< 2	< 2	57	< 2	< 2	<0,05	<0,05	17379
13.11.2012	Rodenkirchen Zulauf	Dienstag	00:00	MP	1955	5415	3807	1932	4702	2002	1698	480	28426	4524	< 2	< 2	3691	< 2	< 2	<0,05	<0,05	19219
14.11.2012	Rodenkirchen Zulauf	Mittw och	00:00	MP	1472	4216	3461	1737	3987	1518	1410	249	30074	3804	< 2	< 2	4720	< 2	< 2	<0,05	<0,05	15066
15.11.2012	Rodenkirchen Zulauf	Donnerstag	00:00	MP	1824	6435	3928	3501	8468	1948	1626	275	37001	3906	< 2	< 2	2079	< 2	< 2	<0,05	<0,05	17287
16.11.2012	Rodenkirchen Zulauf	Freitag	00:00	MP	1461	3526	3136	2027	4914	2365	1990	183	48541	4558	< 2	< 2	2394	< 2	< 2	<0,05	<0,05	14130
17.11.2012	Rodenkirchen Zulauf	Samstag	00:00	MP	1718	4166	3876	2028	4451	2235	1930	261	28751	4302	< 2	< 2	1307	< 2	< 2	<0,05	<0,05	15642
18.11.2012	Rodenkirchen Zulauf	Sonntag	00:00	MP	1889	4192	4119	1971	4683	2556	2105	219	40040	4415	< 2	< 2	1763	< 2	< 2	<0,05	<0,05	15546
19.11.2012	Rodenkirchen Zulauf	Montag	00:00	MP	1350	4070	3051	1848	4273	1994	1764	215	29932	5579	< 2	< 2	3538	< 2	< 2	<0,05	<0,05	15980
15.11.2012	Rodenkirchen Zulauf	Donnerstag	10:30	SP	1854	3984	4794	1609	3185	1762	1468	211	36561	6089	< 2	< 2	2766	< 2	< 2	<0,05	<0,05	11665
14.11.2012	Rodenkirchen Zulauf	Mittw och	09:30	SP	581	2108	1891	547,6	1097	689	575	125	13828	1834	< 2	< 2	3069	< 2	< 2	<0,05	<0,05	3868,3
13.11.2012	Stammheim Ablauf	Dienstag	00:00	MP	929	2958	3137	610,7	48,79	615	631	217	938,6	520,4	< 2	< 2	457	< 2	< 2	<0,05	<0,05	10622
14.11.2012	Stammheim Ablauf	Mittw och	00:00	MP	790	2654	2461	532,2	37,9	445	477	167	704,3	458,5	< 2	< 2	464	< 2	< 2	<0,05	<0,05	9959,8
15.11.2012	Stammheim Ablauf	Donnerstag	00:00	MP	2558	6038	7460	1733	134,8	1579	1736	389	3871	2317	< 2	< 2	457	< 2	< 2	<0,05	<0,05	23350
16.11.2012	Stammheim Ablauf	Freitag	00:00	MP	1067	3427	2906	736,7	51,7	497	618	224	1260,3	667,3	< 2	< 2	526	< 2	< 2	<0,05	<0,05	11580
17.11.2012	Stammheim Ablauf	Samstag	00:00	MP	947	3403	2857	756,5	78,07	477	589	199	1003,5	611,3	< 2	< 2	596	< 2	< 2	<0,05	<0,05	10513
18.11.2012	Stammheim Ablauf	Sonntag	00:00	MP	1067	3279	3458	836,4	48,12	532	626	172	1225,5	688,7	< 2	< 2	598	< 2	< 2	<0,05	<0,05	11287
19.11.2012	Stammheim Ablauf	Montag	00:00	MP	1086	2776	2605	652,1	41,16	488	541	152	997,62	660,9	< 2	< 2	470	< 2	< 2	<0,05	<0,05	9608,9
13.11.2012	Stammheim Ablauf	Dienstag	08:50	SP	757	2272	2311	458,9	20,12	421	424	170	737,53	426,6	< 2	< 2	530	< 2	< 2	<0,05	<0,05	8470,6
15.11.2012	Stammheim Ablauf	Donnerstag	12:30	SP	1270	4003	4200	851,2	57,16	789	925	228	1645,9	911	< 2	< 2	434	< 2	< 2	<0,05	<0,05	15704
13.11.2012	Stammheim Zulauf	Dienstag	00:00	MP	1870	10253	4926	3150	10700	1103	911	2514	74766	7456	< 2	< 2	3612	< 2	< 2	<0,05	<0,05	20571
14.11.2012	Stammheim Zulauf	Mittw och	00:00	MP	966	3863	3451	1667	5133	721	648	768	25970	2726	< 2	< 2	3328	< 2	< 2	<0,05	<0,05	16595
15.11.2012	Stammheim Zulauf	Donnerstag	00:00	MP	1929	14369	4497	5985	21330	1074	892	1493	133384	18254	< 2	< 2	2573	< 2	< 2	<0,05	<0,05	23162
16.11.2012	Stammheim Zulauf	Freitag	00:00	MP	1481	15966	5261	3593	10864	1320	1157	1776	48964	5437	< 2	< 2	3528	< 2	< 2	<0,05	<0,05	23275
17.11.2012	Stammheim Zulauf	Samstag	00:00	MP	857	5257	3173	1758	5313	722	612	923	29675	2778	< 2	< 2	3617	< 2	< 2	<0,05	<0,05	15984
18.11.2012	Stammheim Zulauf	Sonntag	00:00	MP	923	3681	2288	1491	3819	641	564	483	23731	2440	< 2	< 2	1400	< 2	< 2	<0,05	<0,05	12072
19.11.2012	Stammheim Zulauf	Montag	00:00	MP	907	4489	3074	1493	3878	678	594	581	25226	2577	< 2	< 2	3041	< 2	< 2	<0,05	<0,05	14866
13.11.2012	Stammheim Zulauf	Dienstag	08:50	SP	1028	6875	4023	2288	5866	909	843	1870	34907	3074	< 2	< 2	5469	< 2	< 2	<0,05	<0,05	21868
15.11.2012	Stammheim Zulauf	Donnerstag	12:05	SP	1631	4544	5004	3565	8360	1034	942	1332	44106	4684	< 2	< 2	1353	< 2	< 2	<0,05	<0,05	14909

10.9 Ergebnisse CFD-Simulationen

Siehe separate pdf-Datei: „Anlage 10.9 – Abschlussbericht CFD.pdf“

10.10 Ergebnisse zusätzliche CFD-Simulationen

Siehe separate pdf-Datei: „Anlage 10.10 – Abschlussbericht CFD – zusätzliche Simulationen.pdf“