

Abschlussbericht

RedOxA – Machbarkeitsstudie für GKW Stammheim Reduzierung des Ozon-Oxidationsaufwandes für Spurenstoffe in Kombination mit Aktivkohlefiltration im Klärwerk Köln-Rodenkirchen



Foto: StEB Köln

gerichtet an die:

NRW.Bank, Anstalt des öffentlichen Rechts, 101-81312,
Kavalleriestraße 22, 40213 Düsseldorf



im Rahmen des Förderprogramms

„Ressourceneffiziente Abwasserbeseitigung NRW (ResA II)“ –
Förderbereich 3: Reduzierung von Stoffeinträgen aus öffentlichen
Abwasserbehandlungsanlagen

Abschlussbericht

zur Machbarkeitsstudie:




„RedOxA - Reduzierung des Ozon-Oxidationsaufwandes für Spurenstoffe in Kombination mit Aktivkohlefiltration im Klärwerk Köln-Rodenkirchen“

AZ.: 7202978586

gerichtet an die

NRW.Bank, Anstalt des öffentlichen Rechts, 101-81312,
Kavalleriestraße 22, 40213 Düsseldorf



	 	
Unternehmen:	Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR (kurz: StEB Köln) Ostmerheimer Straße 555 D-51109 Köln	Lehrstuhl und Institut für Siedlungswasser- wirtschaft an der der RWTH Aachen (kurz: ISA) Mies-van-der-Rohe Straße 1 D-52074 Aachen
Name:	Dipl.-Ing. Ulrike Franzke	Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Wintgens
Autor:innenteam:		
StEB Köln: Dipl.-Ing. Burkhard Baur, Dipl.-Ing. Manuel Hartenberger, Dr. rer. nat. Andrea Poppe, Dipl.-Ing. (FH) Chemie Anja Bomba		
ISA: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Wintgens, M. Sc. Vera Kohlgrüber, M. Sc. Swetlana Schölzel, M.Sc. Ben Reiser, Lennard Mörsen, Vanessa Rubin, B.Sc. Lucas Henneke; Dr. Agr. Dipl. Chem. Volker Linnemann, Dr.-Ing. David Montag		

Köln, im März 2022

Zitierung:

Kohlgrüber, V.; Baur, B. et al. (2022): Machbarkeitsstudie RedOxA – Reduzierung des Ozon-Oxidationsaufwandes für Spurenstoffe in Kombination mit Aktivkohlefiltration im Klärwerk Köln-Rodenkirchen

Danksagung

„Die vorliegende Machbarkeitsstudie ‚RedOxA‘ stellt aus Sicht der StEB Köln einen weiteren Meilenstein der Erfolgsgeschichte der Kölner Forschungsvorhaben dar und soll als Wegbereiter für zukünftige Maßnahmen im Bereich Spurenstoffelimination dienen. Daher ist es uns von den StEB Köln wichtig, all denjenigen unseren Dank auszusprechen, die diese Erfolgsgeschichte mit unermüdlichen Engagement, Wissensdurst und Sachverstand fortgesetzt haben.

Ein spezieller Dank gilt dem Fördergeber, insbesondere der NRW Bank für die großzügige Förderung des Projekts und die angenehme Zusammenarbeit bei der Abwicklung des Fördergeschehens.

Selbstverständlich danken wir auch unserem Projektpartner, dem Institut für Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen, dort ganz besonders Frau Kohlgrüber und Frau Schölzel für die inhaltliche Leitung, die kompetente Beratung und den intensiven Austausch, sowie für die besondere grafische Aufbereitung der Diagramme, was zusammengenommen den erfolgreichen Projektabschluss ermöglicht hat.

Die Projektarbeit wurde insgesamt durch einen herzlichen Umgang und eine ergebnisorientierte Zusammenarbeit geprägt. Unterm Strich hätten wir uns keine bessere wissenschaftliche Betreuung wünschen können. Von daher allen zusammen noch einmal herzlichsten Dank für alles.“

- Manuel Hartenberger (Projektleiter) -

Inhaltsverzeichnis

1	PROJEKTÜBERSICHT	7
1.1	Veranlassung / Projekthistorie	7
1.2	Projektziele	9
1.3	Kurzbeschreibung des Großklärwerks Köln-Stammheim	10
1.4	Kurzbeschreibung des Klärwerks Köln-Rodenkirchen	11
2	STAND DER FORSCHUNG UND DES WISSENS	12
2.1	Grundlagen zu Spurenstoffen	12
2.1.1	Elimination von Spurenstoffen in der konventionellen Abwasserreinigung	12
2.1.2	Rechtlicher Rahmen zur Spurenstoffelimination	14
2.2	Grundlagen der weitergehenden Abwasserreinigung	15
2.2.1	Abwasserbehandlung mittels granulierter Aktivkohle	15
2.2.2	Abwasserbehandlung mittels Ozonung	17
2.2.3	Abwasserbehandlung mittels biologisch aktivierter Aktivkohle	18
3	TECHNISCHE AUSFÜHRUNG UND BETRIEB DER PILOTANLAGE	23
3.1	Umbau für das Kombinationsverfahren	23
3.2	Betriebsüberwachung und -regelung	25
3.3	Betriebsrelevante Erfahrungen aus dem Filterumbau	26
4	MATERIAL UND METHODEN	28
4.1	Probenahme und Analytik	28
4.1.1	Bestimmung von Standardparametern	29
4.1.2	Bestimmung von Bromat	31
4.1.3	Bestimmung der DOC-Fraktionierung	32
4.1.4	Bestimmung der östrogenen Aktivität	33
4.1.5	Bestimmung von Spurenstoffen	33
4.1.6	Bestimmung des Aktivkohleaustrags	35
4.1.7	Festlegung der Leitsubstanzen	36
4.2	Versuchsdurchführung und Betriebsphasen	38
4.2.1	Probenahmestellen	38
4.2.2	Betrieb und Versuchsdurchführung Ozonung	39
4.2.3	Betrieb und Versuchsdurchführung GAK-Filter	42
4.2.4	Stufenversuch	43
4.3	Methodik der Datenauswertung	44
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	46
5.1	Zulauf zur Kläranlage	46
5.1.1	Analytik Klärwerksbetrieb	46
5.1.2	Beprobung im Projekt	47

5.2	Zulauf zur Versuchsanlage	48
5.2.1	Einfluss von Regenwetter auf den Zulauf zur Versuchsanlage.....	50
5.3	Untersuchung der Ozonung	52
5.3.1	Betriebsparameter.....	53
5.3.2	Standardparameter	57
5.3.3	DOC-Fraktionierung mittels LCOCD	59
5.3.4	Bromid / Bromat.....	60
5.3.5	Spurenstoffe	64
5.4	Untersuchung der GAK.....	68
5.4.1	Standardparameter	68
5.4.2	Spurenstoffe	70
5.5	Untersuchung der BAK (Prozessluft + BAK)	73
5.5.1	Standardparameter und Spurenstoffe	73
5.5.2	DOC-Fraktionierung mittels LCOCD	75
5.6	Untersuchung der BAK (Ozon + BAK)	77
5.6.1	Standardparameter	77
5.6.2	DOC-Fraktionierung mittels LCOCD	81
5.6.3	Östrogene Aktivität mittels ER-CALUX	82
5.6.4	Spurenstoffe	83
5.6.5	Austrag von Aktivkohle.....	89
5.7	Zwischenfazit.....	90
5.7.1	Standardparameter und Spurenstoffe	90
5.7.2	DOC-Fraktionierung	94
5.7.3	Vergleichende Bewertung der Kombination und der Einzelverfahren GAK und Ozonung	96
5.8	Auswertung Ozon-Stufenversuch	98
6	DISKUSSION GROSSTECHNISCHER VERFAHREN ZUR SPURENSTOFFELIMINATION.....	104
6.1	Bewertung der Wirksamkeit.....	104
6.2	Bewertung des Energie- und Betriebsmittelbedarfes.....	107
6.3	Bewertung der Betriebstauglichkeit.....	108
6.4	Aussagen zum Gewässerzustand.....	109
6.4.1	Einstufung der Klärwerke Rodenkirchen und Stammheim gemäß WRRL.....	109
6.4.2	Belastung im Rhein oberhalb von Stammheim und durch die Einleitung des GWK	110
6.5	Aussagen zur möglichen Umsetzung und Kostenbetrachtungen im GWK.....	111
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	116
7.1	Zusammenfassung	116
7.2	Ausblick.....	118
8	VERZEICHNISSE.....	121
8.1	Verzeichnis der Bilder.....	121
8.2	Verzeichnis der Tabellen.....	127
8.3	Verzeichnis der Abkürzungen.....	129

9	ANHANG.....	132
9.1	Ergänzende Auswertungen Zulauf Kläranlage (PN-G).....	132
9.1.1	Alle Probenahmen.....	132
9.1.2	Trockenwetter.....	134
9.1.3	Regenwetter.....	135
9.2	Ergänzende Auswertungen Zulauf Versuchsanlage (PN-F).....	136
9.2.1	Alle Probenahmen.....	136
9.2.2	Trockenwetter.....	138
9.2.3	Regenwetter.....	139
9.3	Berechnung verschiedener Parameter zur Beschreibung der Ozonanlage.....	140
9.4	Ergänzende Auswertungen zur Messung des SAK ₂₅₄	141
9.4.1	24-h-Mischproben.....	144
9.4.2	Stichproben.....	146
9.5	Ergänzende Auswertungen Elimination Ozonanlage.....	148
9.6	Ergänzende Auswertungen für den GAK-Filter	153
9.6.1	Standardparameter	153
9.6.2	Spurenstoffe	155
9.7	Ergänzende Auswertung der Versuche Ozon + BAK.....	156
9.7.1	Standardparameter	158
9.7.2	Spurenstoffe	158
9.7.3	Bestimmung des Aktivkohleaustrages	164
9.8	Ergänzende Auswertungen der zusammenfassenden Abbildungen	165
9.9	Zusammenfassung von Online-Daten im Versuchszeitraum.....	168
10	LITERATURVERZEICHNIS	171

1 PROJEKTÜBERSICHT

Die Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR, (kurz: StEB Köln) engagieren sich seit dem Jahr 2012 aktiv an Forschungsvorhaben zur Reduzierung von Spurenstoffen aus dem Abwasser. Die folgenden Kapitel erläutern inwieweit sich die vorliegende Machbarkeitsstudie in die Reihe der bereits vorangegangenen Untersuchungen eingliedert und welche Zielstellungen damit verfolgt werden.

1.1 Veranlassung / Projekthistorie

Die StEB Köln sind als Kommunalunternehmen der Stadt Köln ein Dienstleister der Wasserwirtschaft und betreiben mit dem Großklärwerk (GWK) 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 Köln 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).

Vor dem Hintergrund der allgemeinen Überlegungen und Diskussionen zur verbindlichen Einführung einer weiteren Behandlungsstufe (4. Reinigungsstufe) zur Elimination anthropogener, organischer Spurenstoffe für relevante Kläranlagen, sehen sich die StEB Köln verpflichtet, im Rahmen ihrer Möglichkeiten einen Beitrag zum zukünftigen Umgang mit der Spurenstoffproblematik zu leisten. Dabei soll insbesondere eine wirtschaftlich und verfahrenstechnisch sinnvolle Umrüstung von bestehenden BIOFOR®-Filteranlagen auf Spurenstoffelimination im Fokus der Untersuchungen stehen. Derlei Bestandsfilteranlagen wurden u.a. auch in Köln errichtet – z.B. im Großklärwerk Köln-Stammheim. Von da her dürften Erkenntnisse zu deren Umrüstung auch für andere Betreiber von Interesse sein.

Der Machbarkeitsstudie „RedOxA“ (2021) ist das Projekt „AdOx Köln“ (2012 – 2019) vorausgegangen, welches wiederum seinen Ursprung bezieht aus einer Studie (2011 – 2012) vom Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der RWTH Aachen mit dem Titel „Integration von Verfahren zur Spurenstoffelimination auf dem Großklärwerk Stammheim“. Mit dieser ursprünglichen Studie wurden zunächst aussichtsreiche Behandlungsverfahren unter den Randbedingungen des GWK Köln-Stammheim betrachtet. Bei der Bewertung von insgesamt sieben verschiedenen Umsetzungsoptionen zur Spurenstoffelimination hatten sich die folgenden zwei nachgeschalteten Verfahren für die Behandlung des Kölner Abwassers 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

Mit dem Projekt „AdOx Köln“ verfolgten die StEB Köln die Entwicklung einer optimalen verfahrenstechnischen Lösung für das GWK Köln-Stammheim in Bezug auf eine Umrüstung der bestehenden Filteranlage vom Typ BIOFOR® zu einer Behandlungsstufe mit Spurenstoffelimination. Die praktische Erprobung geeigneter Verfahren konnte aus Kostengründen jedoch nicht direkt im GWK Köln-Stammheim durchgeführt werden, sondern fand mit einer Pilotanlage auf dem kleineren Kölner Außenklärwerk Köln-Rodenkirchen (KRO) statt. Das Ziel war dabei die Ermittlung einer Vorzugsvariante auf Basis der beiden favorisierten Verfahren (GAK-Filtration und Ozonung) unter den Aspekten der Wirksamkeit, Kosteneffizienz und Betriebstauglichkeit. Anschließend sollten die Ergebnisse konzeptionell auf das GWK Köln-Stammheim mit insgesamt 48 Filterzellen übertragen werden.

Die Projekthistorie zu den Untersuchungen in diesem Bereich kann **Bild 1** entnommen werden:

Projekthistorie der Kölner Forschungsvorhaben



Bild 1: Projekthistorie der Kölner Forschungsvorhaben

Im Zuge des Projektes „AdOx Köln“ ergab sich auf Grundlage der Ergebnisse und neuer Forschungserkenntnisse die Fragestellung, ob eine Kombination der Ozonung mit nachgeschalteter GAK-Filtration eine noch effizientere Lösung zur Spurenstoffelimination als die Einzelverfahren darstellt. Zudem stellte sich die Frage, ob sich die beiden Prozesse gegenseitig betriebswirtschaftlich positiv beeinflussen könnten (geringere O₃ – Dosis, längere Filterstandzeit, damit längere Lebensdauer der Aktivkohle, etc.). Diese Fragestellungen sollten den nächsten Forschungsschwerpunkt der weiteren Untersuchungen der StEB Köln darstellen und führten zu der vorliegenden Machbarkeitsstudie „RedOxA“.

Aufbauend auf ihren Kompetenzen und Erfahrungen im Umgang mit der Thematik Spurenstoffelimination, wollen die StEB Köln u.a. mit dieser Machbarkeitsstudie ihrem Motto „Die WasserBesserMacher“ gerecht werden und somit auch weiterhin im Rahmen ihrer Möglichkeiten einen wertvollen Beitrag zur Verbesserung der Gewässerqualität leisten.

1.2 Projektziele

Die vorliegende Machbarkeitsstudie dient der Untersuchung des Kombinationsverfahrens aus Ozonung und nachgeschalteter GAK-Filtration („BAK“-Verfahren = Verfahren mit biologisch aktivierter Aktivkohle) unter den Aspekten der Wirksamkeit, der Kosteneffizienz und Betriebstauglichkeit. Die Erkenntnisse sollen als Grundlage für eine verfahrenstechnische Lösung zur Spurenstoffelimination im Großklärwerk Köln-Stammheim dienen.

Die praktische Erprobung des Verfahrens wurde aus Kostengründen jedoch nicht direkt auf dem GWK Köln-Stammheim durchgeführt, sondern fand auf dem Außenklärwerk Köln-Rodenkirchen statt mit der Pilotanlage aus dem Vorprojekt „AdOx Köln“. Die Pilotanlage wurde zu diesem Zweck im Jahr 2020 vor Projektstart von „RedOxA“ mit eigenen Mitteln umgerüstet und stellenweise saniert, um einen störungsfreien Betrieb während des Durchführungszeitraums der Machbarkeitsstudie zu gewährleisten. Im Zuge der Revisionsarbeiten wurden die beiden vorhandenen Verfahrensstraßen der Ozonung und Aktivkohlefiltration soweit baulich umgestaltet, dass ein Betrieb in Reihenschaltung (Verfahrenskombination) ermöglicht wurde.

Zur Bewertung der Eliminationsrate werden die aktuellen Leitparameter nach KomS.NRW (2016) in angepasster Form und die östrogene Aktivität zugrunde gelegt. Zudem soll der erforderliche Ozon-Oxidationsaufwand zur Reduzierung von Spurenstoffen ermittelt werden bei gleichzeitigem Einsatz einer nachgeschalteten, granulierten Aktivkohlefiltration. Die Untersuchungsergebnisse der Machbarkeitsstudie werden mit den Ergebnissen des Vorgängerprojektes „AdOx Köln“ verglichen und unter Berücksichtigung relevanter Kosten (Investitions- und Betriebskosten) das effektivste Verfahren zur Spurenstoffelimination für das Großklärwerk Köln-Stammheim unter Einbeziehung weiterer technischer und betrieblicher Fragestellungen, die aus der Komplexität der Stammheimer Anlage herrühren.

1.3 Kurzbeschreibung des Großklärwerks Köln-Stammheim

Das im rechtsrheinischen Kölner Norden gelegene Großklärwerk (GWK) Köln-Stammheim ist mit einer Ausbaugröße von rund 1.570.000 EW_{BSB5,60} das Größte der fünf Kölner Klärwerke und reinigt knapp 80 % des Kölner Abwassers. Das Einzugsgebiet umfasst das Kerngebiet der Stadt Köln. **Bild 2** liefert einen Überblick über die Lage und die Ausmaße des Großklärwerks Köln-Stammheim.



Bild 2: Luftbildaufnahme des Großklärwerks (GWK) Köln-Stammheim

Die Anlage ist auf einen maximalen Mischwasserzufluss in Höhe von 9,2 m³/s sowie einen Trockenwetterzufluss (Stand 80er Jahre) von 4,7 m³/s bemessen. Heute liegt der Trockenwetterzufluss bei 2,6 m³/s. 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 GWK Köln-Stammheim seit Anfang der 90er Jahre über eine Filteranlage nach dem BIOFOR®-Verfahren mit einer Gesamtfilterfläche von 3.500 m², welche seit 2006 jedoch nicht mehr betrieben wird. Das gereinigte Abwasser wird in den Rhein geleitet.

1.4 Kurzbeschreibung des Klärwerks Köln-Rodenkirchen

Das im linksrheinischen Kölner Süden gelegene Klärwerk Köln-Rodenkirchen (KRO) 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 3** stellt eine Luftbildaufnahme des Klärwerks dar.



Bild 3: Luftbildaufnahme des Klärwerks Köln-Rodenkirchen

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

Die Abwasserfiltration erfolgt, wie in Stammheim, ebenfalls in einem BIOFOR®-Filter, allerdings nur mit sechs Filterzellen und einer Gesamtfilterfläche von 240 m². Im Jahr 2017 wurde die Filteranlage für Forschungszwecke in Zusammenhang mit Spurenstoffelimination umgewidmet, wobei eine Filterzelle für die Ozonung und eine weitere für die Aktivkohlefiltration umgerüstet wurde. Das gereinigte Abwasser wird in den Rhein geleitet.

2 STAND DER FORSCHUNG UND DES WISSENS

2.1 Grundlagen zu Spurenstoffen

Als Spurenstoffe –auch Mikroschadstoffe genannt – werden Substanzen bezeichnet, die in geringen Konzentrationen im Bereich von ng/l bis mg/l nachgewiesen werden können. Aufgrund verbesserter Analysemethoden, insbesondere der Chromatographie gekoppelt mit einem Massenspektrometer (WINZENBACHER, et al., 2015), konnten diese Stoffe in den letzten Jahrzehnten vermehrt detektiert werden, wobei sich die Anzahl nachweisbarer Substanzen kontinuierlich vergrößert (UEBERSCHAER, et al., 2020). Trotz der geringen Konzentrationsbereiche konnten negative Beeinflussungen auf die aquatische Umwelt und die menschliche Gesundheit festgestellt werden (FENT, et al., 2006).

Bei Spurenstoffen handelt es sich größtenteils um organische Substanzen. Diese stammen zum größten Teil aus anthropogenen Quellen und stellen naturfremde Stoffe dar. (Ueberschaer und Wedmann, 2020) Unter anderem finden sich unter den Spurenstoffen folgende Stoffgruppen: Arzneimittel, Haushalts- und Industriechemikalien, Flammschutzmittel sowie Pflanzenschutzmittel. Als Hauptquelle für den Eintrag von Spurenstoffen in die Umwelt konnten Abwasserreinigungsanlagen als Punktquellen bestimmt werden. Neben diesen Punktquellen existieren je nach Spurenstoff unterschiedliche diffuse Quellen, über die die Stoffe in die aquatische Umwelt gelangen. Unter anderem können hier landwirtschaftliche Flächen mit Pflanzenschutzmitteln, aber auch der Ablauf von Straßen und Siedlungsflächen, als diffuse Quelle für den Eintrag von Spurenstoffen identifiziert werden (HILLENBRAND, et al., 2016). Folglich handelt es sich bei Spurenstoffen um einen Oberbegriff, der ein breites Spektrum an unterschiedlichen Chemikalien mit unterschiedlichen Eigenschaften umfasst. Der Rat der Sachverständigen für Umweltfragen geht bereits im Jahr 2004 von ca. 20 Millionen unterschiedlichen Spurenstoffen aus, wobei lediglich ca. 5.000 eine Umwelrelevanz aufweisen. Somit können keine einheitlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften bestimmt werden. Ebenso kann die Toxizität einzelner Spurenstoffe stark voneinander abweichen, sodass eine einzelne Betrachtung von Stoffen bzw. Stoffgemischen erforderlich ist. (Winzenbacher et al., 2015) Ebenso ist es möglich, dass das Vorhandensein mehrerer Spurenstoffe die Toxizität der Einzelstoffe verstärkt, was als Mischungstoxizität zu bezeichnen ist (TRIEBSKORN, 2015).

2.1.1 Elimination von Spurenstoffen in der konventionellen Abwasserreinigung

Die konventionelle mechanisch-biologische Abwasserreinigung ist nicht auf die Spurenstoffelimination ausgelegt. Dennoch findet durch unterschiedliche Prozesse ein gewisser Rückhalt bzw. ein Abbau von Spurenstoffen, der je nach Spurenstoff unterschiedliche Eliminationsraten aufzeigt, statt (ABEGGLEN, et al., 2012). Die Spurenstoffelimination in kommunalen Kläranlagen kann in folgende Teilprozesse aufgeteilt werden:

Biologischer Abbau: Unter dem biologischen Abbau werden Umwandlungsprozesse, die organische Substanzen in andere Moleküle umwandeln und primär im Belebungsbecken ablaufen, verstanden. Dabei wird zwischen dem Totalabbau (komplette Oxidation der kohlenstoffhaltigen Moleküle zu CO₂ und H₂O) und dem Teilabbau (Bildung von neuen Molekülen, sogenannten Transformationsprodukten) unterschieden (ABEGGLEN, et al., 2012). Die beim Teilabbau entstehenden Transformationsprodukte sind i.d.R. weniger toxisch als die ursprünglichen Spurenstoffe, jedoch wurde in einigen Fällen eine erhöhte Toxizität einzelner Transformationsprodukte festgestellt. In der Regel führt der biologische Abbau eines Abwassers mit einem breiten Spektrum an Spurenstoffen zu einer Verringerung der Toxizität, auch wenn sich die Toxizität von einzelnen Stoffen erhöhen kann (FENNER, et al., 2011). Der biologische Teilabbau führt meist zur Bildung mehrerer unterschiedlicher Transformationsprodukte aus einer Ausgangsverbindung. So konnten beispielsweise im Ablauf von Kläranlagen ohne Spurenstoffelimination sechs unterschiedliche Transformationsprodukte von Carbamazepin oder auch zwei

Transformationsprodukte von Diclofenac in sechs untersuchten KA in der Schweiz nachgewiesen werden (FENNER, et al., 2011). In einer Studie von (SINCLAIR, et al., 2003) wurden insgesamt 60 umweltrelevante Spurenstoffe und deren insgesamt 485 Transformationsprodukte hinsichtlich der Ökotoxizität untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass 70 % der untersuchten Transformationsprodukte eine geringere Toxizität aufweisen als die ursprünglichen Spurenstoffe. Bei 30 % der Spurenstoffe wurde eine Erhöhung der Toxizität festgestellt. Bei 4,2 % der untersuchten Transformationsprodukte konnte eine starke Erhöhung der Toxizität um das 10- bis 100- fache der ursprünglichen Toxizität festgestellt werden (SINCLAIR, et al., 2003).

Sorption: Neben dem biologischen Abbau kann auch eine Sorption von Spurenstoffen an unterschiedlichen Feststoffen erfolgen. Die Sorption kann entweder bereits in der Kanalisation, im Rechen, im Sandfang oder an Primär- bzw. Belebtschlamm erfolgen. Die Sorption hängt von den Eigenschaften der einzelnen Spurenstoffe ab: So können beispielsweise lipophile Stoffe leichter an Zellmembranen oder Fetttropfchen sorbieren. Eine gute Sorption zeigen ebenfalls Substanzen mit positiven Teilladungen, die an negativ geladenen Oberflächen (bspw. die Oberfläche von Bakterien) anheften. Schließlich zeigen hydrophobe Substanzen eine gute Sorptionsneigung. Nach der Sorption werden die Spurenstoffe über die Abtrennung der Feststoffe aus dem Abwasser entfernt (beispielsweise durch den Schlammabzug sowie die Entfernung von Rechengut, Sand und Fett). An dieser Stelle sei angemerkt, dass es sich bei der Sorption um einen reversiblen Prozess handelt (ABEGGLEN, et al., 2012).

Verflüchtigung: Schließlich findet bei besonders flüchtigen Stoffen eine Entfernung aus dem Abwasser durch Verflüchtigung statt. Die Ausgasung kann bereits in der Kanalisation erfolgen, wird jedoch durch eine intensive Belüftung (z. B. im Belebungsbecken) verstärkt. Bei der Spurenstoffelimination spielt die Verflüchtigung eine untergeordnete Rolle, da ein Großteil der Spurenstoffe eine geringe Volatilität aufweist (ABEGGLEN, et al., 2012).

Tabelle 1 zeigt beispielhaft die Ergebnisse der Studien von (ABEGGLEN, et al., 2012) bei denen unterschiedliche Spurenstoffe jeweils im Zu- und Ablauf kommunaler Kläranlagen ohne gezielte Spurenstoffelimination gemessen wurden. Mithilfe dieser Werte konnten Eliminationsraten der konventionellen Abwasserreinigung für unterschiedliche Spurenstoffe ermittelt werden. Es wird ersichtlich, dass die Elimination je nach Stoff stark variiert. Einige Stoffe wie Carbamazepin zeigen geringe Eliminationsraten, während andere Stoffe wie Ibuprofen gut biologisch abbaubar sind.

Tabelle 1: Eliminationsrate kommunaler Kläranlagen ohne gezielte Spurenstoffelimination für beispielhafte Spurenstoffe (ABEGGLEN, et al., 2012)

Stoff	Stoffgruppe	Konzentration im Zulauf [ng/l]	Konzentration im Ablauf [ng/l]	Elimination [%]
Atenolol	Betablocker	1650 ± 550	920 ± 380	44 ± 18
Bezafibrat	Lipidsenker	370 ± 270	240 ± 250	61 ± 24
Carbamazepin	Anti-Epileptikum	730 ± 670	560 ± 200	11 ± 18
Clarithromycin	Antibiotikum	510 ± 250	410 ± 170	40 ± 20
Diclofenac	Analgetikum	1720 ± 740	1340 ± 500	14 ± 17
Ibuprofen	Analgetikum	3950 ± 1910	< 60	96 ± 7
Iopamidol	Röntgenkontrastmittel	2480 ± 2232	< 200 – > 4000	23 ± 20
Iopromid	Röntgenkontrastmittel	5860 ± 2852	< 200 – > 4000	39 ± 33
Naproxen	Analgetikum	780 ± 280	550 ± 140	51 ± 20
Sulfamethoxazol	Antibiotikum	670 ± 350	420 ± 180	26 ± 23
Bisphenol A	Industriechemikalie	1470 ± 1540	290 ± 270	73 ± 27
Nonylphenol	Industriechemikalie	2640 ± 2960	640 ± 540	67 ± 12±

2.1.2 Rechtlicher Rahmen zur Spurenstoffelimination

Derzeit existiert in Deutschland keine rechtliche Grundlage zur Elimination von Spurenstoffen in Kläranlagen. Die Notwendigkeit einer Spurenstoffelimination ergibt sich auf europäischer Ebene aus der Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL). In Deutschland wird die WRRL durch das Wasserhaushaltsgesetz (WHG) sowie die Oberflächengewässerverordnung (Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer, OGeWV) umgesetzt. Dabei umfasst das WHG vornehmlich die nachhaltige Bewirtschaftung von Gewässern. Die OGeWV wiederum beschreibt den Schutz der Oberflächengewässer und regelt die Bewertung von Gewässern nach WRRL. Im Folgenden wird auf die WRRL eingegangen, wobei die OGeWV weitere Anforderungen stellt.

In der Wasserrahmenrichtlinie wird festgehalten, dass sich die Mitgliedsstaaten darum bemühen, den guten ökologischen Zustand (bzw. das gute ökologische Potential bei erheblich veränderten und künstlichen Wasserkörpern) sowie den guten chemischen Zustand (aktuell bis zum Jahr 2027) zu erreichen. Die Fristen zur Erreichung der guten ökologischen und chemischen Zustände liegen bei insgesamt 15 Jahren, wobei zwei Verlängerungen von jeweils 6 Jahren möglich sind (§ 4 WRRL). Der erste Verlängerungszeitraum endete im Jahr 2021; somit gelten die Ziele gegenwärtig für das Jahr 2027. Bei der Bewertung des Zustandes der Gewässer wird die Abweichung des Ist-Zustandes zu einem optimalen, fiktiven Referenzzustand (ohne anthropogene Einflüsse) ermittelt. In diesem Zusammenhang werden beispielsweise die Gewässerorganismen untersucht und gezählt. (Anhang V, WRRL) Durch hohe Spurenstoffkonzentrationen können toxische Effekte in Organismen hervorgerufen werden, sodass hierdurch der ökologische Zustand nicht erreicht werden kann. Somit ist die Spurenstoffelimination indirekt rechtlich bindend. Zudem stützt sich die Bewertung des ökologischen Zustandes auf sogenannte flussgebietsrelevante (bzw. flussgebietspezifische) Schadstoffe (§ 5 OGeWV). Flussgebietspezifische Schadstoffe werden nur dann gemessen, wenn im Einzugsgebiet ein signifikanter Eintrag dieser Stoffe zu erwarten ist. Laut Anlage 5 der OGeWV gilt der Eintrag als signifikant, wenn zu erwarten ist, dass der Jahresmittelwert eines Stoffes die Hälfte der Umweltqualitätsnorm (UQN) überschreitet. Die UQN wird laut Oberflächengewässerverordnung (Stand: 20.06.2016) als „Konzentration eines bestimmten Schadstoffs oder einer bestimmten Schadstoffgruppe, die in Wasser, Schwebstoffen, Sedimenten oder Biota aus Gründen des Gesundheits- und Umweltschutzes nicht überschritten werden darf“, definiert. Die Festlegung der UQN-Konzentration wird in einem späteren Absatz dieses Kapitels beschrieben. Darüber hinaus wird je nach Schadstoff zwischen der jahresdurchschnittlichen UQN (JD-UQN; im Wasser, Biota Schwebstoffen und/oder Sediment je nach Stoff gemessen) und der zulässigen Höchstkonzentration (ZHK-UQN, nur im Wasser, nicht in Biota, Schwebstoffen oder Sediment gemessen) unterschieden. Die ZHK-UQN darf bei keiner Messung im Jahr überschritten werden; die JD-UQN darf bei einzelnen Messungen überschritten werden, jedoch darf im Durchschnitt der Messungen der Grenzwert in einem Jahr nicht überschritten werden. Im Allgemeinen leitet sich die JD-UQN von einer chronischen Wirkung ab; die ZHK-UQN darf zur Vermeidung von akut toxischen Werten nicht überschritten werden (VIETORIS, 2013).

Die Umweltqualitätsnormen für flusspezifische Schadstoffe sind aktuell der Anlage 6 der OGeWV zu entnehmen. Die Tabelle umfasst aktuell 67 flussgebietsrelevante Schadstoffe, darunter zahlreiche Spurenstoffe. Neben dem ökologischen Zustand/Potential verpflichten sich die EU-Mitgliedsstaaten laut WRRL auch zum guten chemischen Zustand. Dieser wird ebenfalls über die UQN bewertet und umfasst die Analyse von insgesamt 46 Stoffen, darunter zahlreiche Spurenstoffe (Anlage 8 in OGeWV). Der Aufbau der UQN-Tabelle ist identisch mit dem der flussgebietspezifischen Schadstoffe. Beide Tabellen enthalten je Stoff eine JD-UQN (Wasser und/oder im Sediment, Biota oder Schwebstoffen) und/oder eine ZHK-UQN.

Die Schweiz ist das erste Land Europas, das gesetzliche Vorgaben zur Elimination von Spurenstoffen auf Grundlage der EU-WRRL erlassen hat (RÖDEL, et al., 2019). Diese traten mit Änderung des Gewässerschutz-

gesetzes (GSchG) 2016 in Kraft. Der Schweizer Ansatz sieht vor, dass für eine Auswahl von Leitsubstanzen für jede Beprobung eine Elimination von mindestens 80% als arithmetisches Mittel der Einzeleliminationen bezogen auf das Rohabwasser zu erreichen ist. Als Leitsubstanzen müssen mindestens sechs Parameter aus einer Liste von zwölf Parametern, von denen acht sehr gut und vier gut eliminierbar sind, untersucht werden (DWA-M 285-2, 2021). In Deutschland orientieren sich einige Bundesländer an einem ähnlichen Konzept. Die derzeitigen Empfehlungen für eine ausreichende Spurenstoffentfernung sind länderspezifisch und unterschiedlich definiert (NRW: (KOM-M NRW, 2015); Baden-Württemberg: (UM BW, 2018); (DWA-M 285-2, 2021)). Eine rechtliche Bindung der Empfehlungen besteht derzeit jedoch nicht. In der nachfolgenden **Tabelle 2** sind die geforderten beziehungsweise empfohlenen Leitsubstanzen aus der DWA-Richtlinie zur Beurteilung der Spurenstoffemission in der Schweiz, in Nordrhein-Westfalen und in Baden-Württemberg dargestellt.

Tabelle 2: Empfohlene Auswahl an Leitsubstanzen

Stoffgruppe	Schweiz	Nordrhein-Westfalen	Baden-Württemberg
Arzneimittelwirkstoffe	Amisulprid		
	Carbamazepin	Carbamazepin	Carbamazepin
	Candesartan		
	Citalopram		
	Clarithromycin	Clarithromycin	
	Diclofenac	Diclofenac	Diclofenac
	Hydrochlorothiazid		Hydrochlorothiazid
	Irbesartan		Irbesartan
	Metoprolol	Metoprolol	Metoprolol
		Sulfamethoxazol	
Korrosionsschutzmittel	Venlafaxin		
	Benzotriazol	Benzotriazol	Benzotriazol
	Σ4+5 Methylbenzotriazol		Σ4+5 Methylbenzotriazol

2.2 Grundlagen der weitergehenden Abwasserreinigung

Wie in **Kapitel 2.1** beschrieben, werden Spurenstoffe nicht oder nur unzureichend im konventionellen Abwasserreinigungsprozess eliminiert. Steigende Anforderungen an die Wasserqualität und die zunehmende Wasserknappheit erfordern bereits jetzt eine weitergehende Behandlung von kommunalem Abwasser. Zwei Verfahren haben sich zur Entfernung von Spurenstoffen bislang als erfolgreich erwiesen: zum einen die Oxidation mit Ozon und zum anderen die Adsorption an Aktivkohle (granuliert oder pulverisiert). Immer öfter wird gerade bei großen Kläranlagen (GK 4 und GK5) auch die Kombination aus Ozonung und einer nachgeschalteten Filtration mit granulierter Aktivkohle (GAK-Filter) bei der Planung berücksichtigt. Neben betriebswirtschaftlichen Vorteilen (geringere Ozondosierung, höhere Standzeit der Aktivkohle), stellt das so genannten Verfahren mit biologisch aktivierter Aktivkohle (BAK) eine Multibarriere hinsichtlich der Spurenstoffelimination dar. Die Verfahren werden nachstehend im Einzelnen beschrieben.

2.2.1 Abwasserbehandlung mittels granulierter Aktivkohle

Aktivkohle ist ein kohlenstoffhaltiges Material, welches aufgrund seiner starken Porosität eine hohe spezifische innere Oberfläche von 500 – 1.500 m²/g aufweist (ÇEÇEN, et al., 2011). Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Aktivkohle eignet sich grundsätzlich jedes stark kohlenstoffhaltige Material, insbesondere

werden Steinkohle und Braunkohle, alternativ auch Kokosnussschalen, Holz oder Torf verwendet. Die Herstellung der Aktivkohle über eine thermische Aktivierung erfolgt durch eine Verkokung (Karbonisierungsprozess) des Ausgangsmaterials, wobei thermisch flüchtige Bestandteile entfernt werden. In einem zweiten Schritt wird durch einen selektiv gesteuerten Abbrand des Kohlenstoffs (Aktivierungsprozess) das Porensystem der Aktivkohle erzeugt.

Aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche eignet sich Aktivkohle sehr gut als Adsorptionsmittel zur Spurenstoffentfernung im Bereich der Abwasserreinigung. Unter dem Begriff Adsorption wird der physikalische Prozess der Ablagerung von Stoffmolekülen (Adsorptiv) aus einer fluiden Phase an die Grenzfläche einer festen Phase (Adsorbens) verstanden (DWA-Themenband, 2019). Zwischen den Adsorptiven in der fluiden Phase und den bereits an der Oberfläche angelagerten Stoffmolekülen stellt sich mit der Zeit ein sogenanntes Adsorptionsgleichgewicht ein. Die Adsorptionsrate hängt insgesamt von der Konzentration des Stoffes, dessen chemisch-physikalischen Eigenschaften sowie der Charakteristik der eingesetzten Aktivkohle ab (BORNEMANN, et al., 2012). Je nach Korngröße kann zwischen Pulveraktivkohle (PAK) und granulierter Aktivkohle (GAK) unterschieden werden. PAK besitzt einen durchschnittlichen Korndurchmesser von weniger als 0,045 mm, bei GAK bewegt sich dieser üblicherweise von 0,5 bis 4,0 mm. Während PAK dem Abwasser zudosiert und in einem anschließenden Reinigungsschritt wieder abgetrennt wird, wird GAK als adsorptiv wirkendes Filtermaterial in einem Raumfilter eingesetzt. Für die weitergehende Abwasserreinigung haben sich bislang granuliert Aktivkohleprodukte mit unregelmäßiger Kornform etabliert. Die eingesetzte GAK sollte grundsätzlich eine gewisse mechanische Belastbarkeit besitzen, damit durch die Filterspülungen keine starke Abrasion stattfindet (DWA-Themenband, 2019); (DIN EN 12915 1:2009-07, 2009)).

GAK-Filter werden bereits seit 1930 erfolgreich im Bereich der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt (ÇEÇEN, et al., 2011). Das primäre Aufbereitungsziel lag hier zunächst bei der Entfernung von Geruchs-, Geschmacks- und Farbstoffen. Heutzutage hat die Elimination organischer Spurenstoffe auch im Trinkwasserbereich zunehmend an Bedeutung gewonnen (DVGW W 239, 2011). Die ersten großtechnischen GAK-Filter im Bereich der kommunalen Abwasserreinigung sind in Deutschland hingegen erst seit 2012 in Betrieb (BENSTÖM, 2017); (NAHRSTEDT, et al., 2014)). In der kommunalen Abwasserreinigung erfolgt die Einbindung der GAK-Filter üblicherweise als diskontinuierlich betriebene Filter entweder direkt hinter der biologischen Stufe (Ablauf der Nachklärung (NK)) oder alternativ im Ablauf einer weiteren Flockungsfiltrationsstufe (KOM-M NRW, 2015).

Für die Dimensionierung von GAK-Filtern sind Kontaktzeit (bzw. Filtergeschwindigkeit) sowie die Filtergeometrie von Relevanz. Hierbei ist zu beachten, ob es sich um ein bestehendes Bauwerk einer Abwasserfiltration oder um ein neu zu errichtendes GAK-Filterbauwerk handelt. Bei bestehenden Bauwerken und somit vorgegebener Filterfläche und Schütthöhe wird der Zufluss so angepasst, dass eine bestimmte Kontaktzeit (Empty Bed Contact Time (EBCT) = 10 – 30 min, meistens 20 min) nicht unterschritten wird. Häufig wird die Schütthöhe den hydraulischen Randbedingungen angepasst und variiert, bis unter den vorhandenen baulichen Zwangspunkten eine optimale Kontaktzeit sichergestellt ist. Bei neu geplanten Bauwerken wird die Filtergeometrie anhand den anlagenspezifischen Abflussdaten ausgelegt (DWA-M 285-2, 2021); (BÖHLER, et al., 2020)). Neben der Mikroschadstoffentfernung halten GAK-Filter unter anderem auch partikuläre Feststoffe zurück, die die hydraulische Leistungsfähigkeit im Laufe eines Spülintervalls verringern. Zur Wiederherstellung der hydraulischen Leistungsfähigkeit und damit zum Austrag der zurückgehaltenen Feststoffe aus dem Filterbett muss der Filter, analog zu konventionellen Abwasserfiltern, in regelmäßigen Abständen gespült werden. Nachstehend werden in **Tabelle 3** die derzeit empfohlenen Dimensionierungsempfehlungen für GAK-Filter tabellarisch zusammengefasst.

Tabelle 3: Dimensionierungsempfehlungen für GAK-Filter (pro Zelle) nach (FUNDNEIDER, 2020), (KOM-M NRW, 2015), (BÖHLER, et al., 2020) und (DWA-Themenband, 2019)

Parameter	Einheit	Dimensionierungsempfehlung
Filtergeschwindigkeit	[m/h]	6 – 10
Filterbetthöhe	[m]	1 – 3
Filterfläche	[m ²]	5 – 40
Leerbettkontaktzeit (EBCT)	[min]	10 – 60
Wasserspülgeschwindigkeit	[m/h]	15 – 40
Luftspülgeschwindigkeit	[m/h]	35 – 70

2.2.2 Abwasserbehandlung mittels Ozonung

Ozon ist ein starkes Oxidationsmittel, das sehr gut für die Spurenstoffentfernung geeignet ist, da ein breites Stoffspektrum entfernt werden kann. Bei der Oxidation von Spurenstoffen durch Ozon werden diese in weniger schädliche Transformationsprodukte umgewandelt. Hauptziel der Ozonung ist die Transformation ebendieser Spurenstoffe in weniger schädliche Transformationsprodukte (AUSTERMANN-HAUN, et al., 2017). Ein unerwünschter Nebeneffekt ist jedoch die Bildung von labilen, toxischen Reaktionsprodukten, welche eine zusätzliche biologische Nachbehandlung notwendig machen (WUNDERLIN, et al., 2018). Weitere, positive, Nebeneffekte der Ozonung sind die Reduktion von Kohlenstoff (DOC), Nitrit und Ammonium, eine Entfärbung und bei entsprechenden Ozondosen eine Desinfektion des Wassers. Bei dem Ablauf der Ozonung lässt sich zwischen einer direkten und einer indirekten Reaktion differenzieren. Bei der direkten Reaktion reagiert das Ozon mit den Wasserinhaltsstoffen, welche eine hohe Elektronendichte (z.B. Spurenstoffe) aufweisen (AUSTERMANN-HAUN, et al., 2017); (JEKEL, et al., 2016)). Dieser Prozess läuft sehr selektiv und langsam ab, besonders bei niedrigen pH-Werten (BENSTÖM, et al., 2013). Durch die Reaktion entstehen in der Regel unproblematische und im Vergleich zur Ausgangssubstanz weniger schädliche Umwandlungsprodukte (WUNDERLIN, et al., 2018). Zusätzlich wird das Ozon jedoch bei diesem Vorgang in Hydroxyl-Radikale (OH[•]) aufgespalten. Diese reagieren dann bei der indirekten Reaktion sowohl mit den Spurenstoffen als auch mit anderen Abwasserinhaltsstoffen (AUSTERMANN-HAUN, et al., 2017). Dieser Vorgang läuft schnell und unspezifisch ab, sodass auch andere organische und anorganische Abwasserinhaltsstoffe oxidiert werden, wodurch es zur Bildung von labilen, toxischen Reaktionsprodukten wie z.B. Aldehyden, Ketonen, Bromat und organischen Säuren kommen kann (BENSTÖM, et al., 2013); (JEKEL, et al., 2016)). Diese müssen dann in einer biologisch aktiven Nachbehandlungsstufe (z.B. Sandfilter, GAK-Filter) wieder abgebaut werden (WUNDERLIN, et al., 2018).

Durch den unspezifischen Abbau anderer Abwasserinhaltsstoffe, wie DOC und Nitrit, kommt es zu einer geringeren Elimination gegenüber den Spurenstoffen. Daher werden ein möglichst niedriger DOC- und Nitritgehalt im Zulauf zur Ozonung angestrebt, um den Ozonbedarf möglichst gering zu halten (AUSTERMANN-HAUN, et al., 2017). Die Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration der Hydroxyl-Radikale ist abhängig von der Zusammensetzung des Abwassers, also den Standardabwasserparametern wie dem DOC-Gehalt, der CSB Konzentration, dem NO₂ Gehalt, aber auch von dem pH-Wert und der Temperatur (AUSTERMANN-HAUN, et al., 2017).

Ozonanlagen zur weitergehenden Abwasserbehandlung setzen sich zusammen aus der Trägergas-Produktion, der Ozonproduktion mit dem Ozongenerator, dem Ozonungsreaktor, einem Eintragungssystem, der Prozesssteuerungseinheit und der Restozonvernichtung beziehungsweise Abluftbehandlung.

Zur Nachbehandlung werden derzeit noch häufig Sandfilter eingesetzt (s. **Bild 4**) ((WUNDERLIN, et al., 2018); (KREUZINGER, et al., 2015)).

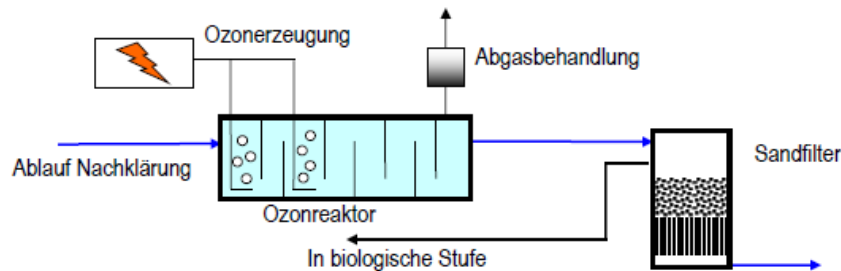


Bild 4: Aufbau einer Ozonung zur weitergehenden Abwasserbehandlung (ABEGGLEN, et al., 2012)

Die Erzeugung von Ozon erfolgt vor Ort aus flüssigem Sauerstoff, mit Sauerstoff angereicherter oder getrockneter Luft in einem Ozongenerator (WUNDERLIN, et al., 2018). Anschließend wird das Abwasser aus der Nachklärung mit dem erzeugten Ozon im Kontaktreaktor vermischt. Dort kommt es zur Reaktion mit den organischen Abwasserinhaltsstoffen. Der Ozonreaktor muss so ausgelegt sein, dass eine ausreichende Kontaktzeit gewährleistet wird. Als Kontaktzeit werden etwa 15-30 min empfohlen, sodass auch die langsam oxidierbaren Stoffe reagieren können. Bei stark ozonzehendem Abwasser kann sie jedoch auch auf 10 Minuten reduziert werden (STAPF, et al., 2017). Für die spezifische Ozondosis einer Vollozonung werden 0,4 bis 0,8 mgO₃/mgDOC (WUNDERLIN, et al., 2018), etwa 0,5 mgO₃/mgDOC bei einem Mischwasserzufluss und 0,7 mgO₃/mgDOC bei einem Trockenwetterzufluss, empfohlen. Die Eliminationsrate gegenüber Spurenstoffen in der Ozonung ist stark abhängig von Faktoren wie der verwendeten Ozondosis, den Spurenstoffeigenschaften, dem Durchfluss und der Abwasserzusammensetzung (STAPF, et al., 2017). Relevante Aspekte bei Planung und Auslegung einer Ozonungsstufe sind maßgeblich das Reaktordesign, das Eintragungssystem und die Kühlung (RÖDEL, et al., 2019). Es gibt einige verschiedene bauliche und verfahrenstechnische Gestaltungsmöglichkeiten der Ozonstufe, welche die Wirkung der Ozonung beeinflussen können.

2.2.3 Abwasserbehandlung mittels biologisch aktivierter Aktivkohle

Das BAK-Verfahren ist in der kommunalen Abwasserbehandlung ein neuartiger verfahrenstechnischer Ansatz. Wesentliches Merkmal dieses Verfahrens ist die vorherige oxidative Aufspaltung großer Moleküle im Abwasser und somit die Verhinderung der oberflächlichen Adsorption großer Moleküle sowie die Etablierung eines Biofilms in der Ozonung nachgeschalteten GAK-Schüttung, bedingt durch das sauerstoffreiche Milieu (EAWAG, 2013). Das Aufspalten großer Moleküle führt zu einer verbesserten Adsorptionskapazität der Aktivkohle (TAKEUCHI, et al., 1997); (SIMPSON, 2008)). Durch den Biofilm besteht weiterhin die Möglichkeit des biologischen Abbaus von adsorptiv gebundenen Substanzen. Durch die nachgeschaltete Adsorptionsstufe erfolgt somit eine Entfernung der Substanzen aus dem Abwasser, wohingegen bei der Ozonung nur eine Teilmineralisation erreicht werden kann.

Zu Beginn wirkt die frische Aktivkohle im BAK-Filter hauptsächlich adsorptiv. Die Spurenstoffe werden, wie gewünscht, an der Aktivkohle adsorbiert, jedoch kommt es zusätzlich auch zu einer Anlagerung von organischen Stoffen (DOC), welche die freien Adsorptionsstellen für die Spurenstoffe blockieren. Mit zunehmend behandelten Bettvolumina wird die GAK biologisch aktiver und es etabliert sich ein Biofilm auf den Aktivkohlekörnern. Durch diesen kann ein Teil des beladenen DOC, also der durch die Adsorption gebundenen, organischen Substanzen, sowie ein Teil der gebundenen Spurenstoffe biologisch abgebaut werden, wodurch belegte Adsorptionsstellen wieder frei werden. Dieser Vorgang wird auch als Bioregeneration bezeichnet (RÖDEL, et al., 2019). Zudem

werden durch die vorgeschaltete Ozonung große Moleküle vor der Filtration oxidativ aufgespalten (BÖHLER, et al., 2017), weshalb eine Anlagerung großer Moleküle und somit eine Verblockung des Aktivkohlefilters verhindert beziehungsweise reduziert werden kann (MEIER, et al., 2020). Durch diese beiden Prozesse wird die Gesamteliminationsrate des Verfahrens erhöht und die Standzeit des Filters kann signifikant verlängert werden (RÖDEL, et al., 2019). Beim Pilotprojekt in Weißenburg wurde die Standzeit des BAK-Filters auf etwa 10 Jahre geschätzt (RÖDEL, et al., 2019). In Neugut hingegen wurde mit einem Durchsatz von 60.000 BV bis zu einem notwendigen Austausch der Aktivkohle kalkuliert, was einer Standzeit von etwa 4 Jahren entspricht (BÖHLER, et al., 2017). Die erwarteten Filterstandzeiten variieren stark von Anlage zu Anlage. Grund ist neben den nicht vorhandenen Richtlinien, dass die Filterstandzeit von einigen Faktoren, wie den Abwasserinhaltsstoffen, der Ozondosis, der eingesetzten Aktivkohle und dem zeitversetzten Betrieb mehrerer Filter, maßgeblich beeinflusst wird.

Durch die zusätzliche Eliminationsrate des Aktivkohlefilters ist in den meisten Fällen keine Vollozonung im Bereich von 0,4-0,8 mgO₃/mgDOC mehr notwendig, um eine Reinigung von 80% bezogen auf ausgewählte Leitsubstanzen zu erreichen. Durch die geringere Ozondosis wird die Breitbandwirkung der Spurenstoffelimination in der Ozonung etwas reduziert, jedoch kann dieser Verlust durch die Aktivkohlefiltration kompensiert werden. Die Bildung toxischer Oxidationsprodukte ist nicht ausschließlich von der Ozondosis abhängig, obwohl bei niedrigeren Ozondosen auch eine verringerte Bildung dieser beobachtet wurde, sondern auch von den im Abwasser enthaltenen Substanzen. Diese Transformationsprodukte werden, wenn auch weniger, ebenfalls bei einer Teilozonung gebildet und können in der nachgeschalteten GAK-Filtration entfernt werden. Aufgrund der wenigen Erfahrungswerte ist der Abbau der labilen, toxischen Oxidationsprodukte noch nicht abschließend überprüft, jedoch geht man von einer effizienten Elimination im BAK-Filter aus (WUNDERLIN, et al., 2018). Die biologische Aktivität im Filtermedium wird bei granulierter Aktivkohle im Vergleich zu konventionellen Filtermedien, wie dem Sandfilter, als höher eingeschätzt, da diese potentiell mehr Aufwuchsfläche bietet und die Struktur und Oberfläche der Aktivkohle eine geschützte Umgebung für die Kolonisation von Mikroorganismen bieten (RÖDEL, et al., 2019). Eine Gegenüberstellung der Eliminationsrate der Einzelverfahren bzw. des Kombinationsverfahrens wird in nachstehender **Tabelle 4** dargestellt. Untersuchungen auf der Kläranlage Weißenburg zeigten beispielsweise eine Elimination von Benzotriazol von rd. 67% in der Ozonung (Mittelwert aus spezifischen Ozondosen von 0,5 bis 1,4 mgO₃/mgDOC). Unter Berücksichtigung der biologischen Behandlung mittels der Sandfiltration, welche alleinstehend mit rd. 8% Elimination keinen signifikanten Einfluss auf die Benzotriazolelimination hat, werden insgesamt rd. 70% des Benzotriazols eliminiert. Wird das vorozonierete Abwasser hingegen mit Aktivkohle nachbehandelt, können rd. 99% des Benzotriazols eliminiert werden. Im Rahmen der Versuche auf der KA Bülach-Furt konnte für eine spezifische Ozondosis von 0,21 bis 0,42 mgO₃/mgDOC eine Metoprolol-Elimination von nur rd. 18% (rd. 21% Ozon+Sandfilter) festgestellt werden. Metoprolol ist ein sehr gut adsorbierbarer Stoff, der selbst bei hohen Standzeiten immer noch sehr gut in einem GAK-Filter eliminiert werden kann (BAUR, et al., 2020). Die Eliminationsrate gegenüber Metoprolol stieg deshalb bei Nachbehandlung mit Aktivkohle auf insgesamt rd. 81% an. Maßgeblich für die Eliminationsrate ist die Ozondosis, die nicht weiter im Detail in der Tabelle beschrieben wird. Die unterschiedlich durchgesetzten Bettvolumen in dem nachgeschalteten BAK- bzw. dem alleinstehenden GAK-Filter wurden außerdem nicht berücksichtigt. Diese sind ebenfalls maßgeblich für die Eliminationsrate des Kombinationsverfahrens. Insgesamt bietet nachstehende Tabelle eine gute Veranschaulichung der Breitbandwirkung der Kombination aus Ozon und GAK-Filtration: Spurenstoffe, die schlechter mit Ozon eliminiert werden, werden in der Nachbehandlung entfernt. Umgekehrt können Spurenstoffe, die schlecht adsorbiert werden, in der Ozonung oxidiert werden.

Tabelle 4: Eliminationsrate gegenüber von Spurenstoffen – Einzelverfahren und Kombination*

	Benzo- triazol	Beza- fibrat	Carbama- zepin	Clatithro- mycin	Diclo- fenac	Meto- prolol	Sulfa- methoxazol
Weißenburg							
Ozonung	67,2	\	95,6	65,8	98,1	82,3	\
BAK (alleinstehend)	95,4	\	6,3	-9,3	18,6	84,7	\
Sandfilter (alleinstehend)	7,9	\	0,0	-5,1	4,3	2,8	\
Kombination (Ozonung+BAK)	98,6	\	96,2	64,2	98,5	97,8	\
Ozonung + Sandfilter	70,0	\	95,6	64,8	98,3	83,7	\
Detmold							
Ozonung	25,5	35,0	88,9	46,7	93,9	41,1	56,7
nachgeschaltete BAK 1	97,0	74,4	70,0	75,0	81,8	95,2	76,9
nachgeschaltete BAK 2	83,6	71,8	60,0	73,9	63,7	94,3	47,4
Kombination 1	97,8	83,3	96,7	86,7	98,9	97,2	90,0
Kombination 2	87,8	81,7	95,6	86,1	97,8	96,7	77,2
GAK (alleinstehend)	63,3	82,8	80,0	67,8	66,7	86,7	6,7
Bülach-Furt							
Ozonung	18,2	\	45,5	27,3	51,8	18,4	\
nachgeschaltete BAK	65,5	\	47,3	72,7	87,3	78,2	\
nachgeschalteter Sandfilter	54,0	\	-2,0	14,0	24,0	3,0	\
Kombination (Ozonung+BAK)	71,7	\	71,7	80,2	93,9	82,2	\
Ozonung + Sandfilter	62,3	\	44,3	37,4	63,3	20,8	\
GAK (alleinstehend)	76,4	\	61,8	71,8	80,9	80,9	\
Neugut							
Ozonung	74,0	75,0	98,0	95,0	99,9	\	97,0
nachgeschaltete BAK	85,6	48,2	85,9	\	81,1	82,5	29,7
Sandfilter	-10,0	\	\	\	2,1	-3,0	-3,4
Kombination (Ozonung+BAK)	96,3	87,0	99,7	\	99,9	\	97,9
Ozonung + Sandfilter	71,4	\	\	\	99,02	\	96,89
GAK (alleinstehend)	94,7	\	\	\	54,4	90,2	\

	<40%
	40 % bis <80%
	>= 80%

*Tabelle erstellt mit Informationen aus den jeweiligen Projektberichten: (AUSTERMANN-HAUN, et al., 2017); (BÖHLER, et al., 2017); (BÖHLER, et al., 2020); (RÖDEL, et al., 2019)

Zum Zeitpunkt der Berichtserstellung wurde das BAK-Verfahren erst in einigen wenigen Anlagen großtechnisch implementiert beziehungsweise untersucht. In Deutschland verfügen die Kläranlagen in Weißenburg in Bayern, Eriskirch über eine großtechnische BAK-Anlage und in Berlin-Schönerlinde (Askuris-Projekt) über eine halbtechnische Kombination aus Ozonung und Aktivkohlefiltration. In der Schweiz wurden BAK-Pilotanlagen auf der ARA Glarnerland, der ARA Neugut in Dübendorf (ReTreat Projekt) und der ARA Furt in Bülach eingerichtet und auf der AV Altenrhein wurde das BAK-Verfahren 2019 in großtechnischem Maßstab in den regulären Behandlungsbetrieb implementiert. Aufgrund ihrer Wirkung als Multibarriere und ihrer betriebswirtschaftlichen Vorteile werden BAK-Anlagen jedoch immer häufiger, vor allem bei großen Kläranlagen (GK 4 und GK 5), geplant und großtechnisch gebaut (z.B. Kläranlage Mainz, KA Blesbrück (LUX), KA Beggen (LUX)).

In **Tabelle 5** ist eine Auswahl großtechnischer Anlagen mit ihren jeweiligen technischen Daten bezüglich der Ozonung und der Filtrationsstufe dargestellt. Die Angaben zur verwendeten, spezifischen Ozondosis beziehen sich auf diejenige Ozondosis, die im Dauerbetrieb eingesetzt und später bei der Auswertung der Ergebnisse bezüglich der Eliminationsrate berücksichtigt wurde. Die Angabe zu Variationen der spezifischen Ozondosis bezieht sich nur auf Variationen der Ozondosis im Dauerbetrieb. Variierende Ozondosen in den Stufenversuchen, welche in der Regel zu Beginn der Laufzeit in den meisten Anlagen durchgeführt werden, um die optimale Ozondosis zu bestimmen, wurden nicht berücksichtigt, da diese später nicht in die Auswertung der Eliminationen miteinbezogen wurden. Bei den angegebenen Werten zur Kontaktzeit in der Ozonung und Filtration und den Werten für den DOC-Gehalt sowie der spezifischen Ozondosis handelt es sich zudem um Mittelwerte. Grund dafür ist, dass sich diese Werte je nach Wetterlage, wie beispielsweise Trocken- und Regenwetter, und Abweichungen in der Abwasserbeschaffenheit (DOC-Gehalt, Nitritgehalt) unterscheiden können. Daher wurden die mittleren Werte ausgewählt, die über den größten Teil der Laufzeit unter normalen Bedingungen vorhanden waren. Bei sehr starken Regenereignissen konnten die Aufenthaltszeiten durch den deutlich vergrößerten Zufluss signifikant kürzer und umgekehrt bei starkem Trockenwetter deutlich länger ausfallen. Traten solche extremen Ereignisse auf, welche nur selten vorkommen, wurden diese in der Regel nicht bei der Bestimmung der Durchschnittswerte berücksichtigt.

Tabelle 5: Gegenüberstellung von BAK-Anlagen zur weitergehenden Abwasserreinigung (Auswahl)*

	KA Weißenburg	KA Emmerich	KA Bülach-Furt	KA Neugut	KA Altenrhein
Inbetriebnahme	13.10.2017	k.A	29.06.2016	2014	05.09.2019
Projektende	Ende 2018	k.A	18.12.2018	2015	\
Betriebszeit [d]	247	k.A	k.A	k.A	\
EW	35.000	142.200	44.500	105.000	120.000
Ozonung					
Reaktortyp	Kessel	k.A	Kessel	k.A	Kessel
Anzahl Reaktorbehälter	1	k.A	2	1	2
Anzahl Kompartimente	3	k.A	\	6	je 3
Betriebsweise	seriell (Kaskade)	k.A	seriell (Kaskade)	seriell (Kaskade)	\
Reaktorvolumen [m ³]	144	k.A	48 (2x24)	530	je 420
ein-/zweistufig	einstrahlig	k.A	einstrahlig	einstrahlig	zweistufig
Einsatzgas	atmos. Sauerstoff	atmos. Sauerstoff	atmos. Sauerstoff	atmos. Sauerstoff	atmos. Sauerstoff
Eintragungssystem	Injektor	Diffusor	Diffusor	Diffusor	Keramik-Diffusor
Bemessungswassermenge [m ³ /h]	430	800	540	k.A	je 1692 (470l/s)
HRT [min]	20	25	24	k.A	k.A
DOC- Gehalt [mg/l]	20	10,24	5,5	5	k.A
Ozondosierung	Q-proportional	k.A	SAK-gesteuert	k.A	k.A
Ozongehalt [mg/l]	10	7	1,1	2,5 (2-3)	k.A
Zspez [mgO ₃ /mgDOC]	0,6-0,8	0,62	0,17	0,55	0,28
Variation des Zspez	Ja	k.A	Ja (0,15-0,21)	Nein	k.A
GAK-Filtration					
Sorte	Aquasorb 2000	k.A	Aquasorb 5010	CYCLECARB 401	k.A
Ausgangsmaterial	Steinkohle	k.A	Braunkohle	Steinkohle	k.A
	Frischkohle	k.A	Frischkohle	Reaktivat	k.A
Körnung [mesh]	8x30	k.A	8x30	8 x 40	k.A

Bauart	offener Rechteckfilter	offener Rechteckfilter	offener Rechteckfilter	Druckfilter	offener Rechteckfilter
Betriebsweise GAK	Aufwärts	Abstrom	Abstrom	Abstrom	k.A
	kontinuierlich	k.A	diskontinuierlich	diskontinuierlich	k.A
	einstufig, parallel	k.A	\	\	zweistraßig, parallel
Anzahl Filterzellen	4	k.A	1	1	8 (2 x 4)
Volumen [m³]	k.A	k.A	k.A	0,077	k.A
Filterfläche [m²]	je 27	160	22,5	k.A	je 47
Höhe Filterbett [m]	2	2,5	1,5	k.A	k.A
Höhe Stützkies [m]	\	k.A	k.A	k.A	k.A
Überstauhöhe [m]	k.A	k.A	k.A	k.A	k.A
Zufluss [m³/h]	215	k.A	k.A	0,3	288
Filtergeschwindigkeit [m/h]	8	5 bis 20	3,3	2,7	k.A
EBCT [min]	15	30	27,4	14,5	20
Vorbeladung	nein	nein	36.000	nein	\
Bettvolumina	19.500	k.A	86.000	28.000	k.A
Rückspülung					
Steuerung	zeitgesteuert	k.A	druckabhängig	zeitgesteuert	k.A
Häufigkeit	alle 30 min	k.A	~5-6 x pro Woche	k.A	k.A
Art und Weise	automatisch	k.A	automatisch	k.A	k.A
Medium	Wasser	k.A	Wasser	Wasser	k.A
gesamte Dauer [min]	15	k.A	20	k.A	k.A
Spülvolumen [m³/h]	1,2-2	k.A	k.A	k.A	k.A
Geschwindigkeit [m/h]	k.A	k.A	k.A	k.A	k.A

*Tabelle erstellt mit Informationen aus den jeweiligen Projektberichten: (BÖHLER, et al., 2017); (BÖHLER, et al., 2020); (RÖDEL, et al., 2019); (Referenzblatt ARA Altenrhein); (BIEBERSDORF, et al., 2014)

3 TECHNISCHE AUSFÜHRUNG UND BETRIEB DER PILOTANLAGE

Für die großtechnische Umsetzung der in diesem Forschungsvorhaben untersuchten Verfahren zur Spurenstoffelimination wurde die vorhandene Pilotanlage des Klärwerk Köln-Rodenkirchen herangezogen (Bild 5).



Bild 5: Pilotanlage im Klärwerk Köln-Rodenkirchen (links: Seitenansicht, rechts: schräge Draufsicht)

3.1 Umbau für das Kombinationsverfahren

Ausgangssituation (2020):

Das Klärwerk Köln-Rodenkirchen verfügt über eine Pilotanlage (Bereich Filteranlage) zur Spurenstoffelimination im Ablaufabwasser. Bild 6 zeigt das Verfahrensschema der Pilotanlage im Ausgangszustand (Stand 2020):

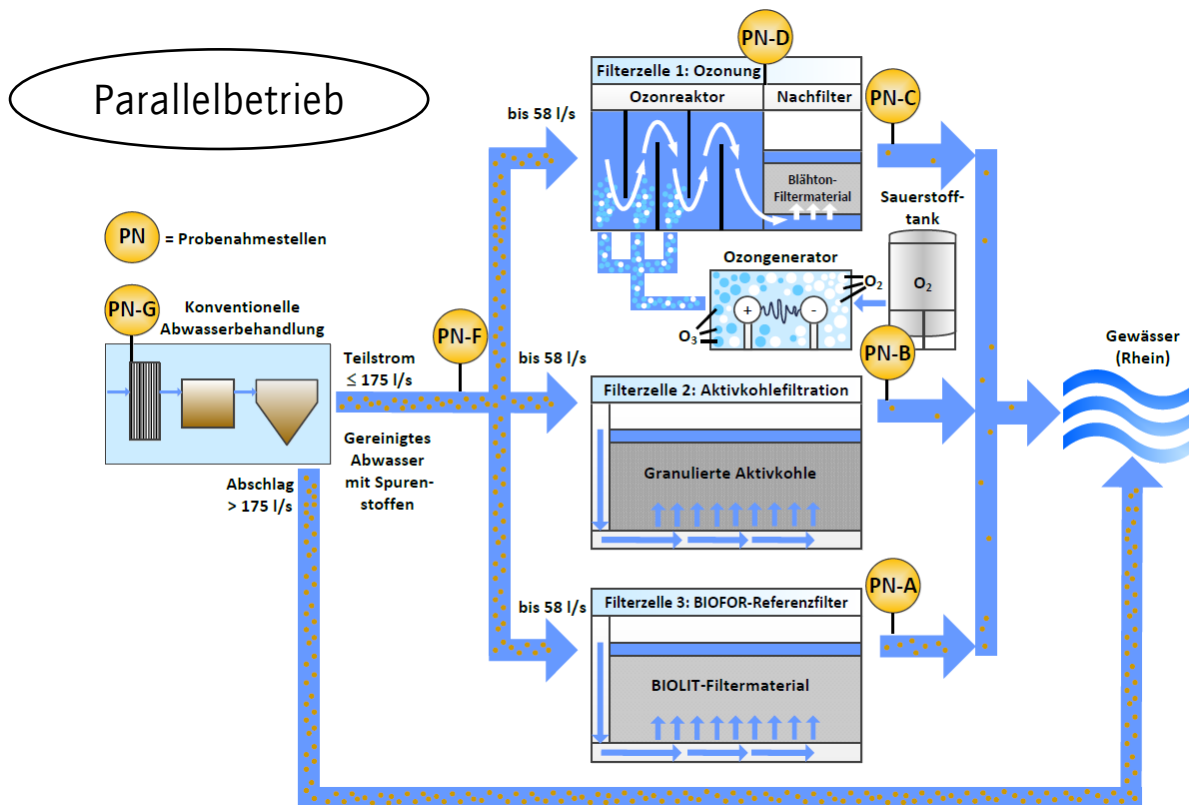


Bild 6: Verfahrensschema der Pilotanlage im Klärwerk Köln-Rodenkirchen VOR dem Umbau

Die Pilotanlage wurde mit 175 l/s auf Teilstrombehandlung ausgelegt zur Erfassung des Trockenwettermaximums. Der Anteil > 175 l/s im Regenwetterfall wird über einen Bypass abgeschlagen und nicht behandelt. Es wurde ein 3-straßiger Parallelbetrieb geschaffen, um die Wirksamkeit von drei unterschiedlichen Verfahrensstraßen vergleichen zu können. Die Filterzelle 1 ist mit einem Ozonreaktor und einer biologischen Nachbehandlung ausgestattet, während Filterzelle 2 mit granulierter Aktivkohle gefahren wird. Die Filterzelle 3 dient mit dem vorhandenen Biolit-Material als Referenzzelle. Auf diese Weise wurde die Pilotanlage im Rahmen der Untersuchungen des Vorprojekts „AdOx Köln“ genutzt.

Zustand nach Umbau (2021):

Vor Beginn der Machbarkeitsstudie „RedOxA“ wurde die vorhandene Pilotanlage dahingehend umgebaut, dass eine Anlagenkonfiguration von 3 parallelen auf 2 miteinander kombinierte Verfahrensstraßen realisiert wurde.

Bild 7 zeigt das Verfahrensschema der Pilotanlage im umgebauten Zustand (Stand 2021):

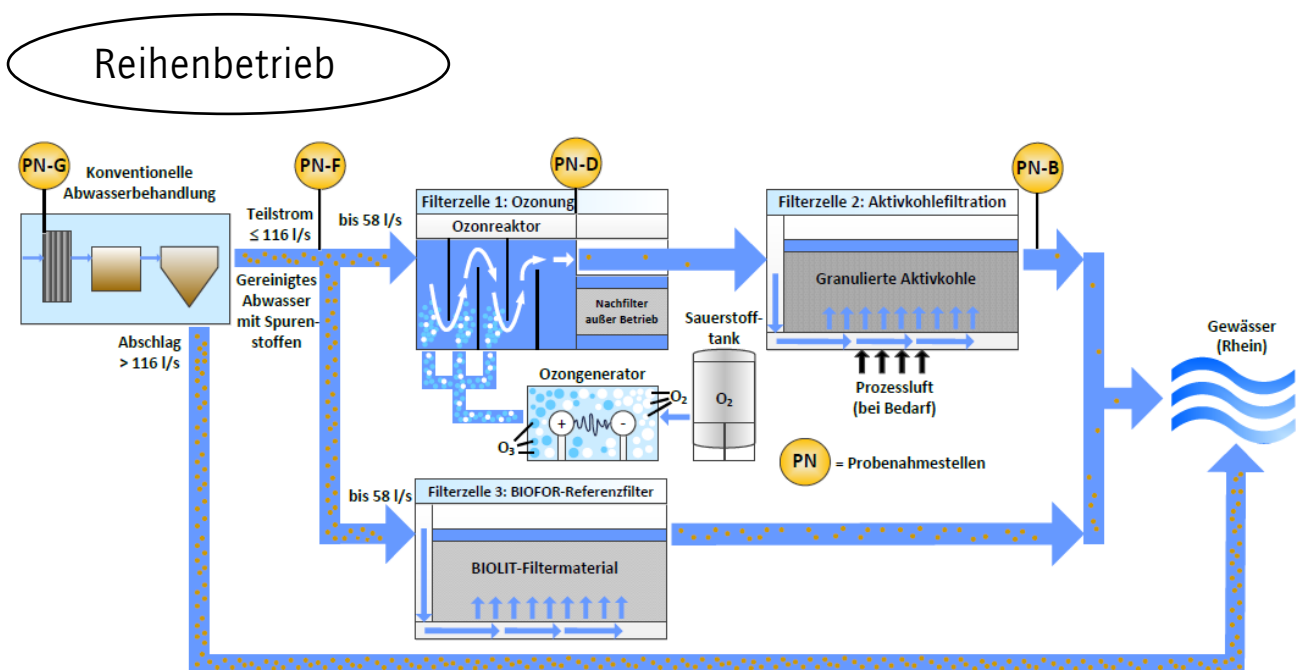


Bild 7: Verfahrensschema der Pilotanlage im Klärwerk Köln-Rodenkirchen NACH dem Umbau

Im Zuge des Umbaus wurde das Becken zur biologischen Nachbehandlung der Ozonung außer Betrieb genommen und eine Rohrleitung vom Ablauf des Ozonreaktors (Filterzelle 1) in den Filterboden des Aktivkohlefilters (Filterzelle 2) gelegt. Auf diese Weise soll das ozonbehandelte Ablaufabwasser einer nachgeschalteten Aktivkohleadsorption zugeführt werden. Die Pilotanlage wird dabei auf eine Teilstrombehandlung von 116 l/s (bzw. $2/3$ der Teilstrommenge) ausgelegt. Dabei entfallen 58 l/s auf die kombinierte Verfahrensschiene von Filterzelle 1 (Ozonung) und Filterzelle 2 (Aktivkohleadsorption). Die Filterzelle 3 (Referenzfilter) wird ebenfalls mit 58 l/s beschickt. Der Referenzfilter dient dabei jedoch nicht der Reduzierung von Spurenstoffen, sondern lediglich der hydraulischen Entlastung der Pilotanlage. Er wird insofern nicht auf Spurenstoffe beprobt. Die Wirkung des originären BIOFOR-Systems ohne Aktivkohle und ohne Ozon wurde bereits im Projekt „AdOx Köln“ untersucht. Der Abwasseranteil > 116 l/s wird über einen Bypass abgeschlagen und nicht behandelt. Darüber hinaus wurde eine Entlüftungsleitung an die Verbindungsleitung zwischen Ozonreaktor und Aktivkohlefilter errichtet, um den Eintrag von aufwirbelnden Luftlinsen in die Aktivkohleschichtung zu verhindern. Außerdem wurde mittels eines neuen Gebläses die Möglichkeit geschaffen, Prozessluft im Aktivkohlefilter einzubringen.

Im Zuge der (Wieder-)Inbetriebnahme der Ozonung wurde die Betondecke des Ozonreaktors (Filterzelle 1) abgehoben und der Bodengrund mit folgendem Ergebnis inspiziert:

- Es wurden keine auffälligen Ablagerungen festgestellt.
- Eine Reinigung des Bodenbereichs war nicht erforderlich.

Darüber hinaus wurde die Eintragungseffizienz der Diffusoren qualitativ über einen Blasenbildtest überprüft. Dazu wurden die Diffusoren mit Druckluft beaufschlagt und bei ca. kniehohem Wasserstand das Blasenbild optisch in Augenschein genommen mit folgendem Ergebnis:

- Blasentest der Diffusoren positiv, optisch gleichwertig für das hauptsächlich genutzte, erste Kompartiment und für die beiden kaum genutzten Kompartimente zwei und drei.
- Eine Reinigung war nicht erforderlich.
- Dies hat sich in der Auswertung der Eintragungseffizienz bestätigt.

Dabei wurde betriebsseitig der Bedarf geäußert, die Eintragungseffizienz in der Leittechnik zu visualisieren, eher als die Offgasmessung. Der Klärwerksbetrieb empfiehlt diese Anpassung auch für andere Anlagenbetreiber.

Des Weiteren wurde der Aktivkohlefilter (Filterzelle 2) auf Aktivkohleverlust überprüft mit folgendem Ergebnis:

- Der Füllstand der Aktivkohle betrug am 21.02.2021 insgesamt 1,99 m. Damit ergibt sich nach Abzug einer Füllhöhe von 50 cm für die Stüttschicht eine Füllhöhe von insgesamt 1,49 m für die Filterschicht.
- Es wurde kein relevanter Verlust an granulierter Aktivkohle festgestellt.
- Die Inspektion des Düsenbodens auf Ablagerungen war ebenfalls unauffällig.

3.2 Betriebsüberwachung und -regelung

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

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

Die Regelung der nach der Gasmenge stellt die bevorzugte Strategie dar, weil hierbei der Verbrauch an Sauerstoff linear zur Ozonfracht ist, und damit geringer als bei einer Regelung der Ozonkonzentration im Produktgas. Nur wenn der Regelbereich für die Gasmenge unterschritten wird, weicht dies SPS des Ozonerzeugers auf die Regelung der Ozonkonzentration aus.

Die Ozonproduktion des Generators wird über den Regelparameter „eta-SAK₂₅₄kor_r“ (Wirkungsgrad der Absorbanzabnahme zwischen Zulauf und Ablauf der Ozonung) geregelt. In der PLT werden Signale für die trübungskorrigierte Online-Messungen des SAK₂₅₄ von Zulauf und Ablauf des Ozonreaktors über einen Ringspeicher mit einem Versatz von 20 Minuten (aufgrund der hydraulischen Aufenthaltszeit des Abwassers im Ozonreaktor) verarbeitet und mit der voreingestellten Sollwertvorgabe für den eta-SAK₂₅₄kor_r verglichen werden. Bei Abweichungen wird der Sollwert für die Ozondosierung nachgeregelt (**Bild 25**) und an die SPS des Ozonerzeugers durchgestellt. Die SPS des Ozonerzeugers ermittelt aus dem Sollwert für die Dosis und der anstehenden Wassermenge die zu produzierende Ozonfracht nach der jeweils anstehenden Regelstrategie. Zur Überwachung der Eintragungseffizienz wird die Ozonkonzentration im Abgas und im Ablauf des Ozonreaktors sowie der Mengen an Abgas bzw. Abwasser erfasst.

Für den Betrieb der Aktivkohlefiltration wird der Filtrationsdruck und die Trübung im Ablauf überwacht. Ergänzend werden im Zu- und Ablauf der Ozonung bzw. des GAK-Filters Redox und Sauerstoffgehalt erfasst.

3.3 Betriebsrelevante Erfahrungen aus dem Filterumbau

Zur Realisierung des Kombinationsverfahrens wurde die vorhandene Pilotanlage, wie in **Kapitel 3.1** beschrieben, umgerüstet. Dabei haben sich im Zuge des Umbaus sowie während der Inbetriebnahme diverse Herausforderungen und Besonderheiten für den Klärwerksbetrieb ergeben, die im Folgenden beschrieben werden.

Unbeabsichtigter Effekt: „GAK-Aufwirbelung“

Es wurde eine Verbindungsleitung zwischen der Ablaufkammer des Ozonreaktors und dem Filterboden des Aktivkohlefilters errichtet, um auf diese Weise das ozonbehandelte Abwasser der Aktivkohlefiltration zuzuführen. Bei der Inbetriebnahme zeigte sich, dass das in den Filterboden des GAK-Filters einströmende Abwasser im Eintrittsbereich zu einer erheblichen Aufwirbelung des Aktivkohlebettes im Einströmbeereich des Filters führte (**Bild 8**). Grund dafür, war der Mitriss von Luftlinsen im Ablaufabwasser des Ozonreaktors.



Bild 8: Wirbelbetteffekt im GAK-Filter durch Mitriss von Luftlinsen

Der Ozonreaktor verfügt innerhalb der Ablaufkammer über eine trichterförmige „Ablaufmulde“ (Ablaufrohrleitung), welche beim Abfluss des ozonbehandelten Abwassers kontinuierlich Luft mitreißt und auf diese Weise wie eine Wasserstrahlpumpe im nachgeschalteten GAK-Filter wirkt. Die Intensität der aufsteigenden Luftlinsen bewirkte eine Walzenströmung/Durchmischung in der vergleichsweise leichten Aktivkohleschichtung. Aufgrund dieses unerwünschten Effekts konnten Kurzschlussströmungen und eine verminderte Reinigungs-effektivität nicht ausgeschlossen werden. Um diesen Effekt zu kompensieren, wurde an der Verbindungsleitung zum GAK-Filter eine Entlüftungsleitung nachgerüstet. Diese gewährleistet das Ausgasen von mitgerissenen Luftlinsen im Abwasser vor dem Eintritt in den GAK-Filter. **Die StEB Köln empfehlen daher, den möglichen Luftmitriss bei Kombinationsverfahren zu berücksichtigen und entsprechende technische Vorrichtungen zu deren Minderung vorzusehen, wie z.B einen großzügigen Querschnitt für die Ablaufkammer der Ozonung.**

Eintrag von Prozessluft

Für die Untersuchungen zur Aufbringung von Prozessluft auf den Aktivkohlefilter wurde das veraltete Bestandsgebläse durch ein kleineres Prozessluftgebläse (Drehkolbengebläse Delta Blower G5 von der Firma Aerzen) ersetzt. Der minimale Volumenstrom Gebläses beträgt ca. 49 Nm³/h. Bei der Inbetriebnahme wurde ersichtlich, dass auch bei Minimaleinstellung des Lufteintrages die leichte Aktivkohleschüttung in Schwebelage versetzt wurde. Um einen noch niedrigeren Zielwert von ca. 30 Nm³/h zu erreichen, musste der Lufteintrag zusätzlich gedrosselt werden. Damit wurde die Durchmischung der Aktivkohle verhindert. Es fiel jedoch auf, dass die vorhandenen Prozessluftdüsen grobperlige Luftblasen erzeugten. Der Sauerstoffgehalt im Aktivkohlefilter erhöhte sich daher nicht so stark, wie beim Eintrag des sauerstoffgesättigten Ablaufabwassers der Ozonung.

Die StEB Köln empfehlen daher, beim Einsatz von Prozessluft im BAK-Filter zum Einen ein entsprechend klein dimensioniertes Gebläse zu verwenden und zum Anderen auf Prozessluftdüsen zu achten, die feinerlige Luftblasen in den Filter dispergieren.

Unbeabsichtigter Effekt: „Abwasser-Geysir“

Bei der nachgerüsteten Entlüftungsleitung vor dem Eintrittspunkt des ozonbehandelten Abwassers in den GAK-Filter, ergaben sich Betriebszustände, die einen schwallhaften Ausstoß von Abwasser („Abwasser-Geysir“, Bild 9) aus der Entlüftungsleitung hervorbrachten. Der Ausstoß erfolgte temporär und unregelmäßig beim Austrag der Luftlinsen im Zulaufabwasser zum GAK-Filter. Die Entlüftungsleitung hätte hier über den hydraulischen Höchstwasserspiegel hinaus noch verlängert werden müssen. Der Einfachheit halber hat der Klärwerksbetrieb im Nachgang die Oberkante der Entlüftungsleitung mit einem Schlauch ausgestattet, um den unregelmäßigen Abwasserschwall in den für die Versuche nicht genutzten Referenzfilter abzuleiten.



Bild 9: Abwasser-Geysir aus Entlüftungsleitung

Messtopf für Onlinesonden

Beim Einsatz mehrerer verschiedener Online-Sonden empfiehlt es sich, einen Messtopf (Bild 10) vorzusehen, der mit dem zu untersuchenden Abwasser beschickt wird. Innerhalb dieses Messtopfes werden die verschiedenen Onlinesonden angeordnet, welche dann alle das gleiche Probevolumen analysieren. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass es zu keinem Messversatz zwischen unterschiedlichen Probevolumina kommt.



Bild 10: Messtopf für Online-Sonden

4 MATERIAL UND METHODEN

4.1 Probenahme und Analytik

Die nachstehende **Tabelle 6** zeigt eine Übersicht der Probenahmen und Analytik, die im Rahmen von „RedOxA“ durchgeführt wurden. Neben der regulären Probenahme, die als 24h-Mischprobe (24h-MP) ausgeführt wurde, wurde zudem ein Stufenversuch mit unterschiedlichen Ozondosen durchgeführt. Hierbei wurde der Einfluss unterschiedlicher Ozondosen auf die Elimination von Spurenstoffen und die Bildung des Transformationsproduktes Bromat untersucht. Dazu wurden 2h-MP entnommen. Mit dem Stufenversuch wurde außerdem überprüft wie schnell die Spurenstoffelimination auf Änderungen des vorgegebenen Soll-Wertes der Regelung reagiert. Eine detaillierte Beschreibung des Versuches findet sich in **Kapitel 4.2.4**. Die zugehörige Probenanzahl ist in der nachstehenden **Tabelle 6** in Klammern gesetzt.

Im Rahmen der Untersuchungen wurde außerdem neben dem BAK-Verfahren zudem der Einfluss des Prozesslufteintrages auf die Adsorptionsrate der Aktivkohle untersucht. (REUNGOAT, et al., 2012) vermuten, dass auch im Ablauf einer Ozonung eine zu geringe Gelöstsauerstoffkonzentration im GAK-Filter zu einer schlechteren Elimination von Spurenstoffen führt.

Tabelle 6: Übersicht der Probenahme und Analytik

Probenahmestellen	PN-G	PN-F	PN-D	PN-B		
Bezeichnung	Zulauf Kläranlage	Zulauf Filteranlage	Ablauf Ozonung	Ablauf BAK	Probenzahl gesamt	Zuständigkeit
Probenahmeart	24h-MP	24h-MP	24h-MP	24h-MP		
(1) Probenanzahl zur Standardanalytik						
pH	10	29 (10)	22 (10)	29	110	StEB-TA
Leitfähigkeit	10	29 (10)	22 (10)	29	110	StEB-TA
Trübung	0	29 (10)	22 (10)	29 (24)	100	StEB-TA
Abfiltrierbare Stoffe	7	29	22	29	87	StEB-TA
DOC-Fraktionen (LC-OCD)	---	10	7	10	27	Externes Labor
Redox Potential	10	27 (10)	22 (10)	27	106	StEB-TA
SAK254ges	9	29 (10)	22 (10)	29	109	StEB-TA
SAK366ges	9	28 (10)	22 (10)	28	109	StEB-TA
SAK550ges	9	28 (10)	22 (10)	28	109	StEB-TA
CSBhom	9	29 (10)	22 (10)	29	109	StEB-TA
CSBfilt	9	29 (10)	22 (10)	29	109	StEB-TA
Pges	9	29 (10)	22 (10)	29	109	StEB-TA
Nges	9	28 (10)	22 (10)	28	107	StEB-TA
(2) Probenanzahl zur Spurenstoffanalytik						
Carbamazepin	10	29 (10)	22 (10)	29	110	Labor ISA
Clarithromycin	10	29 (10)	22 (10)	29	110	Labor ISA
Ciprofloxacin	10	29	22	29	90	Labor ISA
Diclofenac	10	29 (10)	22 (10)	29	110	Labor ISA
Ibuprofen	10	29	22	29	90	Labor ISA
Metoprolol	10	29 (10)	22 (10)	29	110	Labor ISA
Sulfamethoxazol	10	29 (10)	22 (10)	29	110	Labor ISA
Candesartan	10	29 (10)	22 (10)	29	110	Labor ISA
Losartan	9	29	22	29	89	Labor ISA
Valsartan	10	28	22	29	89	Labor ISA

N-Guanylharnstoff	4	5	5	5	19	Labor ISA
1H-Benzotriazol	10	29 (10)	22 (10)	29	110	Labor ISA
Methylbenzotriazol	10	29	22	29	90	Labor ISA
Östrogene Aktivität / Estradiol	---	8	8	---	16	Externes Labor
Galaxolid	10	29	22	29	90	Labor ISA
Bromid / Nitrit	---	25 (24)	22 (24)	22	117	Labor ISA
Bromat	---	22 (24)	22 (24)	22	114	Labor ISA
Hydrogencarbonat	---	25	--	---	25	Labor ISA
(3) Weitere Analysen						
Aktivkohleschlupf (2h-MP)	---	---	---	(24)	24	Labor ISA

4.1.1 Bestimmung von Standardparametern

Homogenisierung und Probenteilung:

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

Bestimmung DOC, TN_b:

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

Bestimmung CSB_{gesamt}, CSB_{filtriert}:

Der chemische Sauerstoffbedarf CSB wurde gemäß DIN 38409 – Teil 41 analysiert. Der CSB_{filtriert} wurde 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, inolab720“ ermittelt. Die Leitfähigkeit wurde gemäß DIN EN 27888 bestimmt, wobei das Leitfähigkeitsmessgerät „WTW, inolab720“ zum Einsatz kam. Die Trübung wurde nach DIN EN ISO 7027-1: 2016 über ein tragbares Trübungsmessgerät „Turb 355 IR/T“ (Streulichtmessung) der Firma WTW bestimmt.

Bestimmung der Abfiltrierbaren Stoffe (AFS):

Die Abfiltrierbaren Stoffe (AFS) wurden nach DIN 38402 – Teil 2 analysiert.

Bestimmung von SAK_{254ges}, SAK_{366ges}, SAK₅₅₀:

Der Spektrale Adsorptionskoeffizient (SAK) wurde mit einem Photometer „UV 1800“ der Firma Shimadzu aus der unfiltrierten Probe analysiert. Eine Trübungskorrektur wurde nicht vorgenommen. Nach DIN 38404-Teil 3 stellt dies einen „Schwächungskoeffizienten“ dar. Im Projekt RedOxA wurde dieser analog zum CSB als „gesamter SAK“ bezeichnet.

Zur Kompensation von Trübungen durch ungelöste Stoffe wurde gleichzeitig der Schwächungskoeffizient bei 550 nm gemessen. Im Projekt RedOxA wurde die Korrektur durch Abzug des SAK_{550} für die Trübung mit dem Index „korr“ ausgewiesen, z.B. als $SAK_{254,korr}$.

Bestimmung von Gesamt-Phosphor (Ganimede):

Die Bestimmung des Parameters Pges erfolgte analog der DIN EN 1189 mittels Ganimede von Hach-Lange.

Bestimmung von Hydrogencarbonat:

DEV D8 (1971) Die Berechnung des gelösten Kohlendioxids (der freien Kohlensäure), des Carbonat- und Hydrogencarbonat-Ions

Die für die Berechnung von Hydrogencarbonat notwendigen Bestimmungen sind:

- pH-Wert: DIN EN ISO 10523 (2012-04) Bestimmung des pH-Werts
- Leitfähigkeit: DIN EN 27888 (1993-11) Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit
- Säure- und Basekapazität: DIN 38409-7 (2005-12) Bestimmung der Säure- und Basekapazität

Bestimmung von Nitrit / Bromid:

DIN EN 10304-1 (2009-07) Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie.

Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat

Einen Gesamtüberblick zu den angewandten Methoden der Standardanalytik liefert **Tabelle 7:**

Tabelle 7: Analytische Methoden zur Bestimmung von Standardparametern

Nr.	Prüfparameter	Einheit	Prüfverfahren	Geräte, Hersteller
1	pH-Wert	-	DIN EN ISO 10523	Mehrparameter-Messgerät WTW, inolab720
2	Leitfähigkeit (Lf)	mS/cm	DIN EN 27888	Mehrparameter Messgerät WTW, inolab720
3	Trübung	FAU	DIN EN ISO 7027-1	Turb 355 IR/T WTW (Streulichtmessung)
4	Nitrat-Stickstoff	mg/l	DIN EN ISO 10304-2	Ionenchromatograph 761 Compact Metrohm
5	Ammonium-Stickstoff	mg/l	DIN 38406 – Teil 5-1	Photometer Lambda 2 Perkin Elmer
6	Nitrit-Stickstoff	mg/l	DIN EN ISO 10304-2	Ionenchromatograph 761 Compact Metrohm
7	Anorganischer Stickstoff	mg/l	DEV H12	Berechnung des Gesamtstickstoffs
8	Stickstoff _{gesamt} (TN _b)	mg/l	DIN EN 12260	TOC-Vcph mit TMM-1 Shimadzu
9	Phosphor _{gesamt}	mg/l	analog DIN EN 1189	Ganimede Hach-Lange
10	Abfiltrierbare Stoffe (AFS)	mg/l	DIN 38409 – Teil 2	Nutsche, Saugflasche, Wasserstrahlpumpe, Trockenschrank, Exsikkator, Analysenwaage
11	DOC	mg/l	DIN EN 1484	TOC-Vcph Shimadzu
12	CSB _{gesamt}	mg/l	DIN38409 – Teil 41	Basic Titrino 794, CSB-Probenwechsler 814, Metrohm
13	CSB _{filtriert}	mg/l	DIN38409 – Teil 41	Basic Titrino 794, CSB-Probenwechsler 814, Metrohm
14	SAK ₂₅₄	l/m	DIN 38404-Teil 3	Photometer UV-1800 Shimadzu

15	SAK ₃₆₆	1/m	DIN 38404-Teil 3	Photometer UV-1800 Shimadzu
16	SAK ₅₅₀	1/m	DIN 38404-Teil 3	Photometer UV-1800 Shimadzu
17	Hydrogencarbonat		DEV D8 (1971)	pH-Wert/Leitfähigkeit: HACH Lange sensION+ 374 Säure-/Basekapazität: Titrator Metrohm Dosimat 776
18	Nitrit/Bromid		DIN EN 10304-Teil 1	Metrohm 930 Compact IC Flex

4.1.2 Bestimmung von Bromat

Die Bestimmung von Bromat erfolgte im Umweltanalytischen Laboratorium des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft anhand folgender zwei Methoden. Nachfolgend wird im Detail darauf eingegangen, weshalb beide Methoden angewendet wurden.

Bromat (Leitfähigkeitsdetektion): (DIN EN ISO 15061, 2001) Bestimmung von gelöstem Bromat - Verfahren mittels Ionenchromatographie

Bromat (PCR): (DIN EN ISO 11206, 2013) Bestimmung von gelöstem Bromat – Verfahren mittels Ionenchromatographie (IC) und Nachsäulenreaktion (PCR)

Zur Analyse von Bromat in wässrigen Medien wurde 2001 die Internationale Norm ISO 15061 entwickelt und ohne Änderungen als europäische Norm übernommen. Die Norm ist Bestandteil der Reihe „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung- Anionen (Gruppe D)“ und beschreibt die Bestimmung von gelöstem Bromat mittels Ionenchromatographie (DIN EN ISO 15061, 2001). Die stationäre Phase der IC besteht dabei aus einer Trennsäule mit Ionentauscharz. Der Ionenaustauscher ist zur Bestimmung der Konzentration von Anionen wie Sulfat, Chlorid oder Bromat als Anionentauscher umgesetzt. Die mobile Phase besteht aus einem Eluenten. Nach (DIN EN ISO 15061, 2001) werden hierfür üblicherweise wässrige Lösungen von Salzen schwacher monodibasischer Säuren verwendet.

Das Einfüllen der Probe erfolgt über atmosphärischen Druck in eine Probeschleife. Von dort wird die Probe durch die mobile Phase zur Trennsäule transportiert. Typische Proben-Injektionsvolumina liegen zwischen 10 und 100 µL (WEIß, 2001) Die in der Probe vorhandenen Anionen werden im Anionenaustauscher der stationären Phase gebunden und schließlich durch das Eluent ausgespült. Der Retentionszeitraum ist dabei für jedes Anion unterschiedlich und abhängig von der Art der Trennsäule und dem Eluentfluss. Zusätzlich können auch nicht-ionische Wechselwirkungen, wie die Adsorption, den Retentionszeitraum beeinflussen (WEIß, 2001). Die abschließende Detektion erfolgt durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Die Genauigkeit der Messung kann durch die vorherige Entfernung von anwesenden Metallen über einen Kationenaustauscher verbessert werden. In (DIN EN ISO 15061, 2001) ist zudem eine Probenvorbehandlung und die Überprüfung der Ergebnisse anhand UV-Detektion ($\lambda = 190 \text{ nm bis } 205 \text{ nm}$) vorgeschlagen. Die Nachweisgrenze dieses Verfahrens liegt bei 1 µg/L (DIN EN ISO 15061, 2001), wobei besonders Störungen durch Chlorid-Ionen oder Sulfate die Ergebnisse beeinflussen können.

Da es mit dem Verfahren der IC mit LF- und UV- Detektion zu Störungen in der Analyse des Bromats kam, wurde 2011 die ISO 11206:2011 von der Internationalen Organisation für Normung erarbeitet. Sie wurde 2013 in

Deutschland als (DIN EN ISO 11206, 2013). Die Norm beschreibt die Bestimmung von gelöstem Bromat mittels Ionenchromatographie (IC) und Nachsäulenreaktion (PCR) (**Bild 11**). Zusätzlich zu der Ionenaustauschchromatographie nach (DIN EN ISO 15061, 2001) wird hier mit einem Reagenz gearbeitet, welches mit Bromat zu Triiodid reagiert, welches anschließend mittels UV-Detektion ($\lambda = 190 \text{ nm bis } 400 \text{ nm}$) nachgewiesen werden kann. Als PCR-Reagenz wird eine Lösung aus Kaliumiodid verwendet. Die Methodik zeichnet sich durch eine schnelle Analytik, eine hohe Genauigkeit und niedrige Nachweisgrenzen ($0,5\mu\text{g/L}$) aus (DIN EN ISO 11206, 2013).

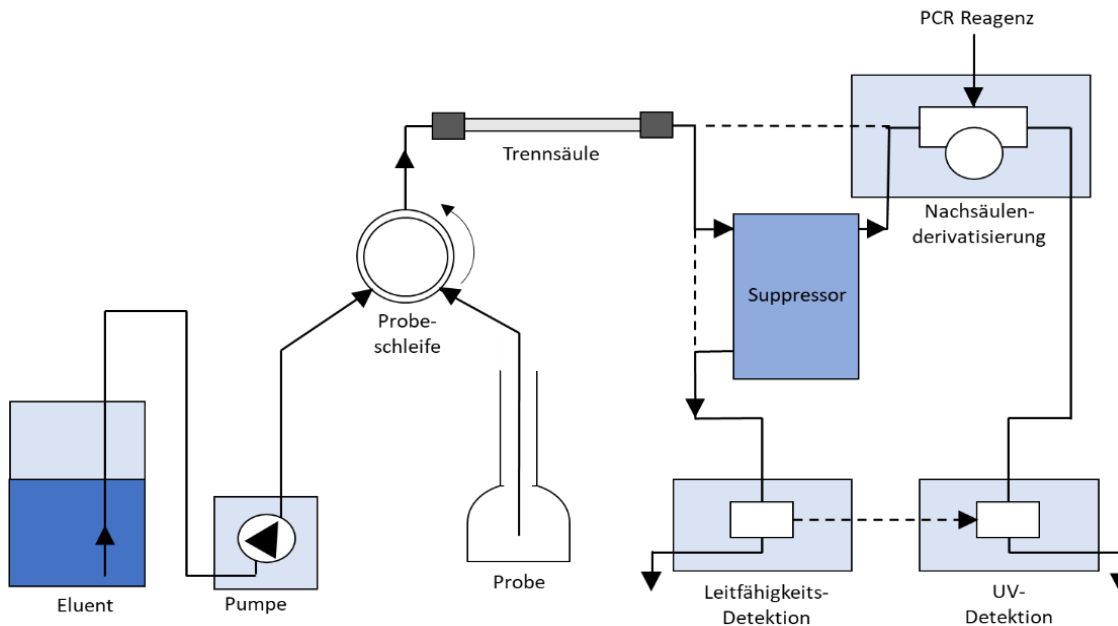


Bild 11: Schema IC (und Nachsäulenderivatisierung); Darstellung verändert nach (DIN EN ISO 11206, 2013), (EITH, et al., 2007)

4.1.3 Bestimmung der DOC-Fraktionierung

Liquid Chromatography – Organic Carbon Detection (LC-OCD) ist ein Analyseverfahren, das der Identifikation und der Gliederung von organischen Substanzen in Gewässern oder technischen Wässern dient. Es wird angewandt, um die einzelnen Fraktionen des DOC zu ermitteln und so Rückschlüsse auf die Eliminationsrate der 4. Reinigungsstufe zu schließen. Durch das LC-OCD Verfahren ergibt sich eine Möglichkeit, einen der Summenparameter, den DOC, über seine Eigenschaften (molekulare Größe und Hydrophobie) in einzelne kleinere Fraktionen zu unterteilen ((DRIOLI, et al., 2016); (BENSTÖM, 2016); (HUBER, et al., 2011)). Insgesamt können so die Fraktionen der Biopolymere, Huminstoffe, Building Blocks, Niedermolekulare Säuren, Niedermolekulare Neutralstoffe, Niedermolekulare Basen und die hydrophobe Fraktion unterschieden werden.

Neben der namensgebenden Chromatographiesäule LC (Liquid Chromatography (engl.): Flüssigkeitschromatographie) und dem OCD (Organic Carbon Detector (engl.): Organischer Kohlenstoff Detektor) sind in der Messapparatur eine SEC (Size Exclusion Column (engl.): Säule zur Größentrennung), ein UV-Detektor, sowie ein OND (Organic Nitrogen Detector (engl.): Organischer Stickstoff Detektor) verbaut, welche die in der Probe enthaltenen organischen Stoffzusammensetzungen in die sechs Fraktionen einteilen (HUBER, et al., 2011).

4.1.4 Bestimmung der östrogenen Aktivität

Untersuchungen im Rahmen des Vorgängerprojektes „AdOx Köln“ zeigten, dass die direkte Konzentrationsmessung der hormonell aktiven Substanzen anhand der Einzelstoffanalytik nicht zielführend ist. Da die Werte der östrogen wirkenden Einzelsubstanzen (E2-ac Estradiol-Acetat, EE2-17aEthinylestradiol, E3-Estriol, E2-17bEstradiol, E1-Estron) dauerhaft unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen, wurden die Messungen im Laufe des Forschungsprojektes eingestellt. Zum Nachweis der östrogenen Aktivität hat sich der ER-CALUX Test in vorherigen Forschungsprojekten bewährt.

Die Bestimmung des ER-CALUX erfolgte durch das Labor BioDetection Systems (NL). Für den hier beschriebenen ER α -Calux wird der menschliche Östrogen Rezeptor α (hER α) verwendet. Dieses wird mit einem Reporter Gen für das Enzym Luciferase kombiniert, was letztlich zur Kombination als ERE-Luc-Plasmid führt (STAPF, 2020). Zur Durchführung des Assays werden die Zellen zwei Tage vor der Induktion in 96-Well Platten ausgesät. Einen Tag später wird das Medium durch ein steroidfreies Medium ersetzt. Am Tag der Induktion wird das Medium erneut durch ein steroidfreies Medium mit der Probe ersetzt. Nach 24 Stunden Exposition der Zellen in der Probe wird dem Medium Luciferin zugesetzt (LEUSCH, 2008).

Bindet eine östrogen-aktive Substanz an den Östrogenrezeptor der Zelle führt dies zur Aktivierung des Enzyms Luciferase, welches daraufhin das hinzugefügte Luciferin oxidiert und das Leuchten der Probe hervorruft (STAPF, 2020). Die Aktivität des Enzyms Luciferase wird anhand eines Lumineszenz-Plattenlesegeräts gemessen. Die östrogene Aktivität wird relativ zu einer Östradiol-Standardkurve als EEQ ausgedrückt (LEUSCH, 2008). Zur genaueren Beschreibung des Vorgehens kann (ISO 19040-3, 2018) hinzugezogen werden.

4.1.5 Bestimmung von Spurenstoffen

Die Auswahl der zu bestimmenden Spurenstoffe erfolgte auf Grundlage der Ergebnisse der Projektphasen 1 und 2 des Vorgängerprojektes „AdOx Köln“ und auf Grundlage der derzeitigen Empfehlungen der Kompetenzzentren Spurenstoffe NRW und BW und beinhaltet eine Liste mit insgesamt 14 Stoffen. Die einzelnen Stoffe sowie deren jeweilige Bestimmungsmethode können den nachstehenden **Tabelle 8** und **Tabelle 9** bzw. den entsprechenden Textabschnitten entnommen werden. Alle analytischen Messungen wurden mit einem HPLC-MS-System bestehend aus einem PAL Autosampler (CTC Analytics), einer Surveyor MS HPLC Pumpe (Thermo Fisher Scientific), einem Säulenthermostat (Ercatech) und einem LTQ Orbitrap Massenspektrometer (Thermo Fisher Scientific) durchgeführt. Alle Proben wurden über einen Membranfilter (0,45 μ m) filtriert.

Pharmaka und Benzotriazole

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

Für die analytische Bestimmung wurde eine RP18-Säule mit polarem Endcapping verwendet (Hypersil GOLD aQ, 150 x 2,1 mm, 3 μ m bzw. Accucore aQ, 100 x 2,1 mm, 2,6 μ m). Als Eluenten wurden Methanol (A) und Wasser (B) versetzt mit jeweils 2 mM Ammoniumacetat und 0,1 % Essigsäure (für Messungen im ESI+ Modus) bzw. Methanol (C) und Wasser (D) (für Messungen im ESI- Modus) verwendet. Der verwendete Gradient ist in **Tabelle 8** aufgeführt. Die Flussrate betrug 0,2 ml/min und das Injektionsvolumen 10 μ l. Die Ionisierung erfolgte in einer

Heated ESI Ionenquelle (Thermo Fisher Scientific). Alle analysierten Substanzen sind mit ihren zugehörigen Quantifizierungsmassen und internen Standards in **Tabelle 9** und **Tabelle 10** zusammengefasst.

Tabelle 8: HPLC Gradient für die Analytik der Pharmaka und Benzotriazole

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

Tabelle 9: Analytierte Pharmaka und Benzotriazole mit ihren Quantifizierungsmassen und internen Standards (LC-HRMS)

Substanz	Quantifizierungsmasse [M+H] ⁺	Quantifizierungsmasse [M-H] ⁻	Verwendeter interner Standard	Stoffnummer nach LANUV
1-H-Benzotriazol (Benzotriazol)	120,0556		1-H-Benzotriazol-d4	4097
Carbamazepin	237,1022		Carbamazepin-d10	2667
Clarithromycin	784,4842		Clarithromycin-d3	2918
Diclofenac	296,0231		Diclofenac-d4	2639
Ibuprofen		205,1234	Ibuprofen-d3	2637
Σ4- und 5-Methylbenzotriazol	134,0713		1-H-Benzotriazol-d4	4101
Metoprolol	268,1907		Metoprolol-d7	2656
Candesartan	441,1669		Candesartan-d4	4220
Losartan	423,1695		Valsartan-d3	4331
Valsartan	436,2343		Valsartan-d3	4223
Sulfamethoxazol	254,0594		Sulfamethoxazol-d4	2691

Tabelle 10: Analytierte Pharmaka mit ihren Quantifizierungsmassen und internen Standards (LC-MS/MS)

Substanz	Precursor-Ion [M+H] ⁺	Produkt-Ion (Quantifizierungsmasse)	Verwendeter interner Standard	Stoffnummer nach LANUV
Ciprofloxacin	332,0	314,3	Ciprofloxacin-d8	2384
N-Guanylarnstoff	103,1	60,1	Metformin-d6	4349

Galaxolid (Duftstoff):

Galaxolid (Stoffnummer nach LANUV: 2703) ist ein synthetischer Moschus-Duftstoff, der in Kosmetika und Körperpflegemitteln eingesetzt wird. Über Kläranlagenabläufe gelangt der Stoff in die Oberflächengewässer. Eine verbindliche Umweltqualitätsnorm für Oberflächengewässer oder Grenzwerte für Trinkwasser existieren für Galaxolid derzeit noch nicht. Jedoch empfiehlt die Trinkwasserkommission für Stoffe, die noch nicht in der Trinkwasserverordnung gelistet sind, einen Orientierungswert von 0,1µ/l. Deshalb sollte aus trinkwasserhygienischer Sicht die Konzentration des Duftstoffes so gering wie möglich gehalten werden. (LANUV, 2020).

Galaxolid wird nach Extraktion mit Toluol mittels GC/MS bestimmt. Zur Extraktion werden bis zu 1.000 mL der Probe nach Zugabe von 100 ng internem Standard (Musk Xylene-d9) in der Probenflasche (1.000 mL Schliffglasflasche) mit 25 mL Toluol versetzt und auf einem Magnetrührer 30 min bei ca. 1.000 U/min gerührt. Nach der Phasentrennung wird die organische Phase mithilfe eines Mikroseparators abgenommen und in ein Probenvial zur Analyse überführt. Die Messung erfolgt mittels GC/MS im SIM-Modus. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 10 ng/L.

Geräte und Einstellungen:

- Chromatographie
 - o Gaschromatograph: Agilent 6890
 - o Injektionsvolumen: 2 µL splitless
 - o Injektor: 280 °C
 - o Temperaturprogramm: 50 °C (2 min); 30 °C/min auf 170 °C (28 min); 40 °C/min auf 300 °C (5 min)
 - o Trennsäule: RESTEK Rxi-XLB, 60 m Länge, 0,25 µm FD, 0,25 mm ID
 - o Fluss: 2,4 mL/min konstant
 - o Transferline: 290 °C
- Massenspektrometrie
 - o Massenspektrometer: Agilent 5973 inert
 - o Software: Agilent ChemStation D.03.00.611
 - o Ionisierung: EI positiv
 - o Temperatur Ionenquelle: 230 °C
- Scanmethode: SIM

4.1.6 Bestimmung des Aktivkohleaustrags

Bei fehlerhaft eingestellten Spülungen und bei zu hohen Filtergeschwindigkeiten kann es zu einem potentiellen Austrag von beladener Aktivkohle aus der GAK-Filtration kommen. Zur Beurteilung, ob es im Rahmen des Forschungsvorhabens „RedOxA“ zu solchen Austrägen kam, wurde der „Aktivkohleschlupf“ mittels des Verfahrens des Gradienten-TOC nach DIN 19539 (dort Anhang B) bestimmt.

Vorab werden die AFS (abfiltrierbare Stoffe) nach DIN EN 872 bestimmt. Die Wasserprobe wird in einem Vakuumfiltrationsgerät über einen temperaturstabilen Quarzglasfilter (MN-QF 10) filtriert. Der Filter wird anschließend bei (105 ± 2) °C getrocknet und die Masse des auf dem Filter zurückgehaltenen Rückstandes durch Wägung bestimmt. Die Bestimmungsgrenze bei diesem Verfahren beträgt 2 mg/L bei einem Probenvolumen von 1000 mL. Der beladene Filter wird für die temperaturabhängige Differenzierung des Gesamtkohlenstoffs verwendet.

Die Bestimmung von organischem Kohlenstoff (TOC₄₀₀), restlichem oxidierbarem Kohlenstoff (ROC), wozu beladene Aktivkohle zählt, und anorganischem Kohlenstoff (TIC₉₀₀) in Feststoffen erfolgt durch thermische Oxidation bzw. Zersetzung der unterschiedlichen Bindungsformen des Kohlenstoffs bei unterschiedlichen Temperaturen zu CO₂, unterstützt durch den Wechsel zwischen oxidativen und nicht-oxidativen Trägergasen (O₂/N₂). Mit dem Gradienten Verfahren ist bei Anwendung eines Temperatur Programms die Bestimmung von organischem Kohlenstoff (TOC₄₀₀), restlichem oxidierbarem Kohlenstoff (ROC) und anorganischem Kohlenstoff

(TIC₉₀₀) und, durch Bildung der Summe, des Gesamt-Kohlenstoffs (TC) möglich. Die Endbestimmung des CO₂ erfolgt durch Infrarot-Detektion. Die Bestimmungsgrenze beträgt bei diesem Verfahren 0,1 % C.

Tabelle 11: Einstellungen für das Temperaturprogramm nach Methode B; Flussrate: 200 mL/min

Parameter	Start Temperatur [°C]	Temperaturerhöhungsrate [°C/min]	Endtemperatur [°C]	Verweilzeit [s]	Trägergas
TOC400	150	70	400	480	O ₂
TIC900	400	70	900	480	N ₂
ROC	900	-	900	480	O ₂

4.1.7 Festlegung der Leitsubstanzen

Im Rahmen des Vorgängerprojektes „AdOx Köln“ (2012 – 2019) wurde eine Vielzahl (insgesamt 28 Parameter) an unterschiedlichen Spurenstoffen innerhalb der halbtechnischen und großtechnischen Versuche analysiert. Diese wurden als Leitsubstanzen aus mehreren Stoffkategorien festgelegt. Der Begriff „Spurenstoffe“ beinhaltet jedoch noch eine sehr viel größere Stoffanzahl mit den unterschiedlichsten chemisch-physikalischen Eigenschaften. Das Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW (KomS NRW) passte auf Grundlage neuer Erkenntnisse bezüglich des Vorkommens von Spurenstoffen in Abwasser die empfohlenen Leitsubstanzen im Jahre 2016 an (KomS NRW, 2016). Auf dieser Grundlage wurden bei Antragstellung für die Machbarkeitsstudie „RedOxA“ die empfohlenen Leitsubstanzen mit den im Vorprojekt festgelegten Leitsubstanzen verglichen und es wurde eine Neubewertung der Stoffrelevanz für das Kölner Abwasser vorgenommen. Der wertende Vergleich und die daraus resultierende Festlegung der Leitsubstanzen für „RedOxA“ können **Tabelle 12** entnommen werden:

Tabelle 12: Wertung der Stoffrelevanz unter Berücksichtigung der Empfehlung nach (KomS NRW, 2016)

Stoffgruppe	Empfohlene Leitsubstanzen nach KomS NRW, 2016	Festgelegte Leitsubstanzen „AdOx Köln“ (Phase 1 + Phase 2)	Festgelegte Leitsubstanzen „RedOxA“ (Machbarkeitsstudie)
Arzneimittelwirkstoffe und Metabolite	Carbamazepin Clarithromycin Ciprofloxacin Diclofenac Ibuprofen Metoprolol - Sulfamethoxazol Valsartan Losartan Candesartan Gabapentin N-Guanylharnstoff - - -	Carbamazepin Clarithromycin - Diclofenac Ibuprofen Metoprolol N-Acetyl Sulfamethoxazol Sulfamethoxazol - - - - - Naproxen Sotalol Atenolol	Carbamazepin Clarithromycin Ciprofloxacin Diclofenac Ibuprofen Metoprolol - Sulfamethoxazol Valsartan Losartan Candesartan Gabapentin [entfällt] ⁽¹⁾ N-Guanylharnstoff ⁽²⁾ - - -
Röntgenkontrastmittel	- - -	Iopamidol Iopromid Iomeprol	- - -
Östrogene / endokrin wirksame Stoffe	EE2-17- α -Ethinylestradiol E2-17- β -Estradiol E1-Estron - -	EE2-17- α -Ethinylestradiol E2-17- β -Estradiol E1-Estron E3-Estriol Estradiol-Acetat (E2-ac)	EE2-17- α -Ethinyl. [entfällt] ⁽³⁾ E2-17- β -Estradiol [entfällt] ⁽³⁾ E1-Estron [entfällt] ⁽³⁾ E3-Estriol [entfällt] ⁽³⁾ Estradiol-Acetat [entfällt] ⁽³⁾

	Östrogene Aktivität / Estradiol Äquivalente	- - - Bisphenol A 4-Nonylphenol Octylphenol	Östrogene Aktivität / Estradiol Äquivalente mit ER-CALUX
Pestizide	Terbutryn Mecoprop P Isoproturon Flufenacet Tebuconazol Propiconazol -	- - Isoproturon - - - Diuron	Terbutryn [entfällt] ⁽¹⁾ Mecoprop P [entfällt] ⁽¹⁾ Isoproturon [entfällt] ⁽¹⁾ Flufenacet [entfällt] ⁽¹⁾ Tebuconazol [entfällt] ⁽¹⁾ Propiconazol [entfällt] ⁽¹⁾ -
Korrosionsschutzmittel	1H-Benzotriazol -	1H-Benzotriazol Methylbenzotriazol	1H-Benzotriazol Methylbenzotriazol
Moschusduftstoffe	Galaxolid	-	Galaxolid
Per- und polyfluorierte Chemikalien	Perfluorooctansäure (PFOA) Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) H 4-Perfluorooctansulfonsäure (H-4 PFOS)	- - -	PFOA [entfällt] ⁽⁴⁾ PFOS [entfällt] ⁽⁴⁾ H-4 PFOS [entfällt] ⁽⁴⁾
Industriechemikalien	- -	Tributylzinn-Kation DEHP	- -
Flammschutzmittel	-	TCPP	-
Süßstoffe	Acesulfam K	-	Acesulfam K [entfällt] ⁽¹⁾
Anzahl Parameter:	28 Parameter	28 Parameter	15 Parameter
<p>(1) Dieser Spurenstoff wurde im Spurenstoffscreening Ende 2018 nicht detektiert bzw. lag unterhalb der Bestimmungsgrenze und wurde daher für die Neufestlegung der Leitsubstanzen nicht berücksichtigt.</p> <p>(2) Für N-Guanylarnstoff wurde bei Antragstellung seitens des Projektteams aufgrund seines ubiquitären Vorkommens und des hohen Analyseaufwandes kein Erkenntnisgewinn eingeräumt. Auf ausdrücklichen Wunsch des Fördergebers wurde dieser Spurenstoff jedoch ins Analyseprogramm mit aufgenommen.</p> <p>(3) Die Untersuchung der Östrogene EE2-17-Ethinylestradiol, E2-17-Estradiol und E1-EstronEEs hat im Projekt „Adox Köln“ keine auffälligen Befunde ergeben. Des Weiteren reichen die Bestimmungsgrenzen der verwendeten flüssigkeits-chromatographischen Methoden nicht aus um die Bewertungskriterien nach KomS.NRW zu überwachen. Für das Gewässer ist zudem nur die summarische Betrachtung der östrogenen Wirkung bzw. der endokrin wirksamen Stoffe relevant, sodass die östrogene Aktivität bzw. die Estradiol Äquivalente unter Verwendung des ER-CALUX Tests im Rahmen des Monitorings untersucht wird.</p> <p>(4) Sowohl im vorangegangenen Projekts „AdOx Köln“ als auch im erweiterten Screening auf die aktuellen Leitparameter nach KomS.NRW (2016) für die hier beantragte Machbarkeitsstudie wurden die Polyfluorierten Chemikalien (PFC) nicht weiter untersucht, da seitens der StEB Köln hierfür auf Basis der amtlichen Einleiterüberwachung eine Voruntersuchung mit unauffälligen Befunden zu dieser Stoffgruppe stattfand.</p>			

Tabelle 13 liefert eine Übersicht des vergleichsweise reduzierten Parameterumfangs (15 Parameter) der ausgewählten Leitsubstanzen für „RedOxA“. Studien zur Eliminationsrate des BAK-Verfahrens unter Berücksichtigung der aktualisierten Leitsubstanzen nach (KomS NRW, 2016) bestehen derzeit nicht. Diese ist im Zuge der hier beantragten Machbarkeitsstudie zu untersuchen.

Tabelle 13: Übersicht der ausgewählten Leitsubstanzen

Stoffgruppe	Ausgewählte Leitsubstanz für die Machbarkeitsstudie „RedOxA“
Arzneimittelwirkstoffe	Carbamazepin, Clarithromycin, Ciprofloxacin, Diclofenac, Ibuprofen, Metoprolol, Sulfamethoxazol, Candesartan, Losartan, Valsartan, N-Guanylarnstoff
Östrogene / endokrin wirksame Stoffe	Östrogene Aktivität / Estradiol Äquivalente
Korrosionsschutzmittel	1H-Benzotriazol, Methylbenzotriazol
Moschusduftstoffe	Galaxolid

4.2 Versuchsdurchführung und Betriebsphasen

Die großtechnischen Untersuchungen des BAK-Verfahrens auf der KA Köln Rodenkirchen wurden im Zeitraum von Mai bis Oktober 2021 durchgeführt. Dabei wurden unterschiedliche Versuchseinstellungen durchgeführt, die in **Bild 12** zusammengefasst sind. Um die Eliminationsrate der Aktivkohle auch bei sehr hohen durchgesetzten Bettvolumen zu untersuchen, wurde die im Vorgängerprojekt „AdOx Köln“ verwendete Aktivkohle nicht ausgetauscht. Somit waren zum Start der Untersuchungen des Projektes „RedOxA“ bereits rd. 73.000 BV durchgesetzt. Zur Ermittlung der restlichen Adsorption der GAK wurden zunächst drei Probenahmen bei Beschickung mit Ablauf Nachklärung (keine Vorozonung des Abwassers) durchgeführt (73.000 bis 74.000 BV). Anschließend erfolgten die Untersuchungen des Kombinationsverfahrens unter Berücksichtigung unterschiedlicher Ozondosierungen (74.000 bis 82.000 BV). Hauptsächlich erfolgte die Ozondosierung nach $\text{etaSAK}_{254} = 20$ oder 30% (s. **Kapitel 4.2.2**) Abschließend wurde der Einfluss des Eintrags von Prozessluft (PL) auf die Spurenstoffadsorption sowohl ohne als auch in Kombination mit Ozon ($\text{etaSAK}_{254} = 20\%$) untersucht (82.000 bis 86.000 BV).

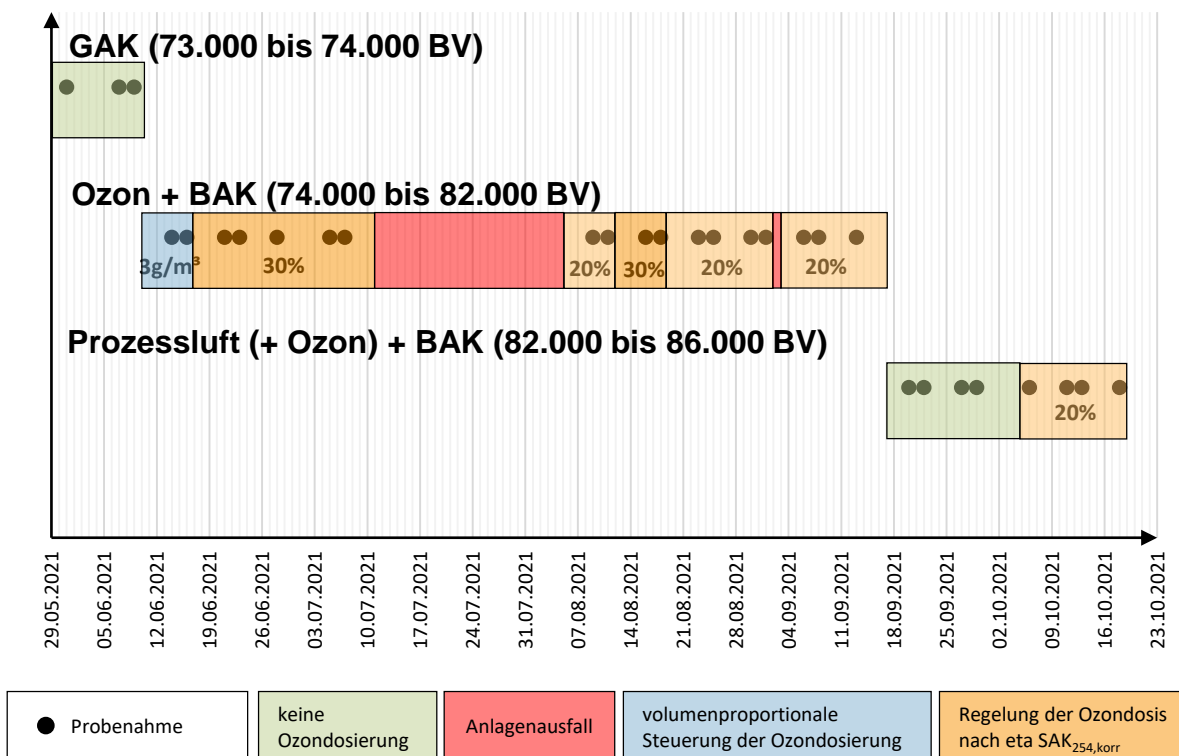


Bild 12: Versuchphasen der großtechnischen BAK-Anlage auf der KA Rodenkirchen

4.2.1 Probenahmestellen

Zur Untersuchung der Leistung der großtechnischen BAK-Anlage wurden insgesamt vier Probenahmestellen eingerichtet (**Bild 13**). Die Benennung von PN-B bis PN-G erfolgte entgegen der Fließrichtung des Wassers, um die Gefahr einer Verunreinigung der sauberen Proben zu minimieren. Die Proben wurden in der Reihenfolge PN-B bis PN-G entnommen. Zur Ermittlung der Leistungsfähigkeit der konventionellen mechanisch-biologischen Stufen wurden Proben im Zulauf und im Ablauf der Nachklärung der Kläranlage Rodenkirchen, der gleichzeitig den Zulauf zur Pilotanlage darstellt (PN-F und PN-G), entnommen. Die Leistungsfähigkeit der Ozonung (ohne Nachbehandlung) wird über die Probenahmestellen PN-D, die des GAK-Filters über PN-B ermittelt.

Zur Beurteilung der Eliminationsrate des Kombinationsverfahrens dienen die Probenahmestelle PN F (Zulauf Ozonung) und PN B (Ablauf GAK). Die Bezeichnung der Probenahmestellen erfolgte auf Grundlage der Bezeichnung des Vorgängerprojektes „AdOx Köln“, weshalb sich eine nicht alphabetische Reihenfolge ergibt.

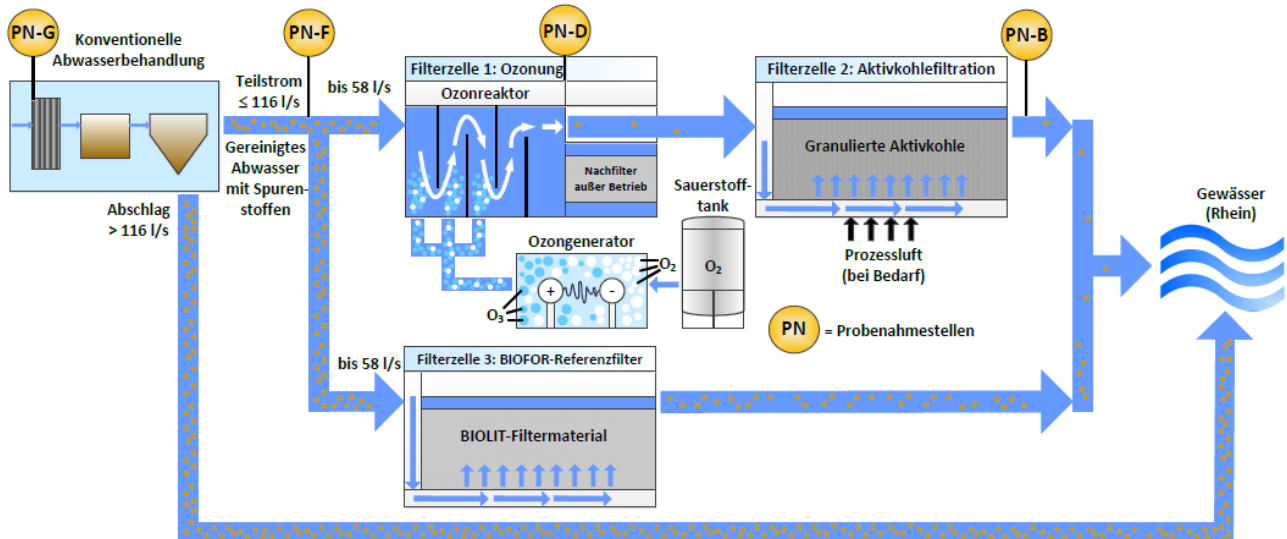


Bild 13: Verfahrensschema der großtechnischen Anlage auf der KA Rodenkirchen mit Angabe der Probenahmestellen

An jeder Probenahmestelle wurde ein vollautomatischer Probenehmer betrieben und durchflussproportionale 24h-Mischproben gewonnen. Diese wurden mit 10 L Edelstahlern mit Henkel, Ausgießschnaupe, wasserdichtem Deckel und Gravur mit der jeweiligen Probenahmestelle zur erleichterten Handhabung und zur Vermeidung der Probenverwechslung ausgerüstet. Die Probenahme erfolgte in der Regel vollautomatisch - sofern die Anlage in Betrieb war - montags (0:00-24:00) sowie mittwochs (0:00-24:00). Die Bergung der Proben aus den Probenehmern erfolgte dann immer dienstags und donnerstags.

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

4.2.2 Betrieb und Versuchsdurchführung Ozonung

Die Ozonanlage wurde in die ursprüngliche Filterzelle 1 der Kläranlage Köln Rodenkirchen eingebaut. Das Ozon wird aus Flüssigsauerstoff vor Ort erzeugt, eine erstmalige Beschickung der Anlage im Regelbetrieb fand im Rahmen des Projektes „AdOx Köln“ am 01. Juni 2018 statt. Während der Ertüchtigung der Maschinenteknik bzw. des Umbaus der Filtration im Jahr 2020 / 2021 war die Ozonung zwischenzeitlich nicht in Betrieb. Die erste Beprobung der Anlage im Rahmen des Projektes „RedOxA“ fand am 10.06.2021 statt. Im Rahmen der Versuche wurden verschiedene Regelungen nach $\text{etaSAK}_{254,\text{korr}}$ erprobt (s. **Bild 12**). Unter Berücksichtigung der Eliminationsrate der nachgeschalteten GAK-Filtration, war es Ziel der Untersuchungen eine Betriebsweise zu finden, die eine bedarfsgerechte Ozonung bei möglichst geringem Ressourceneinsatz erfordert. Der $\text{etaSAK}_{254,\text{korr}}$ beschreibt die (prozentuale) Abnahme der UV-Absorbanz bei einer Wellenlänge von 254 nm zwischen dem Zu-

und dem Ablauf der Ozonanlage. Verschiedene Untersuchungen konnten in der Vergangenheit zeigen, dass ein direkter Zusammenhang zwischen dem eta SAK₂₅₄ und der Ozondosis sowie der Elimination von Spurenstoffen besteht (WITTMER, et al., 2015). Der Index „korr“ beschreibt dabei die trübungskorrigierte Online-Messung des SAK₂₅₄. Die prozentuale UV-Absorbanzabnahme errechnet sich dabei wie folgt:

$$\text{etaSAK}_{254,\text{korr}} = \left(1 - \frac{\text{SAK}_{254,\text{Ablauf}} - \text{SAK}_{550,\text{Ablauf}}}{\text{SAK}_{254,\text{Zulauf}} - \text{SAK}_{550,\text{Zulauf}}} \right) * 100 [\%]$$

Die Ergebnisse aus dem Vorgängerprojekt „AdOx Köln“ zeigten betriebswirtschaftliche Vorteile der Regelung der Ozonanlage nach etaSAK_{254,korr} gegenüber der volumenproportionalen Ozondosierung, weshalb die volumenproportionale Dosierung nicht mehr Hauptbestandteil des Projektes „RedOxA“ war (Insgesamt nur 2 Probenahmen bei Einstellung von 3 mgO₃/L). Im Rahmen der Untersuchungen wurde ein etaSAK_{254,korr} von 20% bzw. 30% eingestellt (s. auch **Tabelle 14**). Ein Wechsel der Einstellungen fand grundsätzlich freitags statt, um die Probenahmen montags und mittwochs nicht zu beeinträchtigen. Die Probenahme fand dabei jeweils im Zulauf der Ozonanlage (Probenahmestelle F), im Ablauf der Ozonanlage (Probenahmestelle D) und im Ablauf der GAK-Filtration (Probenahmestelle B) statt. An insgesamt zehn Tagen wurde neben Spurenstoffen und Standardparametern auch die LC-OCD durchgeführt. Die östrogene Aktivität wurde an insgesamt acht und Guanylharstoff an fünf Probenahmetagen bestimmt.

Zur Auswertung der Betriebsdaten ist es notwendig, Zeiträume mit konstanten Einstellungen zu identifizieren, da an der Ozonanlage verschiedene Versuchseinstellungen erprobt wurden. Die Einteilung erfolgte dabei nach Einstellung des eta SAK_{254,korr} bzw. nach Nichtdosierung von Ozon. Tage mit Betriebsstörungen und Ausfalltage wurden nicht berücksichtigt. **Tabelle 14** zeigt die identifizierten Betriebsphasen der großtechnischen Ozonanlage. Dargestellt ist neben dem Zeitraum auch der Sollwert, den die Regelung der Anlage halten soll, sowie die durchgesetzte Wassermenge und die Leitfähigkeit im Ablauf der Kläranlage (für den Probenahmetag gemittelte online gemessene Leitfähigkeit). Anhand dieser erfolgte die Unterteilung der Probenahmetage in Regenwetter und Trockenwetter (s. auch **Kapitel 4.3**). Weitere Betriebsdaten sind im **Anhang 9.9** ausgewiesen.

Tabelle 14: Identifizierte Versuchsphasen der großtechnischen Ozonanlage, Mittelwerte und Standardabweichungen berechnen sich aus 15 min Onlinemesswerten

Versuchsphase	Versuchsphase von bis	Sollwert	Anzahl Versuchstage	Ablauf KA [l/s]	Leitfähigkeit Ablauf [mS/m]	Anzahl RW-Tage (LF < 100 mS/m)
1	31.05. 00:00	0% etaSAK _{254korr} , keine PL	10,5	159 ± 136	112 ± 31	4
	10.06. 14:15					
2	10.06. 14:30	3 mgO ₃ /l	7	114 ± 42	156 ± 3	0
	17.06. 11:45					
3a	17.06. 12:01	30% etaSAK _{254korr}	24,5	242 ± 191	95 ± 38	17
	11.07. 23:45					
4a	05.08. 18:00	20% etaSAK _{254korr}	7	178 ± 144	94 ± 13	6
	12.08. 23:45					
3b	13.08. 15:00	30% etaSAK _{254korr}	6	138 ± 100	128 ± 14	0
	19.08. 09:00					
4b	19.08. 13:00	20% etaSAK _{254korr}	14	186 ± 146	102 ± 30	8
	02.09. 14:30					
4c	03.09. 15:15		14	126 ± 83	139 ± 16	0

	17.09. 10:00	20% etaSAK _{254korr}				
5	17.09. 10:15	PL	18	137 ± 108	133 ± 27	3
	05.10. 13:00					
6	5.10. 13:15	PL+20% etaSAK _{254korr}	7	166 ± 148	116 ± 17	2
	13.10. 03:00					
7	13.10. 03:15	Mindestdosis wg. Drift, 1,5 mg/L	6	113 ± 56	104 ± 24	6
	19.10. 04:00					
8	19.10. 04:15	PL, da Ozonung ausgefallen	6	185 ± 155	94 ± 19	4
	25.10. 07:00					

Die Betriebsphasen haben unterschiedliche Längen von ca. sechs Tagen (Betriebsphase 3b) bis ca. 25 Tage (Betriebsphase 3a). Von insgesamt acht identifizierten Betriebsphasen konnten drei als Trockenwetter beschrieben werden (Leitfähigkeit im Ablauf der Nachklärung durchgängig > 100 mS/m). In den anderen Betriebsphasen ergaben sich jeweils ein oder mehrere Regenwettertage. Der Verlauf der Leitfähigkeit bei einem Regenereignis ist in **Bild 25 (Kapitel 5.3.1)** ausgewiesen. In **Tabelle 14** ist weiterhin der Ablauf der KA dargestellt. Es ist erkennbar, dass die in den durch Regenwetter dominierten Betriebsphasen (z.B. 3 a oder 4b) der mittlere Durchfluss höher ist als in den Betriebsphasen mit nur wenigen Regenwetter- bzw. ausschließlich Trockenwettertagen. Da die großtechnische BAK-Anlage auf eine Teilstrombehandlung ausgelegt ist, beträgt der maximale Durchfluss auch bei Regenwetter durch die Anlage 57 l/s. Durchschnittlich lag der Durchfluss in der BAK-Anlage im Untersuchungszeitraum bei 44,3 l/s.

Nachstehende **Tabelle 15** stellt die einzelnen Probenahmetage für die unterschiedlichen Versuchseinstellungen dar. Aus der Tabelle sind neben den Einstellungen der einzelnen Versuchsphasen auch die Ablaufmenge, die Leitfähigkeit und der Analyseumfang, der zusätzlich zu den Spurenstoffen und den Standardparametern stattfand, zu entnehmen. Insgesamt konnten 29 Probenahmetage identifiziert werden, wovon zehn Regenwettertage waren. Versuchsphase 8 wird bei der Auswertung nicht weiter berücksichtigt, da die Spektralsonde im Zulauf zur Ozonanlage hier ausgefallen ist und aufgrund dessen in dieser Phase keine Probenahme stattfand.

Tabelle 15: Charakteristika der Probenahmetage mit Angabe der jeweils analysierten Parameter

Versuchsphase	PN-Tag [2021]	Sollwert [mg/l]/ [%]	Ablauf KA [l/s]	Leitfähigkeit [mS/m]	RW-Tag (LF < 100 mS/m)	LC-OCD	Östrogene Aktivität	PN-G	N-Guanyl-harnstoff
1	31.5	0 %	117 ± 41	122 ± 5					
	7.6	0%	118 ± 47	89 ± 12	X				
	9.6	0%	121 ± 43	137 ± 4					
2	14.6	3,0 mg/l	117 ± 43	155 ± 2					
	16.6	3,0 mg/l	120 ± 38	159 ± 2					
3a	21.6	30%	360 ± 57	55 ± 5	X			X	
	23.6	30%	231 ± 161	60 ± 6	X				
	28.6	30%	169 ± 112	140 ± 4				X	
	5.7	30%	557 ± 38	41 ± 7	X	X	X	X	X
	7.7.	30%	113 ± 34	77 ± 12	X		X		
4a	9.8	20%	150 ± 123	109 ± 2					
	11.8	20%	190 ± 149	72 ± 3	X				
3b	16.8	30%	226 ± 179	147 ± 4		X	X		
	18.8	30%	141 ± 33	112 ± 6		X	X	X	X
4b	23.8	20%	123 ± 55	79 ± 2	X			X	

	25.8	20%	116 ± 40	122 ± 4					
	30.8	20%	302 ± 195	52 ± 5	X		X		
	1.9	20%	118 ± 40	99 ± 7	X	X	X	X	
4c	6.9	20%	116 ± 44	149 ± 1		X	X	X	X
	8.9	20%	120 ± 37	155 ± 1		X	X		
	13.9	20%	1089 ± 38	132 ± 3					X
5	20.9	0% (PL)	109 ± 44	152 ± 1		X		X	
	22.9	0% (PL)	115 ± 43	154 ± 1					
	27.9	0% (PL)	189 ± 176	153 ± 1		X		X	
	29.9	0% (PL)	306 ± 217	107 ± 8		X			
6	6.10	20% (+PL)	150 ± 107	119 ± 4		X			
	11.10	20% (+PL)	129 ± 76	136 ± 10					
7	13.10	20%*	186 ± 127	62 ± 4	X			X	X
	18.10	20%*	102 ± 40	128 ± 3					

* Mindestdosierung von 1,5m/l, obwohl Regelung auf $\eta_{SAK_{254,korr}} = 20\%$ eingestellt

4.2.3 Betrieb und Versuchsdurchführung GAK-Filter

Der großtechnische GAK-Filter wurde im Rahmen des Projektes „AdOx Köln“ bis November 2018 auf der KA Rodenkirchen mit der Aquasorb 5000-Aktivkohle (0,6 – 2,36 mm) betrieben und sowohl Standardparameter als auch Spurenstoffe analysiert. Zum Ende der Untersuchungen waren ca. 43.000 BV durchgesetzt. Danach erfolgte der Betrieb des Filters ohne weitere Spurenstoffanalytik. Zum Start des Forschungsprojektes „RedOxA“ im Mai 2021 waren deshalb bereits rd. 73.000 BV durchgesetzt (s. **Bild 14**). Zur Ermittlung der Adsorptionsrate des GAK-Filters ohne Einfluss von vorozoniertem Abwasser wurden zunächst drei 24h-Mischproben von 73.000 bis 74.000 BV im Zu- und Ablauf des Filters entnommen und auf Standardparameter und Spurenstoffe untersucht. Anschließend erfolgten die Untersuchungen mit unterschiedlichen Ozondosierungen bis 82.000 BV bzw. mit Eintrag von Prozessluft mit und ohne Ozondosierung bis 86.000 BV. Nachstehend werden die Betriebsparameter der GAK-Filtration im Detail dargestellt, diese blieben für alle Versuchseinstellungen, die im Rahmen von „RedOxA“ durchgeführt wurden (s. auch **Tabelle 14** und **Tabelle 15**) identisch.

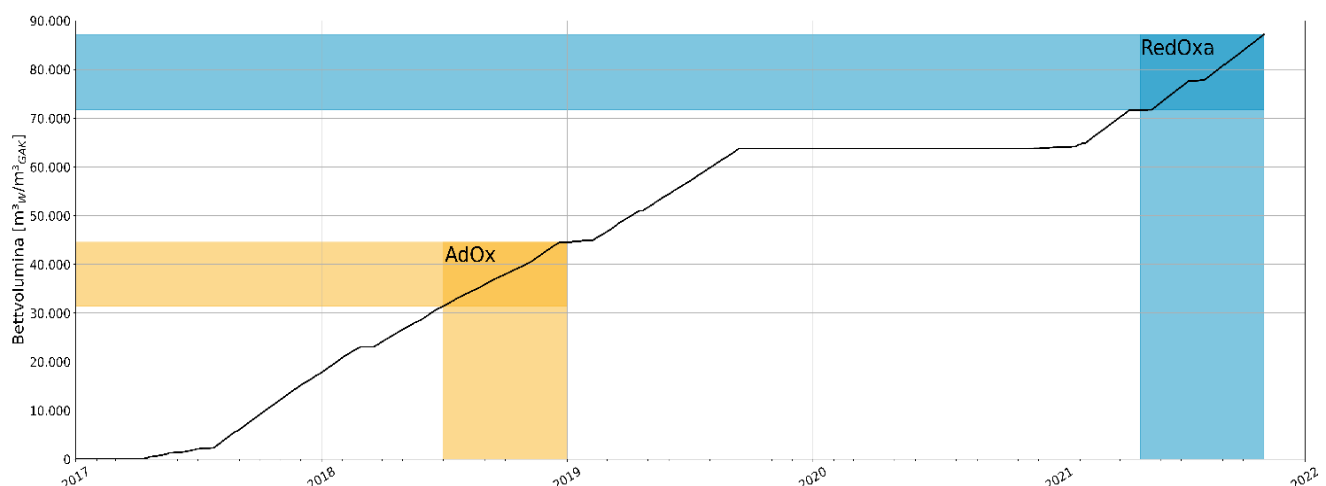


Bild 14: Durchgesetzte Bettvolumen des GAK-Filters (2017 bis 2021)

Die Beschickung des GAK-Filters erfolgte volumenproportional zum Zulauf der KA Köln Rodenkirchen und unterlag deshalb den üblichen Schwankungen eines Tagesgangs. Die Filtergeschwindigkeit lag dabei zwischen 1 und 10 m/h, der Mittelwert lag bei etwa 6 m/h. Die Filterbetthöhe betrug insgesamt 1,95m, wobei etwa 0,50

m Stützschrift (Jacobi CS, Körnung von 2,4 – 4,7 mm) und 1,45 m die eigentliche Adsorptionsschicht (Aquasorb 5000-Aktivkohle, Körnung von 0,6 – 2,36 mm) sind. Damit ergibt sich eine mittlere Kontaktzeit von 20 min bezogen auf die gesamte Filterbetthöhe (inkl. Stützschrift) bzw. von 15 min bezogen auf die adsorptive Schicht.

Um die hydraulische Leistungsfähigkeit des GAK-Filters dauerhaft aufrecht zu erhalten, wird der Filter in regelmäßigen Abständen gespült und die eingetragenen Feststoffe aus dem Filterbett ausgetragen. Die automatische Spülung wurde im PLS zeitabhängig definiert. Der Aktivkohlefilter wurde zwei Mal wöchentlich automatisch gespült. Das Spülprogramm ist in **Tabelle 16** zusammengefasst. Zur Kontrolle des Verblockungsgrades und der Wirkung der Spülung befindet sich außerdem eine Druckmessung unterhalb des Düsenbodens des Filters. In dem parallel ablaufenden Forschungsvorhaben „SOLIDUS“ wurden außerdem noch fünf Sonden im Filterbett selbst installiert und die Feststoffbelastung pro Filtrationsintervall (Zeitraum zwischen zwei Spülungen) untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass im Regelbetrieb bei dem aufwärts durchströmten GAK-Filter ein Druckanstieg von nur etwa 10 – 15 mbar unabhängig der Betriebszeit zu verzeichnen war (SCHÖLZEL, et al., 2021). Gleichzeitig wurde ein punktueller Feststoffaustrag im Ablauf des GAK-Filters festgestellt. Dies lässt auf eine Teilfluidisierung des Filterbettes (GAK-Körner trennen sich voneinander) schließen, die bei aufwärts durchströmten Filtern bereits ab einer Filtergeschwindigkeit zwischen 5 – 7 m/h auftreten kann (BAUR, et al., 2020). Damit wurde im Rahmen der Untersuchungen in „SOLIDUS“ keine hydraulische Verblockung des GAK-Filters festgestellt, sodass die Länge der Filtrationsintervalle theoretisch verlängert werden könnten. Die Adsorption gegenüber Spurenstoffen sollte dabei beachtet werden, da es bei längeren Filtrationsintervallen eventuell zur Bildung von bevorzugten Fließwegen und damit zu lokal höheren Filtergeschwindigkeiten und damit zu einer schlechteren Adsorptionsrate kommen kann (weitere Untersuchungen hierzu waren bei der Erstellung des Abschlussberichtes zu „RedOxA“ in Planung).

Tabelle 16: Ablauf der automatischen Spülung des GAK-Filters und Matrix der Wasserspülung

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

4.2.4 Stufenversuch

Zur Beurteilung unterschiedlicher Ozondosen auf die Spurenstoffelimination und die Bildung des Transformationsproduktes Bromat wurden am 15.11.2021 und 17.11.2021 zwei Stufenversuche durchgeführt. Mit dem Stufenversuch wurde außerdem überprüft, wie schnell die Spurenstoffelimination auf Änderungen des vorgegebenen Soll-Wertes der Regelung reagiert. Dabei wurde alle zwei Stunden der Sollwert für die volumenproportionale Steuerung um 1,0 mgO₃/L erhöht. Als Ausgangspunkt wurden 2 mgO₃/L gewählt. Die mittlere Elimination der nach (KOM-M NRW, 2015) empfohlenen sechs Indikatorsubstanzen (Carbamazepin, Benzotriazol, Clarithromycin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol und 1H-Benzotriazol), die Standardparameter und die Konzentration von Nitrit, Bromid und Bromat wurden anhand von 2h-Mischproben im Zu- und

Ablauf der Ozonung ermittelt. Bei der Probenahme wurde eine Aufenthaltszeit im Ozonreaktor von rd. 30min angenommen, weshalb der Start der Probenahme eine halbe Stunde nach Umstellung der Ozondosierung erfolgte. Zudem wurde im Ablauf der BAK der Aktivkohleschlupf bestimmt. Die Nachstehende **Tabelle 17** zeigt eine detaillierte Übersicht der jeweiligen Einstellungen und der zugehörigen Probenahme.

Tabelle 17: Übersicht der Ozoneinstellung und Probenahmezeiträume des Stufenversuchs

Datum	Ozoneinstellung		Probenahme
	Uhrzeit von bis	mg/l (Vol.prop.)	Uhrzeit von bis
15.11.2021	Vorabend - 9:30	2	08:00 - 10:00
	9:30 - 11.30	3	10:00 - 12:00
	11.30 - 13.30	4	12:00 - 14:00
	13.30 - 15.30	5	14:00 - 16:00
	15.30 - Nächsten Tag	2	16:00 - 18:00
17.11.2021	Vorabend - 9:30	2	08:00 - 10:00
	9:30 - 11.30	5	10:00 - 12:00
	11.30 - 13.30	6	12:00 - 14:00
	13.30 - 15.30	7	14:00 - 16:00
	15.30 - Nächsten Tag	2	16:00 - 18:00

4.3 Methodik der Datenauswertung

Zu Beurteilung der Reinigungsleistung des BAK-Verfahrens wurden in der Regel zweimal pro Woche 24h-Mischproben entnommen und daraus die Standardparameter und die Spurenstoffe entsprechend analysiert (s. auch **Tabelle 6**). Bei der weiteren Auswertung der Analysedaten wurden Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze nach dem Merkblatt des BLAK Arbeitskreises (BLAK, 2008) bei der Auswertung wie folgt berücksichtigt:

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

Zur Ermittlung der Elimination in den einzelnen Verfahrensstufen der BAK-Anlage (Ozonung und GAK-Filter) war die jeweilige Zulaufkonzentration zu den Einzelverfahren maßgeblich. Die Elimination der Ozonung bezieht sich dabei auf den Zulauf der Versuchsanlage (Ablauf Nachklärung) und den Ablauf der Ozonung. Die Elimination des GAK-Filters auf den vorozonierten Zulauf und den Ablauf des GAK-Filters. Aufgrund der unterschiedlichen Bezugskonzentrationen, die sich durch die Vorozonung des Wassers ergeben, ergibt die Betrachtung der Summe der Eliminationsrate [%] der einzelnen Verfahrensstufen (GAK und Ozonung) nicht denselben Summenwert wie bei der Betrachtung des Gesamtverfahren (BAK). Eine detaillierte Darstellung dazu stellt das **Bild 15** anhand einer Beispielrechnung dar.

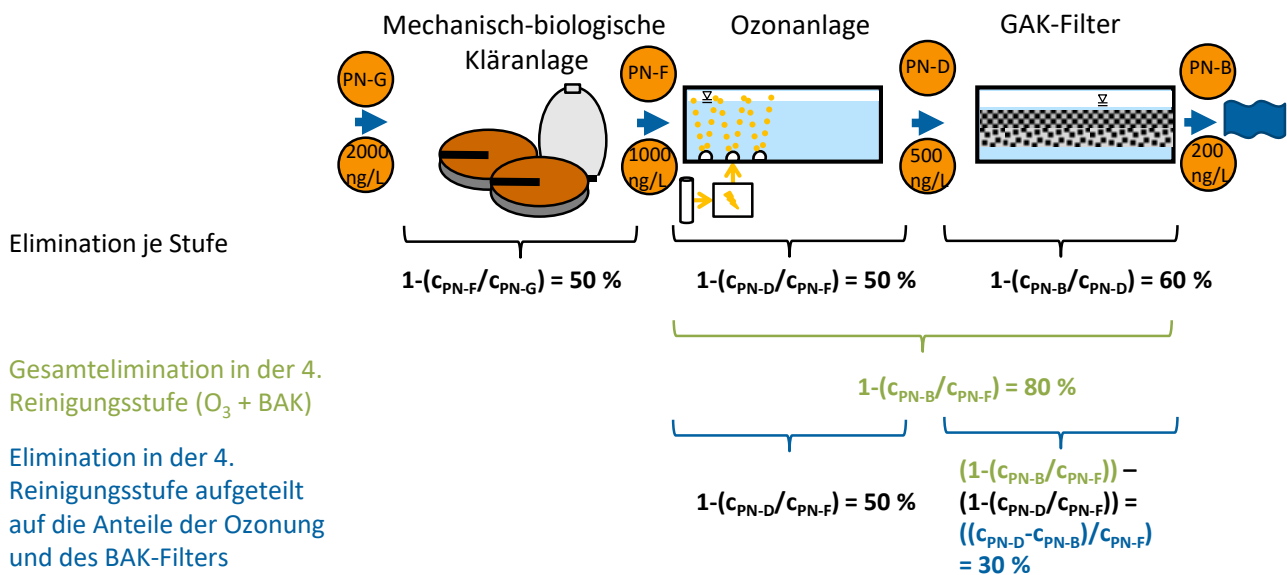


Bild 15: Berechnung der Spurenstoffelimination (Beispielrechnung)

Die Ergebnisse der Reinigungsleistung der BAK werden in nachstehenden Kapiteln bezogen auf die durchgesetzten Bettvolumen des GAK-Filters grafisch als Darstellung der Elimination bzw. des Wirkungsgrades dargestellt. Die unterschiedlichen Einstellungen der Ozondosis bzw. der Prozessluft werden dabei in den Abbildungen gekennzeichnet. Der Wirkungsgrad berechnet sich dabei mittels der bekannten Zulauf- und Ablaufkonzentrationen wie folgt:

$$\eta = \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) * 100 [\%]$$

η = Wirkungsgrad des GAK-Filters

c = Ablaufkonzentration des GAK-Filters [$\mu\text{g}/\text{l}$ oder ng/l]

c_0 = Zulaufkonzentration des GAK-Filters / der Ozonung [$\mu\text{g}/\text{l}$ oder ng/l]

Da die Eliminationsrate von Aktivkohle stark von den Zulaufkonzentrationen abhängig ist und diese je nach Abwasserzusammensetzung (Regenwetter, Trockenwetter) stark variiert, erfolgte im Rahmen der Datenauswertung zudem eine Unterteilung der Proben in Regen- und Trockenwetter. Die Unterteilung erfolgte in Abhängigkeit der gemessenen Leitfähigkeit und stellt sich wie folgt dar:

LF < 100 mS/m = Regenwetter

LF > 100 mS/m = Trockenwetter

Dabei wurde die im Labor gemessene Leitfähigkeit aus den 24h-MP im Zulauf der Versuchsanlage (PN-F) berücksichtigt. Der Übergang von Regenwetter zu Trockenwetter erfolgt im Klärprozess natürlich fließend. Eine Berücksichtigung des Mischwassereinflusses konnte jedoch anhand dieser Unterteilung nicht erfolgen.

Bei der Einstufung von Probenahmetagen für die Tabellen im Anhang als RW oder TW wurde aus den 15-Minutenwerte für den Ablauf des Klärwerkes der Mittelwert des Probenahmetages herangezogen.

Außerdem sind Box-Whisker-Diagramme wie folgt zu lesen: Die Box spannt sich vom 1. Quartil bis zum 3. Quartil auf und erfasst somit 50 % der Werte. Der Median ist als Querstrich dargestellt, der Mittelwert als Kreuz. Die Whisker außerhalb der Boxen spannen sich nach oben bis zum Maximum und nach unten bis zum Minimum (s. **Bild 16**). Als Ausreißer werden Datenpunkte bezeichnet, die 1,5-mal so groß sind wie der Interquartilsabstand (Abstand zwischen 1. und 3. Quartil).

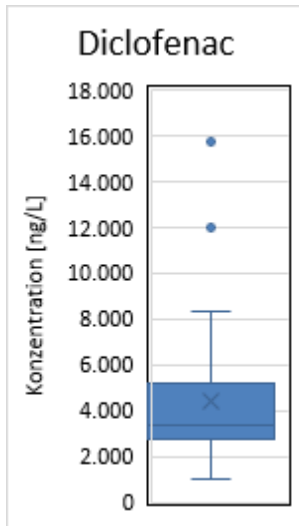


Bild 16: Leseschlüssel für Box-Whisker-Diagramme

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1 Zulauf zur Kläranlage

Das Projekt RedOxA verlief in 2021 bei höheren Wassermengen und geringeren Konzentrationen aus dem Einzugsgebiet als im Projekt AdOx Köln in 2018. Die Konzentrationen fielen geringer aus, als daß es sich durch die Verdünnung bei einem höheren Regenwasseranteil erklären ließe.

Dies betrifft sowohl den Zulauf des Klärwerkes wie auch den Ablauf der Nachklärung, den Zulauf der Pilotanlage. Ob dies eine einmalige Sonderheit des Jahres 2021 darstellt, oder in einen mehrjährigen Trend eingebettet, wird sich zeigen. Beides mag durch die Pandemie getriggert sein.

Der 2021er Rückgang des Konzentrationsniveaus stellt für die Kölner Klärwerke keine einmalige Sonderheit von Rodenkirchen dar, war tendenziell auch anderenorts zu verzeichnen.

5.1.1 Analytik Klärwerksbetrieb

Um Kalenderjahre 2021- und 2018 sowie die Versuchszeiträume von RedOxA und AdOx Köln unabhängig von den Probenahmetagen der Projekte zu vergleichen, wird ein Abgleich über die Mittelwert der 24h-Mischproben aus der Selbstüberwachung für die Nährstoffe CSB und Stickstoff sowie dem 24h-Mittelwert aus der Onlineüberwachung der Leitfähigkeit vorgenommen.

Für den Klärwerkszulauf zeigte sich im Kalenderjahr 2021 ein mit 3% leicht höherer Durchfluß. Die Konzentrationsparameter Leitfähigkeit, CSBges und Nges lagen mit 84-88% deutlich niedriger.

Für die Versuchszeiträume Mai-Oktober fiel der Unterschied deutlicher aus als für das gesamte Kalenderjahr: Von Mai bis Oktober 2021 lag der Durchfluß 9% deutlich höher als in 2018.

Die Konzentrationsparameter Leitfähigkeit, CSBges und Nges vom Mai-Oktober lagen 2021 bei 78-87% der Werte von 2018, in 2021 also um 13-22% niedriger.

5.1.2 Beprobung im Projekt

Das **Bild 19** zeigt die Konzentrationen von Ciprofloxacin, Valsartan, Losartan, Candesartan und Galaxolid im Zulauf zur KA Rodenkirchen. Ein Vergleich mit Messungen aus den Jahren 2017-2018 ist hier nicht möglich, da diese Stoffe im Rahmen der Untersuchungen zu „AdOx Köln“ nicht gemessen wurden. Die Zulaufkonzentrationen entsprechen den zuvor auf Kläranlagen gemessenen Konzentrationen ((MARGOT, et al., 2015); (BRÜCKNER, et al., 2018)) und zeigen neben den üblichen Schwankungsbereichen keine Auffälligkeiten. Eine Unterteilung der Konzentrationen nach Zuflusssituation (Regenwetter und Trockenwetter) ist dem **Anhang 9.1.2 und 9.1.3** zu entnehmen. Die wetterbedingte Unterteilung des Zulaufs zur Kläranlage hat an dieser Stelle jedoch keine weitere Relevanz für die nachstehend beschriebenen Untersuchungsergebnisse des BAK-Verfahrens und wird daher nicht weiter im Detail betrachtet. Zur Beurteilung der Eliminationsrate des Kombinationsverfahrens auf der KA Köln Rodenkirchen ist der Zufluss zur Versuchsanlage maßgeblich. So werden diverse Vermischungseffekte in den Becken, die im Rahmen des Klärprozesses auftreten, mitberücksichtigt.

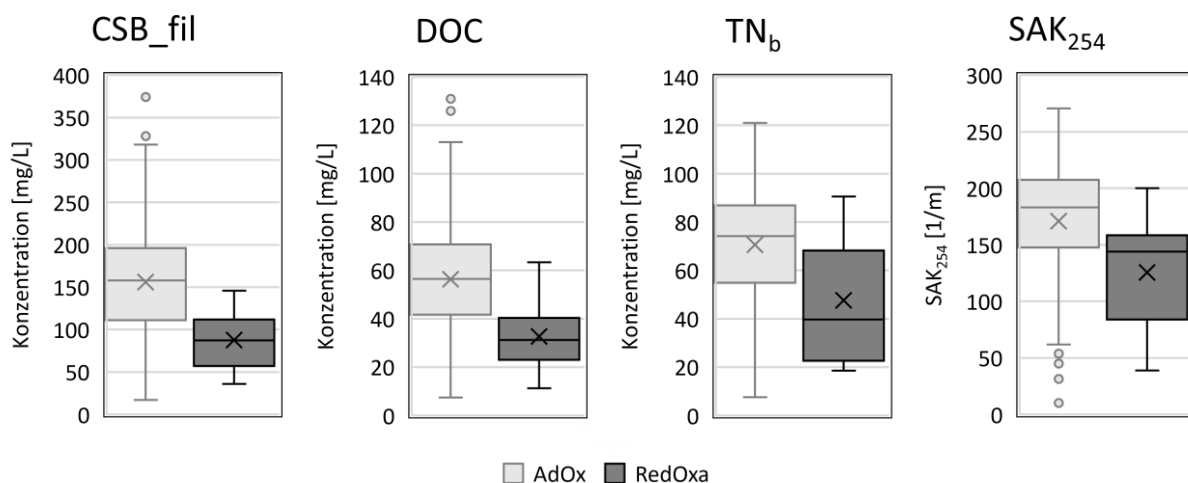


Bild 17: Standardparameter im Zulauf der Kläranlage im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021)

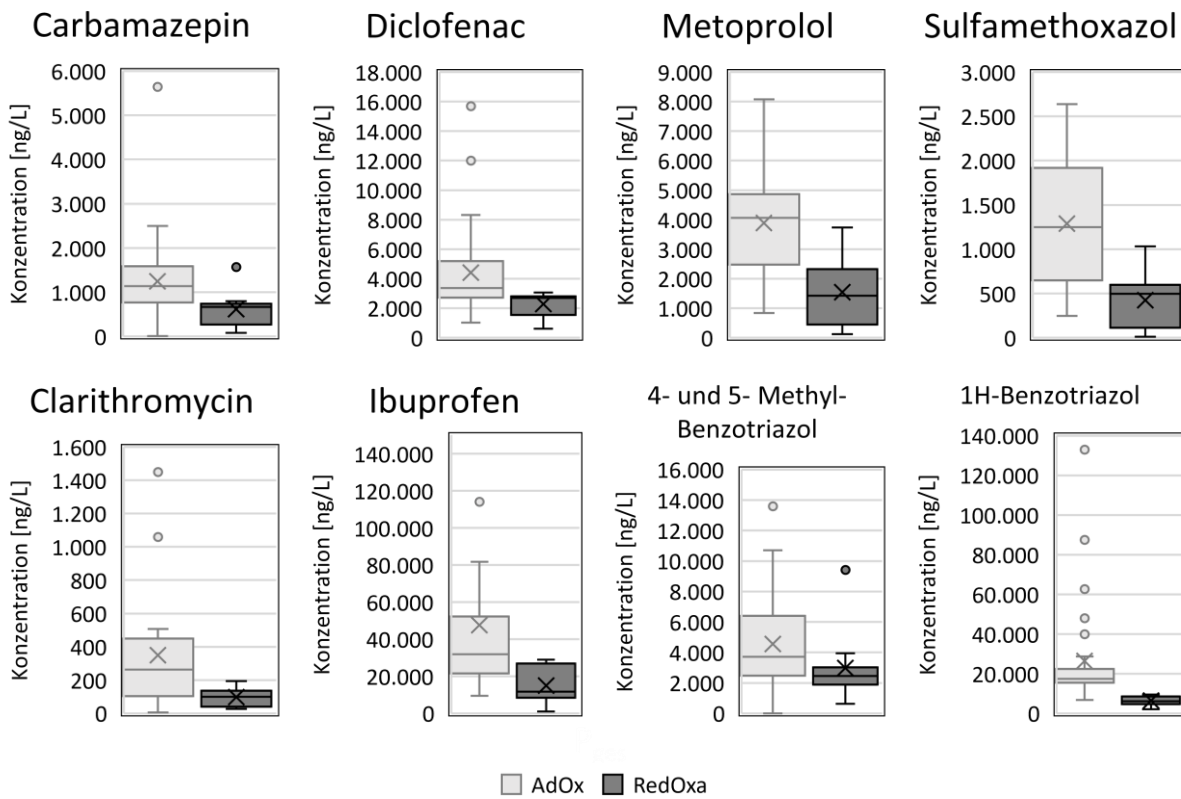


Bild 18: Spurenstoffkonzentration im Zulauf der Kläranlage im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxa (2021)

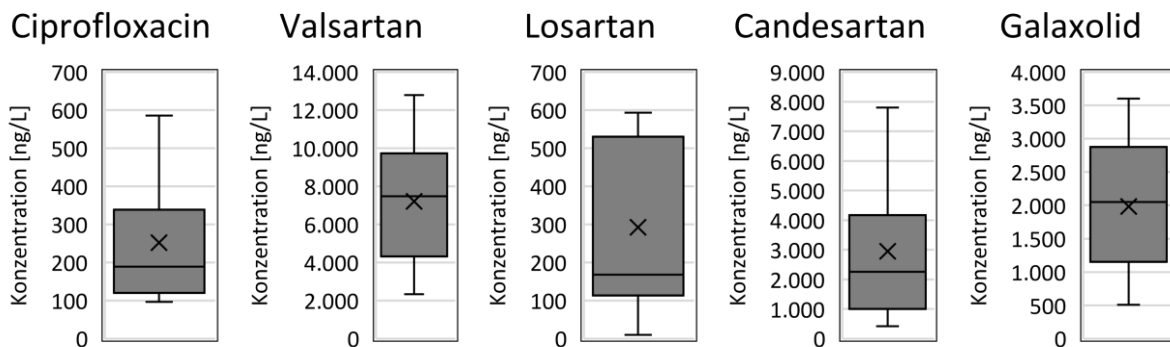


Bild 19: Spurenstoffkonzentration im Zulauf der Kläranlage (nur in RedOxa (2021) gemessen)

5.2 Zulauf zur Versuchsanlage

Abweichend zum Zulauf der Kläranlage ist es für den Zulauf zur Versuchsanlage nicht möglich, eine Einordnung über die Analytik des Klärwerksbetriebes vorzunehmen. Diese weist die Ergebnisse für den Ablauf des Klärwerkes aus, nicht für den Ablauf der Nachklärung aus. Die Ergebnisse beinhalten je nach behandeltem Teilstrom eine Mischung aus dem Zulauf der Pilotanlage (Ablauf Nachklärung im Bypass) und aus dem Ablauf der Pilotanlage.

Nachstehende Abbildungen stellen einen Auszug der analysierten Standardparameter und Spurenstoffe im Vergleich zu den Messungen aus dem Vorgängerprojekt „AdOx Köln“ als Boxplots dar. Die genaue Probenanzahl sowie die tabellarische Darstellung weitere Untersuchungsergebnisse sind dem **Anhang 9.2** zu entnehmen.

Analog zu den Ergebnissen der Untersuchungen im Kläranlagenzulauf, zeigen die Konzentrationen im Zulauf zur Versuchsanlage (PN-F) eine ähnliche Tendenz auf. Für die dargestellten Standardparameter liegt die Zulaufkonzentration, die im Rahmen der Untersuchungen im Jahr 2021 ermittelt wurden, deutlich unter den Werten der 2017-2018 ermittelten Konzentrationen. Auch die Spurenstoffe zeigen, bis auf Diclofenac und Ibuprofen, dieselbe abnehmende Tendenz auf.

Zwischen den Untersuchungen zu „AdOx Köln“ und „RedOxA“ wurde die Belüftung der Biologie im Mai 2020 umgestellt. Im Gegensatz zu der vorherigen dauerhaften Beckenbelüftung erfolgt derzeit eine bedarfsgerechte Belüftung, sodass sich ein gewisser Übergangsbereich bis zur vollständigen Belüftung einstellt. Diese Tatsache könnte einen negativen Einfluss auf den Abbau von Ibuprofen in der biologischen Stufe haben, sodass die Konzentration 2021 deshalb höher ausgefallen ist als 2017-2018. Insgesamt liegen die Konzentrationen der Standardparameter und der Spurenstoffe im Normalbereich für den Ablauf einer Kläranlage und zeigen die üblichen Schwankungen auf (MARGOT, et al., 2015).

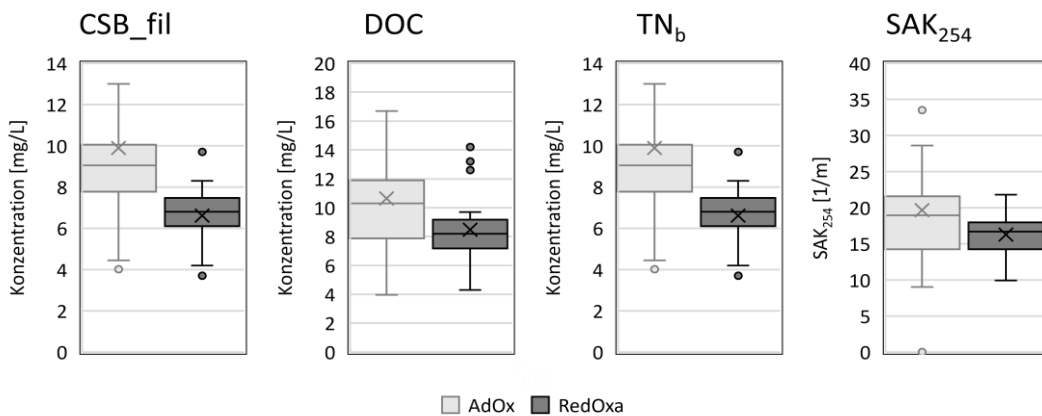


Bild 20: Standardparameter im Zulauf der Versuchsanlage im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021)

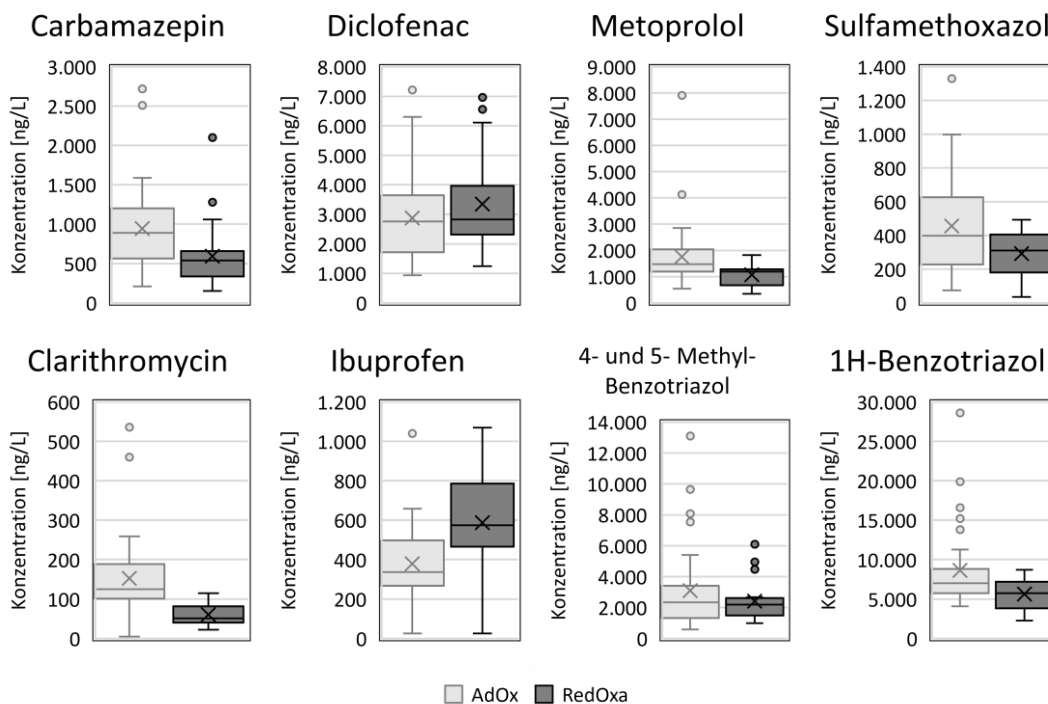


Bild 21: Spurenstoffkonzentration im Zulauf der Versuchsanlage im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021)

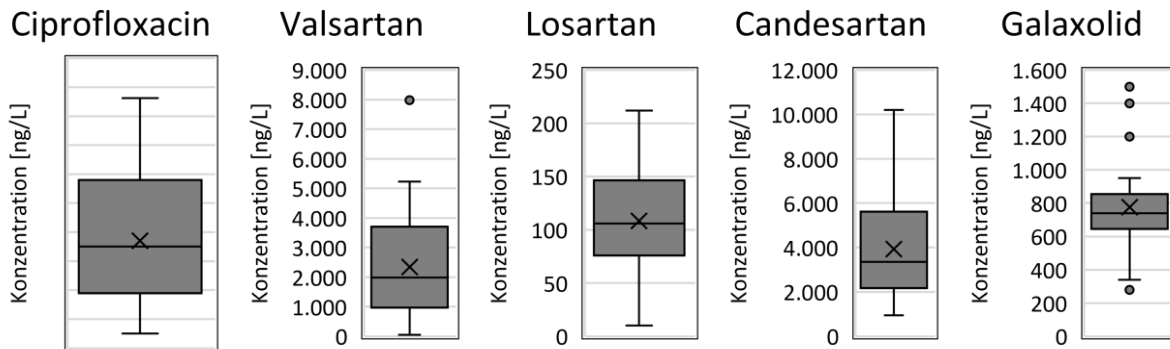


Bild 22: Spurenstoffkonzentration im Zulauf der Versuchsanlage (nur in RedOxA (2021) gemessen)

Hydrogencarbonat

In der Belegung des Klärwerkes Rodenkirchen wird zeitweise Kreide dosiert um die Säurekapazität anzuheben. Ein Teil des dosierten Hydrogencarbonates wird in der Belegung gestrippt oder mit dem Schlamm ausgetragen, ein Teil verbleibt und ist im Zulauf der Ozonung noch enthalten.

Zu Beginn

In der Versuchszeit von RedOxA wurde vom Mai-Oktober 2021 keine Kreide dosiert

In dem Monat November 2021 des Stufenversuches war in der Belegung 9,7 Tonnen Kreide dosiert worden, Im Monatsmittel entsprach das einer Dosierung an Hydrogencarbonat von etwa 20 mg/l.

Im Vergleich dazu war in der Betriebszeit des Vorprojektes AdOx Köln 2018 bis in den Juni hinein und somit in die ersten Betriebsphasen der Ozonung Kreide dosiert worden, im Juli-Oktober 2020 nicht.

5.2.1 Einfluss von Regenwetter auf den Zulauf zur Versuchsanlage

Prinzipiell ist davon auszugehen, dass Regenwetter einen verdünnenden Einfluss auf das Konzentrationsniveau von Spurenstoffen (LAUNAY, 2017) im Zulauf zur Versuchsanlage hat. Dies betrifft vor allem Spurenstoffe, die kaum oder nur wenig vom Klärprozess beeinflusst werden. Zur Einschätzung des Regenwettereinflusses auf den Zulauf zur Versuchsanlage wird, wie in **Kapitel 4.3** beschrieben, die Leitfähigkeit (LF) im Zulauf zur Versuchsanlage herangezogen. Anhand des Vorgehens wurden die Probenahmetage sowohl für den Untersuchungszeitraum 2017-2018 (AdOx Köln) als auch 2021 (RedOxA) in Trocken- und Regenwetter unterteilt und nachstehend sowohl ausgewählte Standardparameter- als auch Spurenstoffeliminationen für beide Lastfälle sowie für das gesamte Abwasser, ohne Unterteilung („Alle“), dargestellt. Eine detaillierte, tabellarische Auswertung zum Einfluss von Regenwetter auf den Zulauf der Versuchsanlage ist dem **Anhang 9.2** zu entnehmen.

Für alle in **Bild 23** dargestellten Standardparameter zeigt sich beim Vergleich der unterschiedlichen Zuflüsse ein deutlicher Verdünnungseffekt bei RW. So wird die CSB-Konzentration im Zulauf der Versuchsanlage von im Mittel 25 mg/l auf 20 mg/l (Ergebnisse Untersuchungen RedOxA) reduziert. Auch der DOC erfährt bei RW eine Reduktion von im Mittel 10 mg/l auf 7 mg/l. Der Vergleich zwischen den Untersuchungen im Rahmen von „AdOx Köln“ und von „RedOxA“ zeigt auch, wie bereits in **Kapitel 5.1** dargestellt, eine unterschiedliche Zulaufsituation. Für alle aufgeführten Parameter, außer Nitrit, ist eine Reduktion zu verzeichnen (z.B. $C_{DOC,AdOx,Alle} = 11 \text{ mg/l}$, $C_{DOC,RedOxA,Alle} = 8 \text{ mg/l}$). Aufgrund der Durchmischung in den Becken und der Eliminationsrate gegenüber den aufgeführten Parametern in der Kläranlage ist der Unterschied jedoch nicht so stark ausgeprägt

wie im Zulauf zur Kläranlage (s. **Kapitel 5.1**). Eine Erhöhung der Nitritkonzentration im Ablauf der Nachklärung kann aus der Umstellung der Belüftung auf frachtabhängige Fahrweise im Mai 2020, also zwischen den Untersuchungszeit-räumen in 2017/2018 und 2021 resultieren (s. dazu **Kapitel 5.1**).

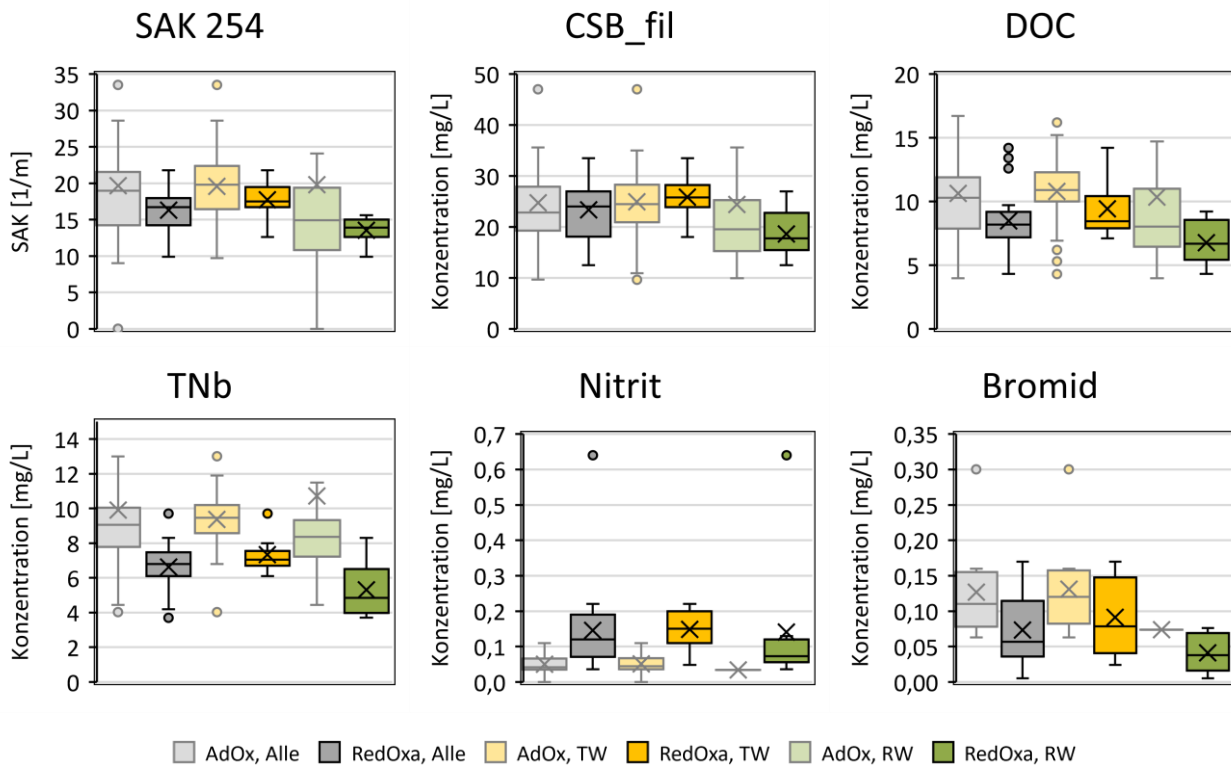


Bild 23: Standardparameter im Zulauf der Versuchsanlage unterteilt in RW und TW, im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021)

Im nachstehenden **Bild 24** wird die Konzentration im Zulauf zur Versuchsanlage von vier ausgewählten Spurenstoffen unterteilt in RW und TW bzw. für den Gesamtzufluss („Alle“) dargestellt. Die detaillierte Auswertung der restlichen untersuchten Spurenstoffe befindet sich in **Anhang 9.2**.

Für die vier Spurenstoffe ist ein deutlicher Einfluss auf die Zulaufkonzentration durch die Zuflusssituation zu erkennen. So reduziert sich die Konzentration im Zulauf zur Versuchsanlage deutlich durch die Verdünnung, die bei Regenwetter auftritt. Beispielsweise verringert sich die Konzentration von Diclofenac von etwa 4.000 ng/l bei TW auf etwa 2.200 ng/l bei RW (Untersuchungen „RedOxA“). Der Vergleich der beiden Untersuchungszeiträume („AdOx Köln“ und „RedOxA“) zeigt, wie bereits in **Kapitel 5.1** beschrieben, für fast alle Spurenstoffe eine Reduktion für das Jahr 2021 (Vergleich 2017/2018). Nur für Diclofenac und Ibuprofen (s. **Anhang 9.2**) ist ein Anstieg in der Zulaufkonzentration zu verzeichnen. Insgesamt ist festzuhalten, dass Spurenstoffkonzentrationen je z.B. nach saisonalen Effekten, Verhalten der Bevölkerung (Medikamenten-entsorgung über Toilette) und Ersatz durch biologisch abbaubare Stoffe gewissen Schwankungen unterliegen. Diese Schwankungen sind vor allem für den Einsatz von Aktivkohle zur Spurenstoffelimination von Bedeutung, da die Adsorptionsrate maßgeblich von der Spurenstoffkonzentration im Abwasser abhängig ist (s. auch **Kapitel 5.4 bis 5.6**). Mit einer der Kohle vorgeschalteten Ozonung, die flexibler auf solche Schwankungen reagieren kann, kann eine dauerhaft vergleichmäßigte Spurenstoffelimination erreicht werden (s. **Kapitel 5.6**). Diese Schwankungen sind vor allem für den Einsatz von Aktivkohle zur Spurenstoffelimination von Bedeutung, da die Adsorptionsrate maßgeblich

von der Spurenstoffkonzentration im Abwasser abhängig ist (s. auch **Kapitel 5.4** bis **5.6**). Mit einer der Kohle vorgeschalteten Ozonung, die flexibler auf solche Schwankungen reagieren kann, kann eine dauerhaft vergleichmäßigte Spurenstoffelimination erreicht werden (s. **Kapitel 5.6**).

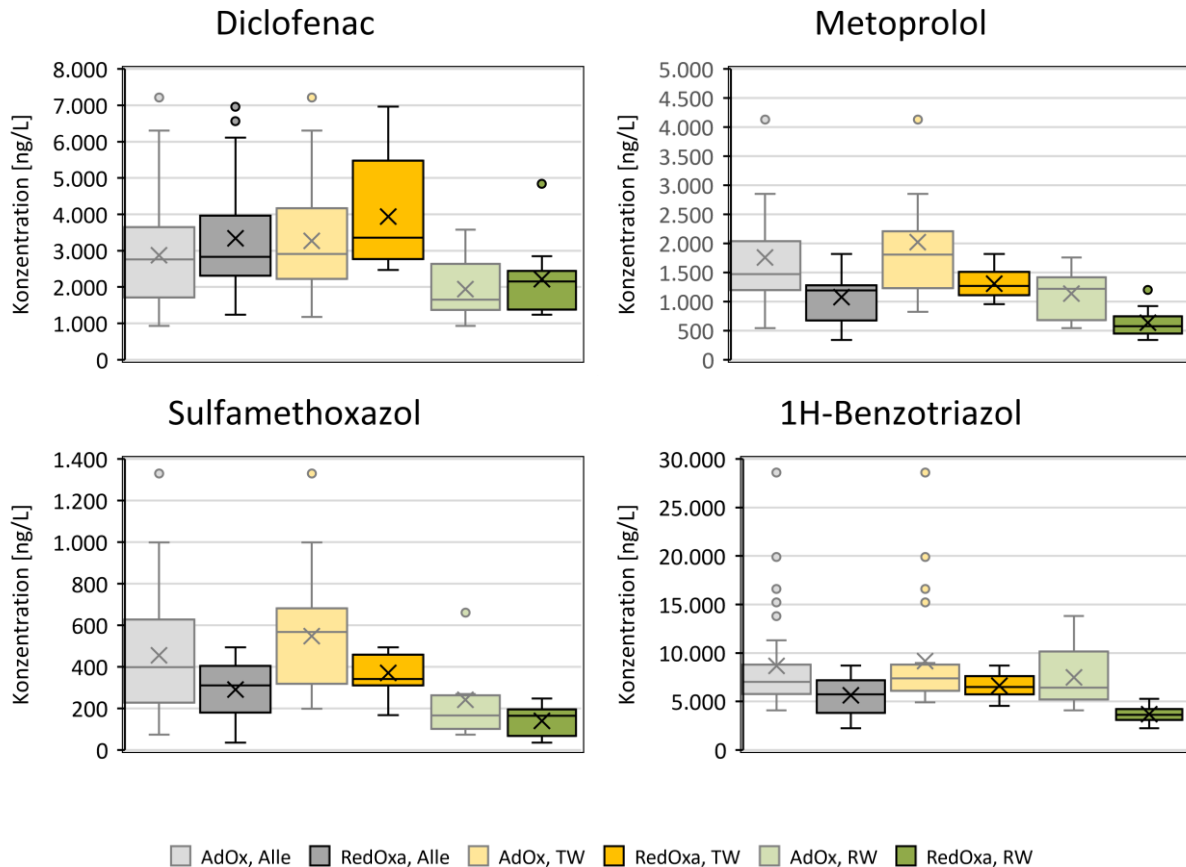


Bild 24: Spurenstoffkonzentration im Zulauf der Versuchsanlage unterteilt in RW und TW, im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021)

5.3 Untersuchung der Ozonung

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Untersuchungen für die großtechnische Ozonanlage dargestellt. In diesem Rahmen werden Ergebnisse der 24-h-Mischproben an den Probenahmestellen PN-F (Zulauf zur Ozonanlage) und PN-D (Ablauf der Ozonanlage), sowie die Elimination verschiedener Stoffe zwischen diesen beiden Probenahmestellen betrachtet. Insgesamt wurde die Ozonanlage im Rahmen des Projektes an 22 Tagen beprobt. Die jeweiligen Sollwerteneinstellungen und wichtigsten Rahmenbedingungen können **Tabelle 15** entnommen werden.

Außerdem werden die Betriebsdaten (Sondenmesswerte, Daten des Ozongenerators etc.), die als 15-Minuten-Onlinewerte für den gesamten Zeitraum vorliegen, ausgewertet. Um Bezüge zu den Daten der 24-h-Mischproben herstellen zu können, wurden die 15-Minuten-Daten für die jeweiligen Probenahmetage gemittelt.

5.3.1 Betriebsparameter

Steuerung und Regelung der großtechnischen Ozonanlage

Wie im Rahmen des Projektes AdOx Köln (BAUR, et al., 2020) ist ein Betrieb der Ozonanlage Köln Rodenkirchen mit verschiedenen Steuer- bzw. Regelstrategien möglich. Bereits umgesetzt wurde die volumenproportionale Steuerung, bei der eine vorgegebene Ozonmenge proportional zum Zulaufvolumenstrom dosiert wird. Der Vorteil dieser Dosierstrategie ist die sehr einfache Umsetzbarkeit, da keine aufwändige Sondentechnik benötigt wird. Nachteilig sind jedoch die nicht angepasste Dosierung des Ozons an die Abwasserbelastung bzw. die schwankenden Spurenstoffkonzentrationen im Abwasser (FLEINER, et al., 2015). Dadurch kann es insbesondere bei hohen Zulaufwassermengen (Regenwetter) zu Situationen der Überdosierung mit weiteren nachteiligen Effekten, wie verstärkte Bildung von Oxidationsnebenprodukten und erhöhter Energieverbrauch, kommen. Deshalb wurde diese Einstellung für die Inbetriebnahme der Anlage verwendet (Versuchsphase 2) (siehe **Tabelle 18**). Als Sollwert wurden $3 \text{ mgO}_3/\text{L}$ gewählt da im Rahmen von AdOx gezeigt werden konnte, dass eine 80 %ige Elimination der Leitsubstanzen des Kompetenzzentrum Spurenstoffe NRWs (Carbamazepin, Diclofenac, Clarithromycin, Metoprolol, Sulfamethoxazol und 1 H-Benzotriazol (ARGE, 2016)) mit einer spezifischen Ozondosis von $0,41 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ erreicht werden kann. Bei einem mittleren DOC im Zulauf der Ozonanlage von ca. 10 mg/L (vgl. **Anhang 9.3**) ergibt sich eine notwendige volumenproportionale Ozondosis von $4,1 \text{ mgO}_3/\text{L}$. Um dem nachgeschalteten BAK-Filter Rechnung zu tragen wurde die Ozondosis zur Inbetriebnahme mit $3 \text{ mgO}_3/\text{L}$ etwas geringer angesetzt.

Im Rahmen von AdOx war zudem festgestellt worden, dass sich der etaSAK_{254} als Surrogatparameter für die Spurenstoffelimination eignet. Auch (BAHR, et al., 2007), (FLEINER, et al., 2015) und (ALTMANN, et al., 2014) haben diesen Zusammenhang festgestellt und zudem herausgefunden, dass eine Regelung der Ozondosierung nach dem etaSAK_{254} einige entscheidende Vorteile bietet. So ist die Regelung nach dem etaSAK_{254} bedarfsgerecht an die jeweilige Zulaufsituation angepasst und es wird nur so viel Ozon eingetragen wie für eine bestimmte Spurenstoffelimination notwendig ist. Zudem kann auch Ozonzehrung durch Nitrit ausgeglichen werden (SCHAAR, 2015). Ein Nachteil der etaSAK_{254} -Regelung sind die benötigten Sonden, die einen hohen Betriebs- und Wartungsaufwand bedürfen (siehe **Kapitel 3.2** und **Anhang 9.4**). Im Rahmen von RedOxA wurden sowohl im Zu- als auch im Ablauf SAK_{254} -Sonden mit Trübungskorrektur bei einer Wellenlänge von 550 nm eingesetzt, sodass im Nachfolgenden der online gemessene trübungskorrigierte SAK_{254} sowie der daraus berechnete etaSAK_{254} als $\text{SAK}_{254,\text{korr}}$ bzw. $\text{etaSAK}_{254,\text{korr}}$ angegeben werden. Zunächst wurde im Rahmen von RedOxA ein Sollwert für die $\text{etaSAK}_{254,\text{korr}}$ -Regelung von 30 % eingestellt (vgl. **Tabelle 18**, Versuchsphase 3a und 3b). Nach Auswertung der ersten Versuche zeigte sich, dass bei einem Sollwert von 30 % hohe Ozondosierungen von zumeist über den 4 mg/L (vgl. **Tabelle 18**) notwendig waren und die Spurenstoffelimination deutlich höher war als im Rahmen des Projektes gewünscht. Deshalb wurde der Sollwert auf 20 % reduziert (Versuchsphase 4a, 4b, 4c, 6 und 7). Wie **Tabelle 18** zeigt liegt die bei dieser Einstellung resultierende mittlere Ozondosis zwischen $2,4 \text{ mgO}_3/\text{L}$ und $3,5 \text{ mgO}_3/\text{L}$.

Unabhängig von der Art der Steuerung oder Regelung und vom Wetter zeigt **Tabelle 18**, dass eine gute Übereinstimmung zwischen den eingestellten Sollwerten und den gemessenen Ist-Werten der Anlage besteht. Ausnahmen sind hier der 28.06., bei dem der Sollwert von 30 % $\text{etaSAK}_{254,\text{korr}}$ durch Limitierungen am Ozongenerator nicht erreicht werden konnte, sowie der 13.10. und 18.10. An diesen beiden Tagen war eine der SAK -Sonden ausgefallen, sodass die Ist-Wert-Berechnung und somit die Regelung nicht mehr funktionierte und die Ozonanlage mit der vorgegebenen Mindestdosierung von $1,5 \text{ mgO}_3/\text{L}$ beschickt wurde.

Bei der Regelung nach dem $\text{etaSAK}_{254,\text{korr}}$ fällt zudem auf, dass bei Regenwetter (RW) weniger Ozon dosiert werden muss, um den Sollwert zu erreichen, als bei Trockenwetter. In Versuchsphase 4b werden an den

Regenwettertagen im Mittel maximal 2,6 mgO₃/L dosiert, wohingegen am 25.08. (Trockenwetter) 3,0 mgO₃/L dosiert werden. Dies zeigt, dass durch die etaSAK_{254,korr}-Regelung eine bedarfsgerechte, an die Zulaufsituation angepasste Ozondosierung möglich ist.

Tabelle 18: SollwertEinstellung, Rahmenbedingung sowie Ist-Werte der Ozonanlage an den Probenahmetagen

Versuchsphase	PN-Tag [2021]	Sollwert [mg/l]/ [%]	Ablauf KA [l/s]	Leitfähigkeit [mS/m]	RW-Tag (LF < 100 mS/m)	Ozondosis [mgO ₃ /l]	eta SAK ₂₅₄ [%]
2	14.6	3,0 mg/l	117 ± 43	155 ± 2		2,95 ± 0,32	50,6 ± 1,6
	16.6	3,0 mg/l	120 ± 38	159 ± 2		2,98 ± 0,2	27,9 ± 20,7
3a	21.6	30%	360 ± 57	55 ± 5	X	4,11 ± 0,3	29,7 ± 2,2
	23.6	30%	231 ± 161	60 ± 6	X	4,61 ± 0,32	29,1 ± 1,8
	28.6	30%	169 ± 112	140 ± 4		4,87 ± 0,51	25,0 ± 3,2
	5.7	30%	557 ± 38	41 ± 7	X	3,21 ± 0,34	29,5 ± 3,3
	7.7.	30%	113 ± 34	77 ± 12	X	3,99 ± 0,42	30,0 ± 1,8
4a	9.8	20%	150 ± 123	109 ± 2		3,32 ± 0,53	20,0 ± 3,0
	11.8	20%	190 ± 149	72 ± 3	X	2,95 ± 0,39	19,9 ± 1,6
3b	16.8	30%	226 ± 179	147 ± 4		4,03 ± 0,52	29,5 ± 2,3
	18.8	30%	141 ± 33	112 ± 6		4,31 ± 0,09	29,5 ± 1,1
4b	23.8	20%	123 ± 55	79 ± 2	X	2,61 ± 0,81	21,0 ± 6,0
	25.8	20%	116 ± 40	122 ± 4		3,01 ± 0,26	20,0 ± 1,6
	30.8	20%	302 ± 195	52 ± 5	X	2,07 ± 0,59	20,3 ± 4,1
	1.9	20%	118 ± 40	99 ± 7	X	2,54 ± 0,16	20,0 ± 2,0
4c	6.9	20%	116 ± 44	149 ± 1		3,02 ± 0,39	19,9 ± 34,6
	8.9	20%	120 ± 37	155 ± 1		3,44 ± 0,28	20,0 ± 1,5
	13.9	20%	1089 ± 38	132 ± 3		3,48 ± 1,01	19,4 ± 4,3
6	6.10	20%	150 ± 107	119 ± 4		2,72 ± 0,27	20,0 ± 1,5
	11.10	20%	129 ± 76	136 ± 10		2,4 ± 0,38	19,9 ± 2,6
7	13.10	20%*	186 ± 127	62 ± 4	X	1,55 ± 0,23	20,9 ± 1,8**
	18.10	20%*	102 ± 40	128 ± 3		1,51 ± 0,11	26,9 ± 2,2**

* Mindestdosierung von 1,5 mgO₃/L, da Ausfall einer SAK-Sonde **Durch Sondausfall beeinflusst

Um die Funktionsweise der etaSAK_{254,korr}-Regelung im Detail zu erläutern sind in **Bild 25** ausgewählte Betriebsdaten über einen Zeitraum von sechs Tagen dargestellt. Anhand der Leitfähigkeit im Ablauf lässt sich deutlich ein Niederschlagsereignis erkennen, in dessen Folge die Leitfähigkeit im Ablauf der Kläranlage innerhalb eines Tages von 110 mS/m auf ca. 70 mS/m absinkt. Anschließend steigt die Leitfähigkeit über einen Zeitraum von vier Tagen langsam wieder an. Das Regenereignis wird von einem leichten Abfall des SAK_{254,korr} im Zulauf der Ozonanlage begleitet (siehe lila Pfeil). An den Signalen für den Soll- und Ist-Wert des etaSAK_{254,korr} ist erkennbar, dass die Regelung das Absinken des SAK_{254,korr} im Zulauf gut nachfährt und der Sollwert konstant eingehalten wird. Der durch das Regenereignis verringerte Ozonbedarf wird am Absinken der Ozondosis nochmals deutlich.

Am 13.08.2021 wurde der Sollwert des etaSAK_{254,korr} von 20 % auf 30 % erhöht. In Folge dieser Erhöhung steigt die Ozondosis deutlich an. Insgesamt kann aber für beide Sollwerte eine gute Übereinstimmung zwischen Soll- und Ist-Wert festgestellt werden. Weitere Auswertungen zu den SAK_{254,korr}-Sonden und der etaSAK_{254,korr}-Regelung befinden sich im **Anhang 9.4** und eine Zusammenfassung von Online-Daten im **Anhang 9.9**.

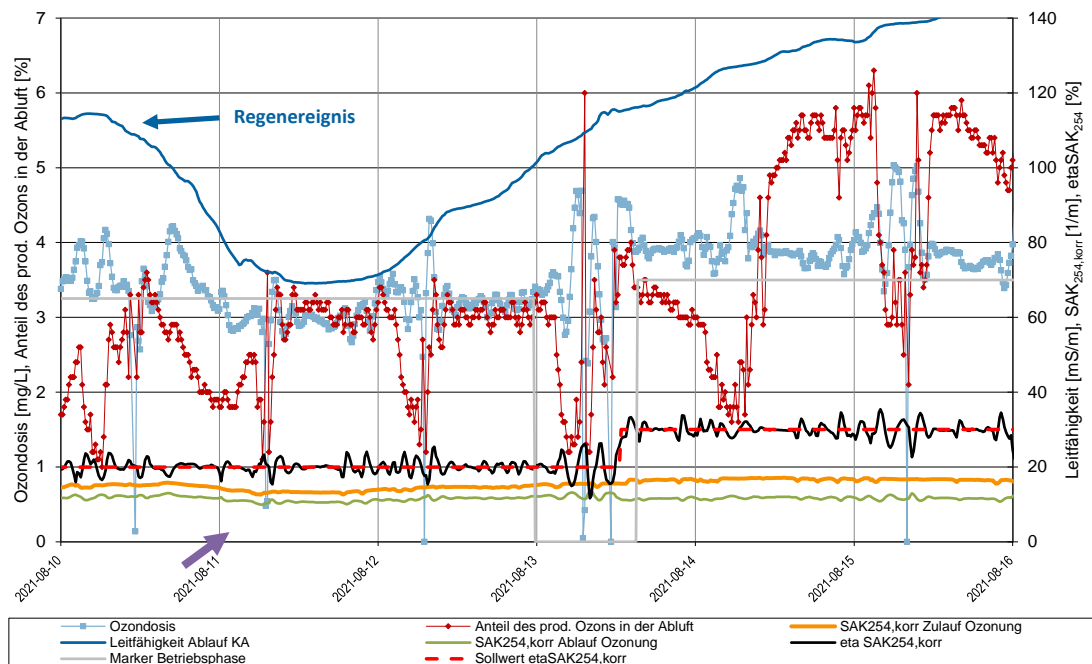


Bild 25: SAK_{254,corr}-Messung im Zu- und Ablauf der Ozonanlage, eta SAK₂₅₄, Produktgasfracht und Leitfähigkeit für den Zeitraum vom 10.08.2021 bis 16.08.2021

Da es sich bei der Ozonerzeugung um einen sehr energieintensiven Prozess handelt, ist es ein Ziel, durch Anlagendesign und -betrieb sicherzustellen, dass ein Großteil des erzeugten Ozons auch für die Oxidation der Abwasserinhaltsstoffe zur Verfügung steht (RÖDEL, et al., 2019). Deshalb wurde neben der Messung der Ozonkonzentration in der Abluft auch eine Volumenstrommessung integriert. Mithilfe dieser Messtechnik kann die Ozonmenge in der Abluft und ihr Anteil am produzierten Ozon berechnet werden. Der Anteil des produzierten Ozons in der Abluft liegt im betrachteten Zeitraum von sechs Tagen zwischen 1 % und 7 %.

Deutlich erkennbar ist, dass in den Nachtstunden der Anteil an Ozon in der Abluft abnimmt, da sich die Wassermenge im Zulauf zur Ozonanlage deutlich reduziert, die Menge an produziertem Ozon abnimmt und somit auch weniger Ozon in der Abluft vorhanden ist. Diesen Zusammenhang zeigt auch **Bild 26**, das die Produktgasfracht (produzierte Ozonmenge) der Eintragungseffizienz (1-Anteil des prod. Ozons in der Abluft, Berechnung in **Anhang 9.3**) gegenüberstellt.

Außerdem hat die Erhöhung des etaSAK_{254,corr}-Sollwertes am 13.08.2021 einen deutlichen Anstieg des Ozons in der Abluft zur Folge. Den Zusammenhang zwischen Ozondosis und Eintragungseffizienz zeigt **Bild 28**. Die Eintragungseffizienz ist bei geringen Ozondosierungen bzw. Produktgasfrachten am höchsten, das heißt, dass dann das Ozon bestmöglich ausgenutzt wird. Zeiträume maximaler Ozondosierung sollten daher vermieden werden.

Bild 27 zeigt die Häufigkeitsverteilung der Eintragungseffizienz für den gesamten Untersuchungszeitraum. In 90 % der untersuchten Zeitschritte liegt die Eintragungseffizienz bei über 96 %, was zeigt, dass das produzierte Ozon in der Kölner Ozonanlage überwiegend zur Oxidation der Abwasserinhaltsstoffe genutzt wird und nicht über die Abluft verloren geht. (RÖDEL, et al., 2019) definieren eine Eintragungseffizienz von > 98 % als Normalbetrieb. Dieser Wert wird in der Ozonanlage in Köln Rodenkirchen in 70 % der Fälle erreicht. Untersuchungen auf der Kläranlage Duisburg-Vierlinden ergaben Ozon-Eintragungseffizienzen von überwiegend größer 90 % und zeigten, analog zu den Daten aus Köln Rodenkirchen eine Abnahme der Eintragungseffizienz bei höheren Ozondosierungen (ARGE, 2014).

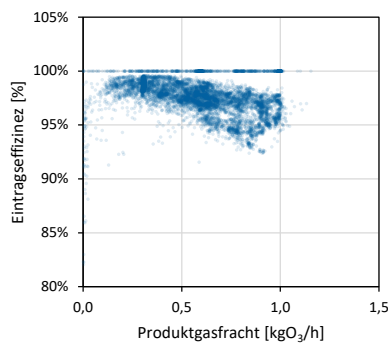


Bild 26: Eintragungseffizienz über Produktgasfracht für den gesamten Untersuchungszeitraum

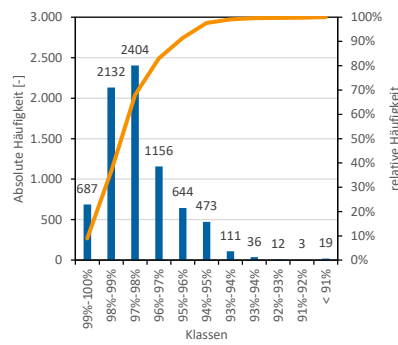


Bild 27: Häufigkeitsverteilung Eintragungseffizienz für den gesamten Untersuchungszeitraum

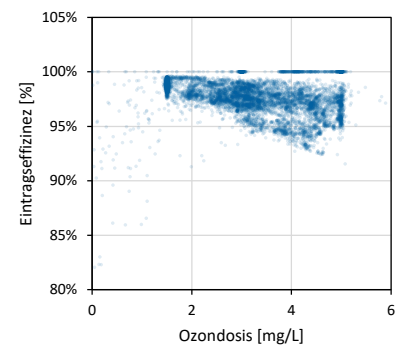


Bild 28: Eintragungseffizienz über Ozonodosis für den gesamten Untersuchungszeitraum

Da durch das Ozon in der Abluft die Ozonmenge reduziert wird, die für die Oxidation der Abwasserinhaltsstoffe genutzt wird, ist es üblich, neben der Ozonodosis (der dem Ozon zugegebenen Ozonmenge (D)) auch den Ozoneintrag (E) anzugeben. Der Ozoneintrag berechnet sich aus der produzierten Ozonmenge abzüglich der Ozonmenge in der Abluft bezogen auf die Wassermenge im Zulauf der Ozonanlage (Berechnung siehe **Anhang 9.3**). Je geringer der Ozoneintrag von der Dosis abweicht, desto mehr Ozon steht zur Oxidation der Spurenstoffe zur Verfügung. **Bild 29** zeigt den Verlauf der Ozonodosis und des Ozoneintrags für drei Tage. Der Ozoneintrag ist dauerhaft etwas niedriger als die Ozonodosis, was auch in der Eintragungseffizienz gesehen werden kann, die unter 100 % liegt.

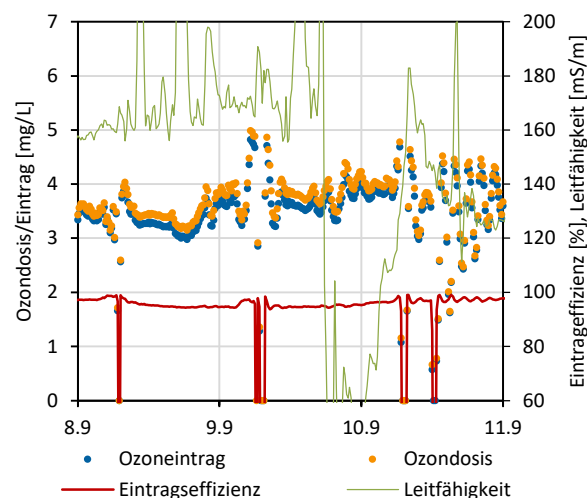


Bild 29: Ozon-Eintragungseffizienz über Ozonodosis / Ozoneintrag für den Zeitraum 08.09.21 bis 11.09.21

Im Ablauf der Ozonanlage Köln Rodenkirchen konnte im Lauf der Projektlaufzeit kein Ozon detektiert werden. Dies lässt darauf schließen, dass die Ozonanlage ausreichend groß dimensioniert ist, um eine vollständige Ozonzehrung zu gewährleisten.

Um verschiedene Ozonanlagen oder ein- und dieselbe Ozonanlage bei verschiedenen Zulaufsituationen vergleichen zu können, wird in der Regel die nitritkorrigierte spezifische Ozonodosis ($D_{DOC,korr}$) verwendet (PINNEKAMP, et al., 2015); (ANTONIOU, et al., 2013). Bei der Berechnung von $D_{DOC,korr}$ (siehe **Anhang 9.3**) wird der ozonzehrende Einfluss des DOC und des Nitrits im Zulauf der Ozonanlage berücksichtigt.

5.3.2 Standardparameter

Das Hauptziel der Abwasserozonung ist die Elimination anthropogener Spurenstoffe, als Nebeneffekte werden auch abwasserbürtige Keime (ABEGGLEN, et al., 2009) und abwassertypische Standardparameter eliminiert. **Bild 30** zeigt die Elimination der Standardparameter $CSB_{\text{filtriert}}$, DOC und SAK_{254} in der Ozonanlage. Die Elimination ist nach den verschiedenen Sollwert-Einstellungen der Ozonanlage sortiert. Die erste Balkengruppe zeigt die nitritkorrigierte DOC-spezifische Ozondosis während der Versuchsphasen. Es ist deutlich erkennbar, dass bei einem eingestellten Sollwert von 30 % $\eta_{SAK_{254,korr}}$ die höchste $D_{DOC,korr}$ erreicht wird. Die zweite Balkengruppe zeigt die Elimination des $SAK_{254,korr}$ (entspricht $\eta_{SAK_{254,korr}}$), die aus den SAK_{254} und SAK_{550} -Messwerten der 24-h-Mischprobe im Zu- und Ablauf der Ozonung berechnet wurde. Es fällt auf, dass ein $\eta_{SAK_{254,korr}}$ -Sollwert von 20 % in der Regelung (grauer Balken) in einem höheren $\eta_{SAK_{254,korr}}$ in den Labormesswerten resultiert. Auf diesen Effekt und die zu Grunde liegenden Probleme wird in **Anhang 9.4** detailliert eingegangen. Insgesamt wird der $SAK_{254,korr}$ in der Ozonanlage deutlich reduziert.

Im Vergleich zum $SAK_{254,korr}$ werden $CSB_{\text{filtriert}}$ und DOC nur zu einem geringen Grad von maximal 22 % ($CSB_{\text{filtriert}}$) und 10 % (DOC) eliminiert. Bei niedrigeren Ozondosierungen tritt teilweise sogar eine negative Elimination dieser Parameter auf. Diese ist jedoch unwahrscheinlich, sodass eher ein Problem bei der Probenahme bzw. Analytik vermutet wird (z.B. eine Kontamination der Ablaufprobe, was zu höheren Konzentrationen im Ablauf als im Zulauf der Ozonanlage führt). Die Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen von (MIEHE, et al., 2017) der feststellen konnte, dass die CSB-Elimination in einer Ozonanlage von ca. 10 % bis 20 % erreicht wird. Für den DOC stellten (MIEHE, et al., 2017) nur eine geringe Abnahme fest, jedoch werden bei der Ozonung Molekülstrukturen angegriffen, die den DOC besser biologisch verfügbar machen, sodass ein Abbau in nachgeschalteten biologischen Stufen möglich ist. Dieser Effekt konnte durch die LC-OCD-Analyse (**Kapitel 5.3.3**) nachgewiesen werden.

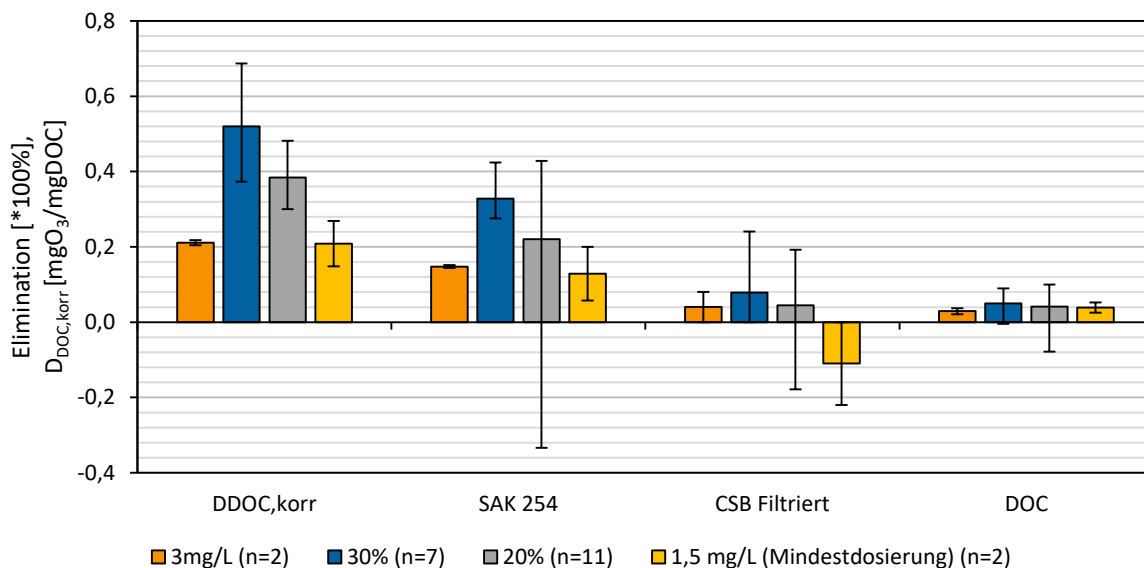


Bild 30: Mittlere Elimination ausgewählter Standardparameter in der Ozonung (Fehlerbalken geben Min- und Max-Wert an)

Neben dem DOC und $CSB_{\text{filtriert}}$ hat Ozon einen Einfluss auf die Nitrit-Konzentration im Abwasser. Nitrit (NO_2) ist stark ozonzehrend, weshalb die spezifische Ozondosis zumeist um die Nitritoxidation korrigiert wird. Die Oxidation von Nitrit verbraucht dabei $3,4 \text{ gO}_3/\text{gNO}_2\text{-N}$ (BÖHLER, et al., 2013). Zudem weißt Nitrit im Vergleich mit anderen Abwasserinhaltsstoffen eine hohe Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit Ozon auf $3,7 \times 10^5 \text{ Ms}^{-1}$ (RÖDEL, et al., 2019). Dadurch kann angenommen werden, dass im Zulauf einer Ozonanlage vorhandenes Nitrit nahezu vollständig oxidiert wird. Um dennoch ausreichend Ozon für die Spurenstoffelimination zur Verfügung

zu haben, muss die Nitritoxidation im Rahmen der Steuerung und Regelung berücksichtigt werden, sofern regelmäßig relevante Nitritkonzentrationen im Zulauf der Ozonanlage zu erwarten sind. Die im Rahmen von RedOxA vornehmlich angewandte Regelung nach dem $\text{etaSAK}_{254,\text{kor}}$ berücksichtigt die Nitritoxidation und ermöglicht so eine konstante Spurenstoffelimination (FLEINER, et al., 2015).

Im Jahr 2018, im Rahmen des Vorgängerprojektes AdOx Köln, wurde festgestellt, dass es auf der Kläranlage Köln Rodenkirchen periodisch zu Nitritbildungen von bis zu 0,11 mg/L kommt. Diese Nitritkonzentrationen führten dann, unter Annahme einer vollständigen Nitritoxidation (es lagen keine Ablaufwerte vor), zu einer Reduktion der spezifischen Ozondosis (d.h. der Ozonmenge, die wirklich für die Spurenstoffelimination zur Verfügung steht) von bis zu 29 % (BAUR, et al., 2020). Aufgrund der Nitritoxidation muss also deutlich mehr Ozon erzeugt werden, um eine ausreichende Spurenstoffelimination zu gewährleisten. Da die Ozonerzeugung sehr energieintensiv ist, wurde entschieden, das Nitrit-Monitoring in RedOxA fortzuführen und zusätzlich den Ablauf der Ozonanlage zu beproben, um feststellen zu können, wieviel Nitrit tatsächlich oxidiert wird. Ziel der Untersuchungen ist es festzustellen, in welchem Maße die Nitritoxidation beeinflusst wird und ob dem durch bestimmte Einstellungen, entgegengewirkt werden kann. Insgesamt wurde an 22 Tagen Nitrit in der 24-h-Mischprobe des Zu- und Ablaufs bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Bild 31** (links) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Nitritkonzentrationen im Zulauf der Ozonanlage bis zu 0,22 mg/L, einmalig sogar bis zu 0,65 mg/L, betragen und somit gegenüber 2018 deutlich angestiegen sind. Dieser Anstieg ist durch eine Veränderung der biologischen Stufe der Kläranlage Köln Rodenkirchen begründet. Im Mai 2020 wurde das Begasungsregime optimiert und in der Folge können die erhöhten Nitritkonzentrationen periodisch auftreten (s. auch **Kapitel 5.1** und **5.2**). Es ist jedoch auch erkennbar, dass im Ablauf der Ozonanlage ebenfalls Nitritkonzentrationen in vergleichbarer Höhe vorliegen. Entgegen der Annahme scheint die Nitritoxidation keinen allzu großen Einfluss auf die Ozondosis zu haben.

Nachstehendes **Bild 31** (rechts) zeigt die Nitrit-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Ozonanlage über die Versuchslaufzeit. Die Nitritkonzentration ist im Sommer (Juni, Juli) tendenziell niedriger als im Herbst (August bis Oktober). Trotzdem ist im Sommer der Anteil der spezifischen Ozondosis, der für die Nitritoxidation aufgewendet wird, höher als in den Herbstmonaten. Das scheint mit der absoluten spez. Ozondosis zusammenzuhängen, je höher diese ist, desto mehr Ozon wird auch prozentual für die Nitritoxidation benötigt.

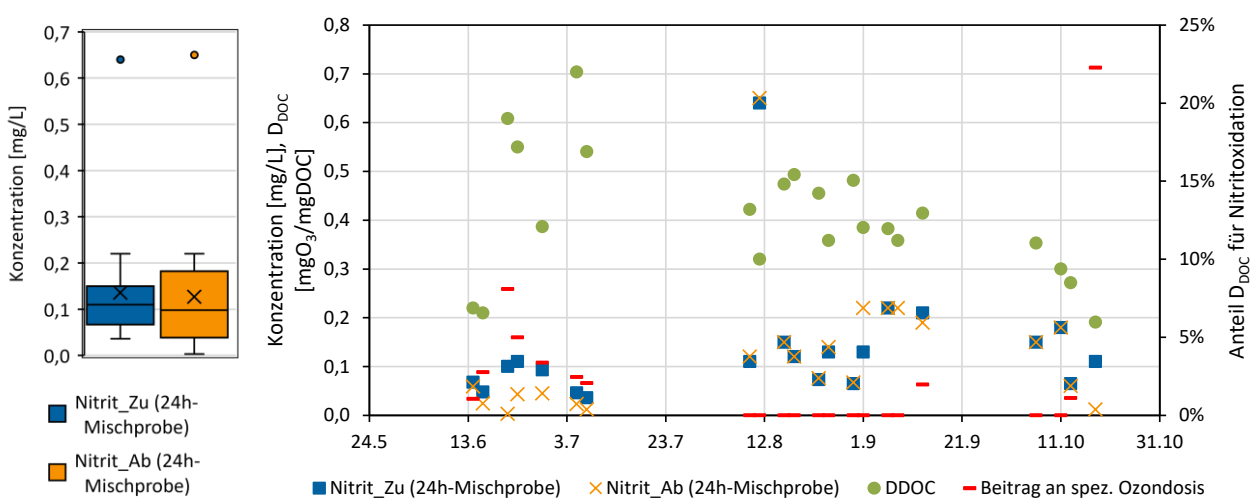


Bild 31: links: Nitritkonzentration im Zu- und Ablauf der Ozonung (n=22); rechts: Nitritkonzentration im Zu- und Ablauf der Ozonung mit Darstellung der spezifischen Ozonkonzentration und Anteil der Nitritoxidation an der spezifischen Ozondosis

In **Anhang 9.3** die Berechnung der spezifischen nitritkorrigierten Ozondosis und die Anteile der Nitritoxidation an der spez. Ozondosis vorgestellt. Insgesamt zeigt sich, mit Ausnahme der Probenahme am 18.10., ein maximaler Anteil der Ozondosis an der Nitritoxidation von 8 % am 21.06.2021. Ansonsten liegt die Ozonzehrung durch Nitritoxidation bei unter 5 % der eingesetzten Dosis. Bei Dosierungen von 0,3 mgO₃/mgDOC, die für den BAK-Betrieb als zielführend erachtet werden, werden maximal 3 % der produzierten Ozondosis für die Nitritoxidation verbraucht. Insgesamt führt die Nitritoxidation somit nicht zu einem starken Anstieg des benötigten Ozons und somit auch der benötigten Energie. Gerade bei Dosierungen, die im BAK-Betrieb angedacht werden, ist der Ozonverbrauch durch Nitritoxidation sehr klein, sodass der BAK-Betrieb betriebstechnische Vorteile gegenüber einem reinen Ozon-Betrieb vermuten lässt. Trotzdem sollte, insbesondere unter Berücksichtigung der Umstellung der Belüftung der biologischen Stufe, eine Fortführung des Nitrit-Monitorings durchgeführt werden. Insbesondere im Winter/Frühjahr wurden auf anderen Kläranlagen Nitritspitzen und dementsprechend ein deutlich erhöhter Ozonverbrauch festgestellt (Böhler et al. 2013 und Brückner et al. 2021). Eine Kenntnis der Dynamik ist wichtig, um die Generatorauslegung entsprechend zu gestalten. Eine konstante Spurenstoffelimination wird bereits über die bedarfsgerechte Ozondosierung nach dem etaSAK_{254,korr} gewährleistet.

5.3.3 DOC-Fraktionierung mittels LCOCD

Mittels der LC-OCD Analytik können die in einer Wasserprobe vorhandenen organischen Stoffe charakterisiert und verschiedenen Fraktionen zugeordnet werden. **Bild 32** zeigt das LC-OCD Diagramm der 24-Stunden-Mischproben, die am 16.08.2021 im Zu- und Ablauf der Ozonanlage entnommen wurden. Der Gesamt-DOC der Zulaufprobe lag bei 8,5 mg/L und es herrschten Trockenwetterbedingungen. Das Abwasser im Zulauf der Ozonanlage bzw. Ablauf der Nachklärung weist zunächst einen Peak bei den Biopolymeren (5 % des Gesamt-DOC) auf. Diese Fraktion ist hochmolekular (>100.000 g/mol), meist nicht UV-aktiv (vgl. **Bild 33**), besteht aus Polysacchariden und Proteinen und ist nur unwesentlich an Aktivkohle adsorbierbar (HUBER, et al., 2011); (BENSTÖM, 2017).

Die vom Massenanteil größte Fraktion stellen die Huminstoffe (1.000 bis 10.000 g/mol) in dieser Probe mit 27 % des Gesamt-DOC dar. Die Huminstoffe zeigen eine ausgeprägte UV-Absorption bei 254 nm, da sie über ungesättigte Kohlenstoffringe verfügen. Der Huminstoffpeak ist nicht klar abgegrenzt, sondern geht direkt in den Peak der Building Blocks (21 % des Gesamt-DOCs) über. Dieser Peak stellt kleinere Ab- und Umbauprodukte der Huminstoffe dar, die bei der Hydrolyse (Alterung) der Huminstoffe entstehen (300 bis 450 g/mol) (HUBER, et al., 2011). Als nächster Peak folgen die niedermolekularen, aliphatischen organischen Säuren (z.B. Ameisensäure, Essigsäure). Da in dieser Fraktion auch noch Huminstoffe miterfasst werden, welche anschließend herausgerechnet werden, sind trotz deutlich erkennbarem Säure-Peak keine niedermolekularen Säuren in der Probe nachweisbar gewesen. Abschließend tauchen die niedermolekularen Neutralstoffe (z.B. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Aminosäuren) im Chromatogramm auf. Diese Fraktion beträgt in der Zulaufprobe der Ozonanlage 26 % des DOC. Die verbleibenden 21 % des DOC stellt die hydrophobe Fraktion dar, die irreversibel an der Chromatographiesäule adsorbiert und rechnerisch ermittelt wird (HUBER, et al., 2011).

Das Chromatogramm im Ablauf der Nachklärung der KA Rodenkirchen deckt sich gut mit vergleichbaren Abwässern aus Kläranlagenabläufen bei denen ebenfalls Huminstoffe, Building Blocks und niedermolekulare Neutralstoffe die größten Fraktionen bilden (vgl. (BENSTÖM, 2017)).

Durch die Ozonung des Abwassers (**Bild 32**) kommt es zu keiner Veränderung des Gesamt-DOC, was bedeutet, dass durch die Ozonung keine wesentliche Mineralisierung der Organik stattfindet (BAHR, et al., 2007). Jedoch verändert sich das Chromatogramm, was in der Zunahme der Building Blocks und in geringem Maße der

niedermolekularen Säuren resultiert. Die höhermolekularen Huminstoffe und in geringem Umfang die Biopolymere nehmen hingegen ab. Dieselben Beobachtungen machten auch (ALTMANN, et al., 2014) und (ZIETZSCHMANN, et al., 2015) die ebenfalls eine Verschiebung des Chromatogramms hin zu kleineren DOC-Fractionen feststellen konnten.

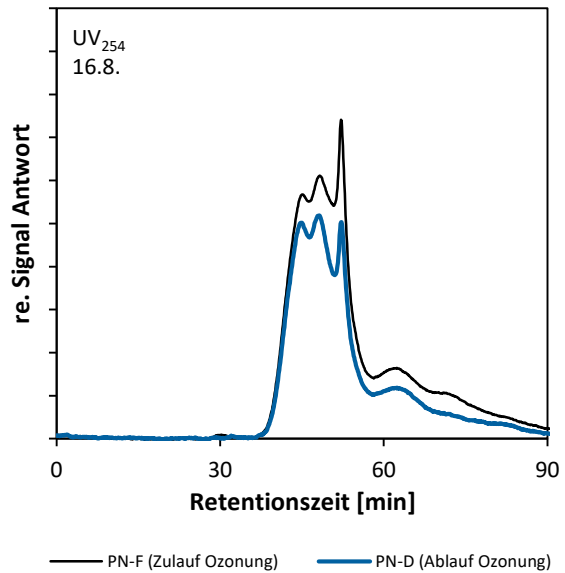
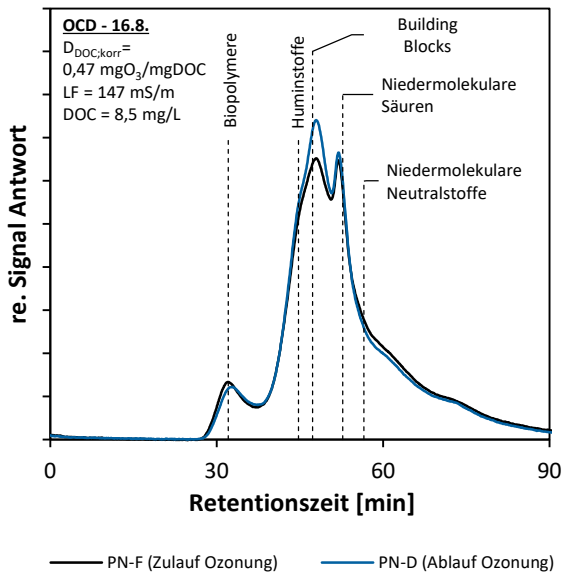


Bild 32: LC-OCD-Chromatogramm im Zu- und Ablauf der Ozonung (Probenahmetag 16.08.2021)

Bild 33: SAK₂₅₄-Chromatogramm im Zu- und Ablauf der Ozonung (Probenahmetag 16.08.2021)

Neben der Größenverteilung des DOC gibt die LC-OCD Analytik auch Aufschluss über den SAK₂₅₄ der untersuchten Abwasserinhaltsstoffe. Wie in **Bild 33** zu sehen ist, verringert sich der SAK₂₅₄ für die gesamte Molekülgrößenverteilung. Dies ist damit zu begründen, dass Ozon gezielt die ungesättigten und aromatischen Gruppen der organischen Abwasserinhaltsstoffe angreift und somit insgesamt zu einer Absenkung des SAK₂₅₄ führt (BAHR, et al., 2007).

Zusammenfassend führt die Ozonung somit nicht zu einer Mineralisierung des DOC, sondern zu einer Verschiebung der DOC-Fractionen hin zu kleineren bzw. polarerer Oxidationsprodukten. Der SAK₂₅₄ zeigt hingegen für die gesamte Molekülgrößenverteilung eine Reduktion. Wie sich die Veränderung der DOC-Zusammensetzung auf die DOC-Elimination in der GAK bzw. BAK auswirkt, wird in den **Kapiteln 5.5.2** und **5.6.2** betrachtet.

5.3.4 Bromid / Bromat

Neben der gewünschten Reaktion des Ozons mit den Spurenstoffen kommt es während der unspezifischen Oxidation auch zur Bildung von unerwünschten Oxidationsnebenprodukten. Ein bekanntes und problematisches Oxidationsnebenprodukt ist das kanzerogene Bromat, welches sich aus der Oxidation von Bromid bildet ((VON GUNTEN, 2003); (ZIMMERMANN, et al., 2011)). Bisher gibt es keinen Grenzwert für Bromat im Ablauf kommunaler Kläranlagen, sondern nur einen Vorschlag für eine Umweltqualitätsnorm (UQN) im Gewässer von 50 µg/L und einen Trinkwassergrenzwert von 10 µg/L ((Oekotoxzentrum, 2020); (TrinkwV, 2001)). Beide Werte sind nicht direkt auf den Kläranlagenablauf übertragbar, können aber der Einordnung dienen.

Da eine zu hohe Bromatbildung ein Ausschlusskriterium für die Anwendung der Abwasser ozonierung darstellt, wurden die Bromidkonzentrationen sowie die Bromatbildung im Vorgängerprojekt AdOx Köln bereits untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass im Zulauf der Ozonanlage regelmäßig Bromidkonzentrationen von 150 µg/L vorliegen, was zur Notwendigkeit einer Einzelfallbewertung der Bromatbildung führt (KomS NRW, 2016).

Die Bromatuntersuchungen im Rahmen von AdOx Köln zeigten dann auch teilweise hohe Bromatkonzentrationen von bis zu 100 µg/L. Jedoch traten bei den Laboranalysen insgesamt einige Ungereimtheiten auf. So wurden einige Proben aufgrund von Matrixproblemen mit einer Bestimmungsgrenze von 25 µg/L analysiert (anstatt mit der gewünschten Bestimmungsgrenze von 2,5 µg/L). Insgesamt stellte sich nach Rücksprache mit dem beauftragten Labor heraus, dass die Proben durch eine komplizierte Matrix nur schwer zu bestimmen gewesen sind und die Analyseergebnisse dementsprechend teilweise unsicher sind. Auch der Vergleich mit verschiedenen Literaturdaten lässt Zweifel an den Ergebnissen aufkommen (BAUR, et al., 2020). Aus diesem Grund wurden im Rahmen von RedOxA nochmals ausführliche Beprobungen und Analysen mit verschiedenen Verfahren (vgl. **Kapitel 4.1.2**) mit dem Ziel, die Bromatbildung zu überwachen, durchgeführt. Diese Ergebnisse werden im weiteren Verlauf des Kapitels den Ergebnissen aus 2018 (AdOx Köln) gegenübergestellt mit dem Ziel, die Bromatbildung abschließend bewerten zu können.

Die Bromatbildung hängt nach (SCHACHTLER, 2019) maßgeblich von der Bromidkonzentration im Zulauf der Ozonanlage, der eingesetzten Ozondosis und dem verwendeten Eintragungssystem ab. Da am Eintragungssystem keine Veränderungen vorgenommen wurden und es nicht beeinflussbar ist, wird dieser Effekt erstmal außen vorgelassen. **Bild 34** (links) zeigt die Bromidkonzentrationen im Zulauf der Ozonanlage 2018 (AdOx) und 2021 (RedOxA). Es fällt auf, dass die Bromidkonzentration insgesamt deutlich zurückgegangen ist. Lag die mittlere Bromidkonzentration 2018 noch bei ca. 150 µg/L, was zu Problemen in der Anwendung einer Ozonanlage hätte führen können, so lagen die Konzentrationen 2021 überwiegend < 150 µg/L, was nach (KomS NRW, 2016) für spezifische Ozondosierungen bis 0,5 mgO₃/mgDOC kein Problem darstellt. Und diese Dosis soll im Rahmen des Projektes auch nicht überschritten werden.

Auch die Analysen des gebildeten Bromats im Ablauf der Ozonung (**Bild 34**, rechts) zeigen den deutlichen Unterschied zwischen den Versuchsphasen. So wurden in AdOx noch Bromatkonzentrationen von 20 µg/L erreicht, wohingegen in RedOxA kein einziger Messwert oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/L lag.

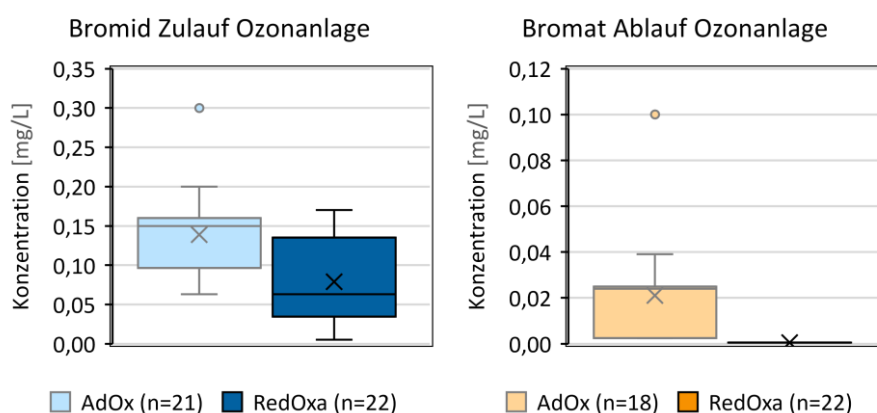


Bild 34: Bromidkonzentration im Zulauf und Bromatkonzentration im Ablauf der Ozonanlage im Vergleich AdOx (2018) und RedOxA (2021)

Aufgrund der stark abweichenden Ergebnisse wurde intensiv versucht, Begründungen für die deutlich geringere Bromatbildung zu finden. Im Rahmen von AdOx wurden Ozondosierungen zwischen $0,1 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ und $0,65 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ (Baur et al. 2020) eingesetzt und in RedOxA $0,15 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ und $0,7 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ (vgl. **Bild 35**). Auch weitere Parameter, die potenziell einen Einfluss auf die Bromatbildung haben können wie pH-Wert, Temperatur und die behandelte Wassermenge, zeigten keine deutlichen Unterschiede. Lediglich die Bromidkonzentration im Zulauf war zwischen den Versuchsphasen deutlich gesunken. Betrachtet man die Variabilität der Bromidkonzentration fällt auf, dass kein Zusammenhang zwischen der Bromid-Konzentration und der zufließenden Wassermenge zu erkennen ist. Außerdem ist auch kein saisonaler Trend (zumindest für die untersuchten Monate) zu erkennen. Einzelne Bromidmessungen in den bisher nicht betrachteten Monaten könnten demnach hilfreich sein, um einen vollständigen Überblick zu erhalten. Auch der absinkende Trend der Bromidkonzentration von 2018 bis 2021 sollte weiter untersucht werden, um auf potenziell wieder steigende Bromidkonzentrationen reagieren zu können.

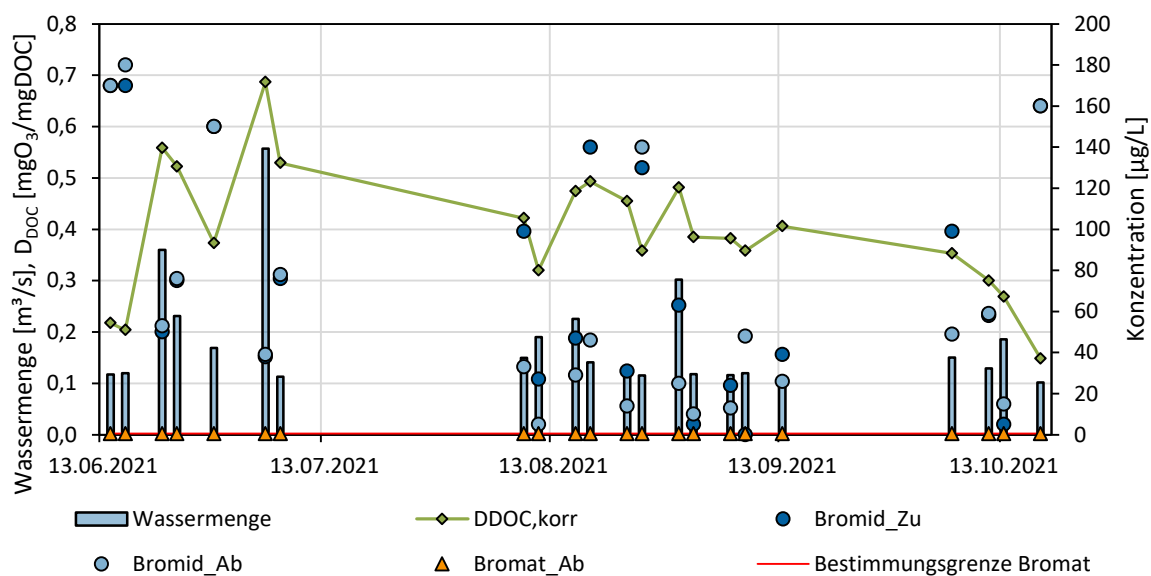
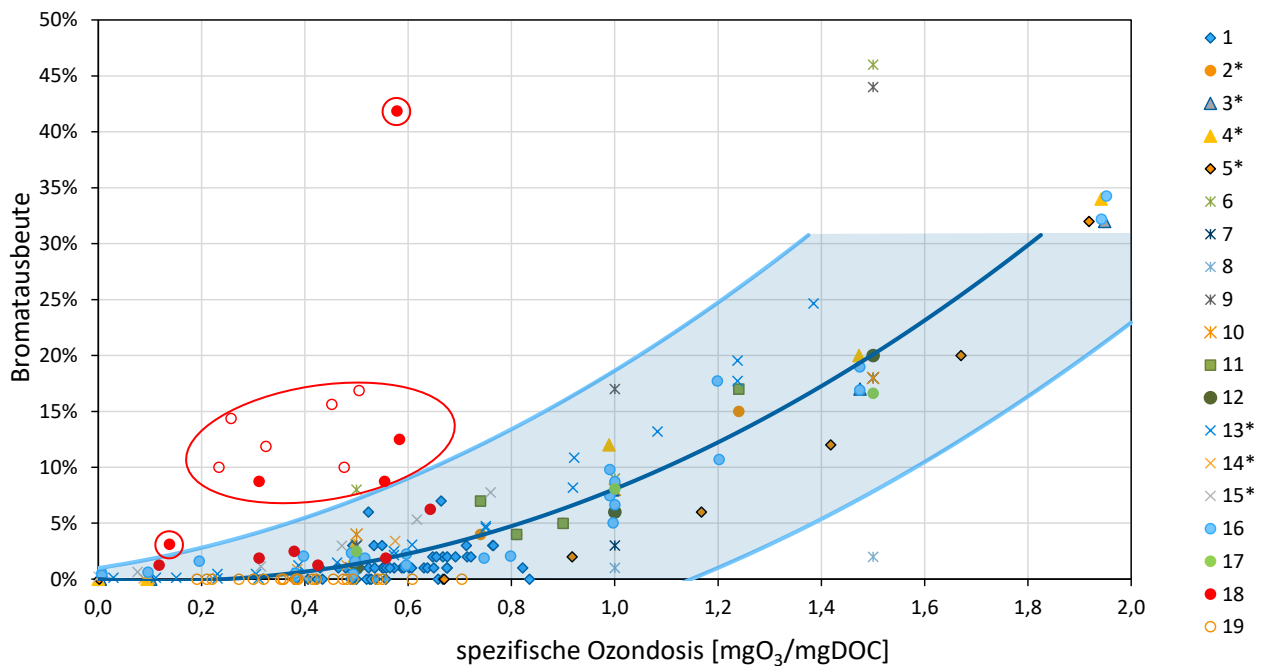


Bild 35: Bromidkonzentration im Zu- und Ablauf und Bromatkonzentration im Ablauf der Ozonung mit Darstellung der Wassermenge und spezifischen Ozondosis

Um die Bromatbildung unabhängig von der vorliegenden Bromidkonzentration bewerten zu können, wurde in **Bild 36** die molare Bromatausbeute über der spezifischen Ozondosis aufgetragen. Die Bromatausbeute beschreibt das Verhältnis, zu dem Bromat aus Bromid gebildet wird. Angegeben ist die molare Bromatausbeute, d.h. Bildung der molaren Bromatkonzentration $[\text{mol}_{\text{BrO}_3^-}/\text{L}]$, ausgehend von der im Wasser vorliegenden molaren Bromidkonzentration $[\text{mol}_{\text{Br}^-}/\text{L}]$. Neben den Ergebnissen aus AdOx (Nummer 18, leere Punkte zeigen Messwerte kleiner Bestimmungsgrenze, diese werden angegeben als = Bestimmungsgrenze) und RedOxA (Nummer 19, leere Rauten zeigen Messwerte kleiner Bestimmungsgrenze, diese werden angegeben als = Bestimmungsgrenze) sind auch eine Vielzahl von Ergebnissen aus der Literatur dargestellt. Dabei wurden neben großtechnischen Untersuchungen auch Untersuchungen aus Halbtechnik und Laborversuchen dargestellt.

In blau ist ein Erwartungsbereich eingezeichnet in dem über 90 % der dargestellten Werte liegen. Wie man deutlich sehen kann, liegen die RedOxA-Messwerte alle innerhalb des Erwartungsbereiches. Ein Teil der Werte aus der Projektphase AdOx (2018, rote Punkte) liegt jedoch außerhalb des Erwartungsbereiches. Da außer der ungewöhnlich hohen Bromatwerte keine Besonderheiten im Rahmen der AdOx-Probenahmen festgestellt werden konnten und eingedenk der Probleme bei der Analytik kann also davon ausgegangen werden, dass es

sich um fehlerhafte Messwerte handelt. Die rot eingekreisten Messwerte werden deshalb bei der weiteren Bewertung der Bromatbildung nicht berücksichtigt.



	Referenz	Kläranlage
1	(Brückner et al. 2021)	KA Aachen Soers
2*	(Zimmermann et al. 2011)	k. A.
3*	(Böhler et al. 2013)	KA Klotten (Laborversuche)
4*	(Böhler et al. 2013)	KA Neugut (Laborversuche)
5*	(Margot et al. 2011)	KA Vidy Lausanne
6	(Schindler Wildhaber et al. 2015)	KA 1
7	(Schindler Wildhaber et al. 2015)	KA 2
8	(Schindler Wildhaber et al. 2015)	KA 3
9	(Schindler Wildhaber et al. 2015)	KA 4
10	(Schindler Wildhaber et al. 2015)	KA 5

	Referenz	Kläranlage
11	(Abegglen et al. 2009)	KA Regensdorf
12	(Rödel et al. 2019)	KA Weißenburg
13*	(Chon et al. 2015)	KA 1
14*	(Chon et al. 2015)	KA 2
15*	(Chon et al. 2015)	KA 3
16	(Soltermann et al. 2016)	5 KA
17	Wunderlin	k. A.
18	(Baur et al. 2020)	KA Rodenkirchen
19	Köln Rodenkirchen 2021	

Bild 36: Bromatausbeute über spezifische Ozondosis aus verschiedenen Studien mit Erwartungsbereich (* Bromidkonzentrationen siehe Anhang 9.5; nicht gefüllte Werte liegen unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze; nach (MARKUS, 2021))

Um die Bromatbildung in Köln Rodenkirchen abschließend beurteilen zu können wurde entschieden, einen weiteren Versuch durchzuführen. Im Rahmen dieses „Stufenversuchs“ wurde die Ozondosis schrittweise bis zur maximalen Dosierung der Ozonanlage von 7 mgO₃/L erhöht mit dem Ziel, eine Bromatbildung zu provozieren und somit sowohl die verbleibenden Werte aus der Versuchsphase AdOx sowie die Werte aus der Versuchsphase RedOxA zu plausibilisieren. Die detaillierte Auswertung des Stufenversuchs wird in **Kapitel 5.8** gezeigt.

Im Rahmen des Stufenversuchs wurde in sehr geringem Maße Bromat gebildet (max. 0,83 µg/L bei einer spezifischen nitritkorrigierten Ozondosis von 0,74 mgO₃/mgDOC). **Bild 37** zeigt alle Bromatmessungen, die in die finale Bewertung miteinbezogen werden. Es ist immer noch auffällig, dass die Messwerte aus dem Jahr 2018 deutlich über den Werten von 2021 liegen, jedoch sind auch hier fünf der sieben Werte kleiner Bestimmungsgrenze (von hier 2,5 µg/L). Deutlich ist in der linken Abbildung erkennbar, dass die für Gewässer vorgeschlagene UQN von 50 µg/L und der Trinkwassergrenzwert von 10 µg/L selbst bei Ozondosierungen

größer $0,5 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ nicht überschritten werden. Insgesamt zeigen die Daten, dass die maximale Bromatausbeute der plausibilisierten Werte von 2018 bei 3 % ($D_{\text{DOC,korr}} = 0,5 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$) liegt und die maximale Bromatausbeute 2021 1,3 % ($D_{\text{DOC,korr}} = 0,45 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$) beträgt.

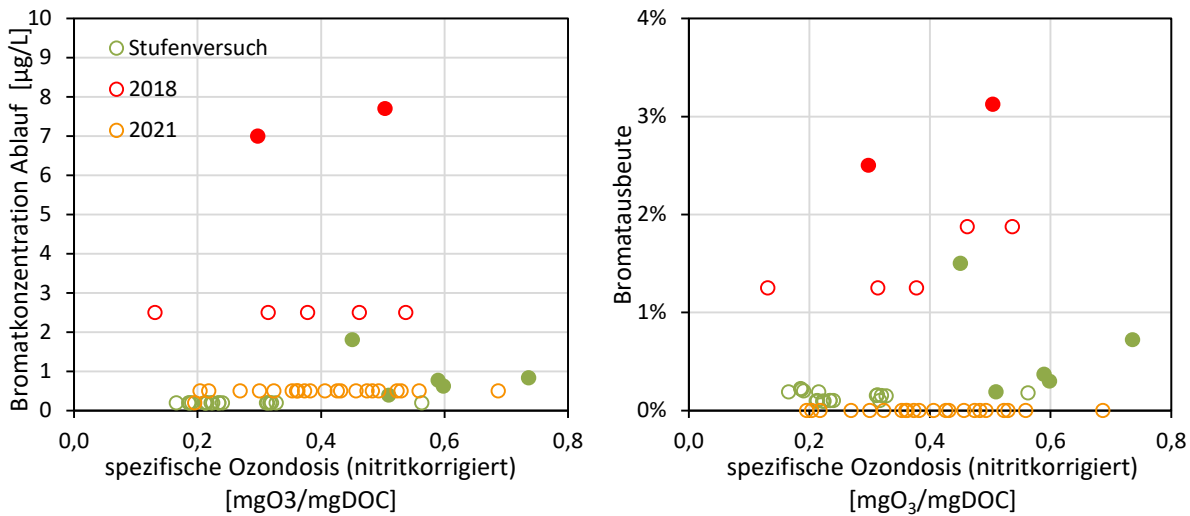


Bild 37: Bromatkonzentration (links) und Bromatausbeute (rechts) über spez. nitritkorrigierte Ozondosis zusammengefasst für die KA Köln-Rodenkirchen (nicht gefüllte Punkte liegen unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze)

Abschließend kann die Bildung von Bromat in der Ozonanlage der Kläranlage Rodenkirchen als unproblematisch bewertet werden. Selbst bei hohen Dosiermengen von $> 0,5 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ findet keine hohe Bromatbildung statt. Außerdem zeigt die Auswertung der Bromatausbeute von ca. 1,3 % (Versuchsphase RedOxA), dass selbst bei einer erneuten Steigerung der Bromidkonzentration im Zulauf der Ozonanlage nicht mit Bromatkonzentrationen im Ablauf oberhalb der UQN zu rechnen wäre.

5.3.5 Spurenstoffe

Das Hauptziel der Ozonung von kommunalem Abwasser ist es, anthropogene Spurenstoffe zu eliminieren. Im nachfolgenden Kapitel wird deshalb die Wirkung der Ozonung auf verschiedene Spurenstoffe betrachtet und bewertet. Als sehr gut bis gut eliminierbar werden dabei Stoffe bezeichnet, die zu über 70 % eliminiert werden. Als mittelmäßig eliminierbar Stoffe, die zu 30 % -70 % eliminiert werden, und als schlecht eliminierbar Stoffe, die nur eine Elimination $< 30 \%$ in der Ozonanlage aufweisen. Die Einteilung erfolgt nach (METZGER, et al., 2020). Zudem werden verschiedene Einstellungen der Ozonanlage verglichen, die in verschiedenen spezifischen Ozondosierungen resultieren. **Bild 39** zeigt die Elimination von zwölf Spurenstoffen bei verschiedenen Einstellungen, der Balken gibt jeweils den Mittelwert und die Fehlerbalken die maximale und minimale Elimination an.

Für alle Spurenstoffe ist erkennbar, dass die Elimination stark von der Ozondosis abhängt. So werden alle Spurenstoffe (mit Ausnahme von Ibuprofen, das häufig schon im Zulauf der Ozonanlage nicht nachweisbar war) bei der Einstellung 30 % $\text{etaSAK}_{254,\text{korr}}$ ($D_{\text{DOC,korr}} = 0,5 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$) am besten eliminiert, häufig findet sogar eine Elimination bis unter die Bestimmungsgrenze statt. Für die Elimination der Leitsubstanzen des Kompetenzzentrums Spurenstoffe NRW stimmen die festgestellten Werte sehr gut mit den Daten aus der Literatur überein (ARGE, 2016). So weisen 1H-Benzotriazol und Metoprolol eine mittlere Elimination auf, wohingegen Carbamazepin, Diclofenac, Clarithromycin und Sulfamethoxazol gut eliminierbar sind.

Nach den Ausführungen in **Kapitel 6** ist eine mittlere Spurenstoffelimination von 73 % in der vierten Reinigungsstufe notwendig, um eine Gesamtelimination von 80 % zwischen Zulauf Biologie und Ablauf der vierten Reinigungsstufe zu erreichen. Wird eine Ozonanlage als 4. Reinigungsstufe eingesetzt ist zusätzlich eine nachgeschaltete Stufe zur biologischen Nachbehandlung erforderlich (z.B. Sandfilter, Wirbelbettreaktor) (ARGE, 2016). Das Vorgängerprojekt AdOx hatte bereits gezeigt, dass die Auswirkungen der biologischen Nachbehandlung auf die Elimination der Spurenstoffe so gering sind, dass sie vernachlässigt werden können. Diese Beobachtungen werden auch durch verschiedene Literaturangaben gestützt (BRÜCKNER, et al., 2021); (MIEHE, et al., 2017); (BÖHLER, et al., 2017)). Für das Projekt RedOxA zeigt das letzte Balkenpaket von **Bild 38**, dass eine mittlere Elimination der sechs Leitsubstanzen von über 73 % nur für die Einstellung $\text{etaSAK}_{254,\text{korr}} = 30\%$ und einer resultierenden Ozondosis von $0,5 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ erreicht wurde. Sollte die Ozonung als Einzelverfahren eingesetzt werden, wäre dies eine zielführende Sollwerteneinstellung, um das gewählte Reinigungsziel zu erreichen.

In Kombination mit einem nachgeschalteten Aktivkohlefilter sind jedoch häufig auch geringere Ozondosierungen möglich (BÖHLER, et al., 2020); (MCARDELL, et al., 2020)). Deshalb wird in **Kapitel 5.7.3** und **6.1** gezeigt, welche Ozondosis im Kombinationsbetrieb (O_3+BAK) notwendig ist, um eine Spurenstoffelimination von 73% zu erzielen.

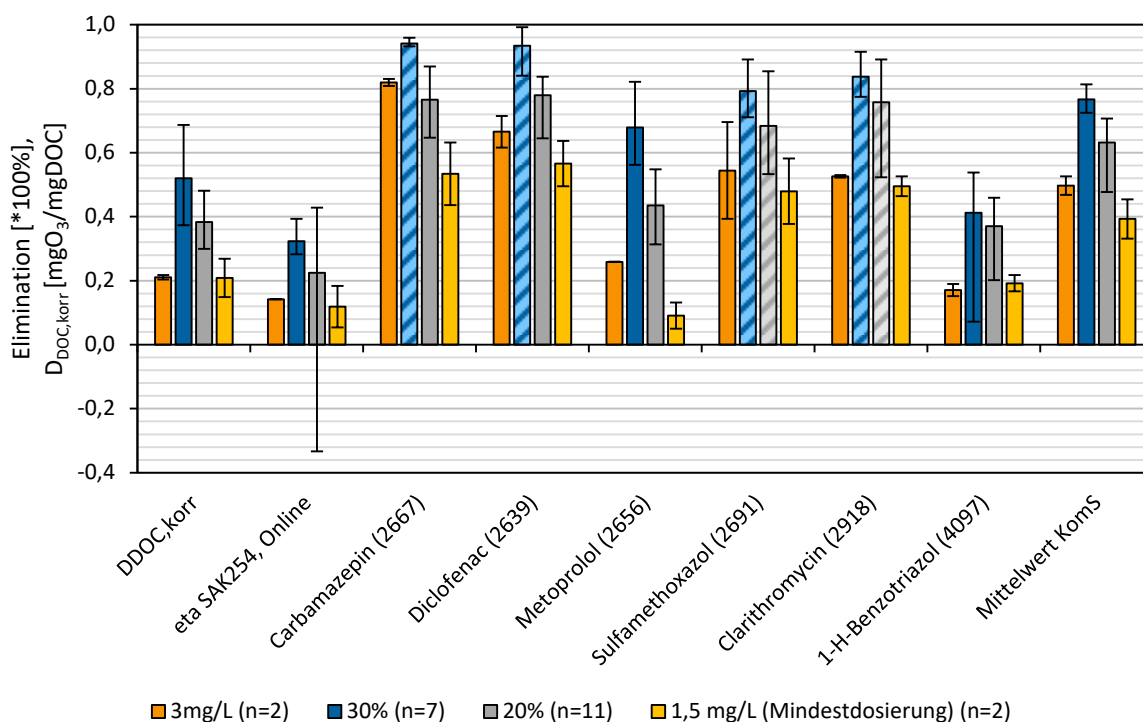


Bild 38: Elimination von Standardparametern und Spurenstoffen in Abhängigkeit der spezifische Ozondosis und Regelung nach $\text{etaSAK}_{254,\text{korr}}$ (gestreifte Balken = mindestens ein Wert im Ablauf < BG; * mindestens ein Wert im Zulauf < BG)

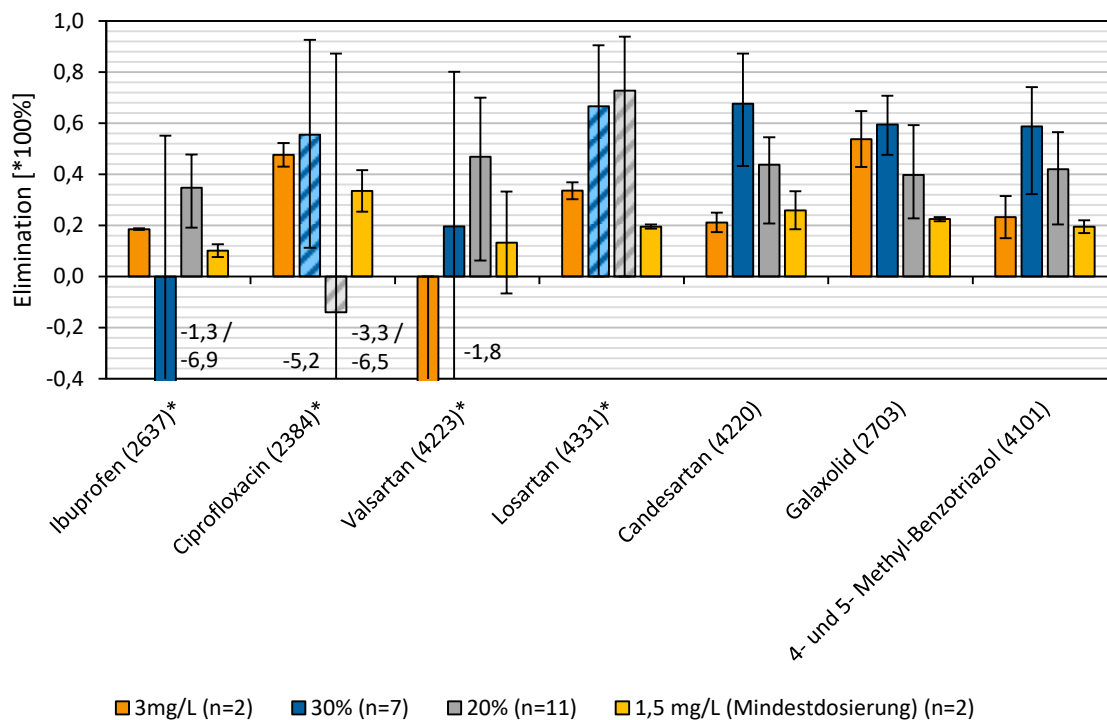


Bild 39: Spurenstoffelimination in Abhängigkeit der spezifische Ozondosis und Regelung nach etaSAK_{254,korr} (gestreifte Balken = mindestens ein Wert im Ablauf < BG; *mindestens ein Wert im Zulauf < BG)

Im Rahmen von RedOxA wurden einige Spurenstoffe untersucht, die im Vorgängerprojekt AdOx Köln nicht betrachtet wurden. Diese sind in **Bild 39** (unten) dargestellt. Das Analgetikum Ibuprofen ist bereits in der biologischen Stufe sehr gut abbaubar und liegt im Zulauf der Ozonanlage teilweise bereits in Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze vor, woraus bei geringen Befunden im Ablauf der Ozonanlage negative Eliminationen resultieren. Selbiges gilt für Ciprofloxacin, Valsartan und Losartan, die alle mindestens bei einer Probenahme im Zulauf der Ozonanlage Konzentrationen < Bestimmungsgrenze aufwiesen. (MARGOT, et al., 2013) geben für das Antibiotikum Ciprofloxacin eine Elimination in der Ozonung von 53 ± 29 % an, was sich mit den vorliegenden Versuchsergebnissen deckt. Valsartan ist laut (METZGER, et al., 2020) bei einer Ozondosis von 70 % mäßig in der Ozonung eliminierbar. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen eine schlechtere Elimination. Dies kann zum einen an der niedrigeren Ozondosis liegen und zum anderen daran, dass die Analyse von Valsartan (insbesondere im Zulauf zur Versuchsanlage) durch Matrixeffekte verfälscht wurde, was auch die negativen Eliminationen erklärt. Der Blutdrucksenker Losartan liegt bereits im Zulauf der Ozonanlage in niedrigen Konzentrationen vor und wird bei Ozondosierungen von $0,3 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ bereits bis unter die Bestimmungsgrenze eliminiert. Dieses Ergebnis bestätigt (GÖTZ, et al., 2015), der bei höheren Ozondosen eine Elimination von 96% feststellte. (BOURGIN, et al., 2018) ermittelten für den Blutdrucksenker Candesartan bei einer spezifischen Ozondosis von $0,35 \pm 0,02 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ eine mittlere Elimination von 63 ± 1 %, was sich gut mit den vorliegenden Ergebnissen deckt.

Der Moschusduftstoff Galaxolid wird bei niedrigen Ozondosen von $0,2 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ zu 20 % eliminiert und bei einer Ozondosis von $0,5 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ zu 60 % und zählt somit zu den mittel bis mäßig eliminierbaren Spurenstoffen.

Für die Spurenstoffelimination mit Ozon ist die Ozondosis bzw. die spezifische nitritkorrigierte Ozondosis ($D_{\text{DOC,korr}}$) der maßgebliche Einflussfaktor. Deshalb wird in **Bild 40** die Elimination von drei ausgewählten Spurenstoffen, aufgetragen über $D_{\text{DOC,korr}}$, dargestellt. Neben der Elimination im Rahmen des Projekts RedOxA (2021) sind auch die Ergebnisse des vorherigen Forschungsprojektes AdOx (2018) dargestellt, um potenzielle Veränderungen in der Eliminationsrate feststellen zu können. Außerdem sind Regenwetter (mittlere Leitfähigkeit im Ablauf der Kläranlage $< 100 \text{ mS/m}$) durch Dreiecke gekennzeichnet, um potenzielle Einflüsse sichtbar zu machen. Sowohl für die gut eliminierbaren Spurenstoffe Diclofenac und Sulfamethoxazol sowie für das mäßig eliminierbare 1H-Benzotriazol ist kein Einfluss von Regenwetter auf die Spurenstoffelimination erkennbar.

Außerdem lassen sich keine Unterschiede in der Eliminationsrate zwischen den zwei Versuchsphasen feststellen, was zeigt, dass die Ozonanlage über einen längeren Zeitraum (inkl. Stillstandszeiten) ohne Leistungsveränderungen betreibbar ist. Zudem ist erkennbar, dass für die gut eliminierbaren Stoffe Ozondosierungen von $0,3 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ ausreichen, um das Eliminationsziel von 73 % zu erreichen. Für das nur mäßig eliminierbare 1H-Benzotriazol konnte eine 73 %ige Elimination in keiner der Versuchsphasen erreicht werden.

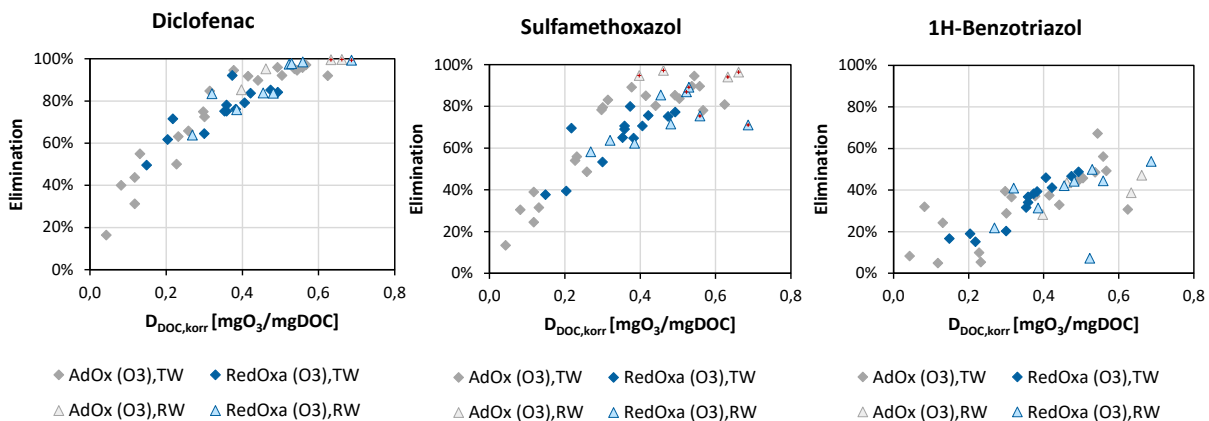


Bild 40: Elimination ausgewählter Spurenstoffe in Abhängigkeit der spezifischen, nitritkorrigierten Ozondosis ($D_{\text{DOC,korr}}$), rote Kreuze kennzeichnen Eliminationen bis unter die BG, negative Eliminationen werden im Anhang gezeigt. Ergänzend werden in Anhang 9.5 weitere Spurenstoffe dargestellt.

Neben der Betrachtung von Einzelstoffen ist für die Verfahrensbewertung und den Verfahrenvergleich die Betrachtung mittlerer Eliminationen über mehrere Leitsubstanzen sinnvoll. Nachfolgend wird als Kriterium die mittlere Elimination der Leitsubstanzen betrachtet, die das Kompetenzzentrum Spurenstoffe NRW 2016 im Rahmen eines Leitfadens vorgeschlagen hat (Carbamazepin, Clarithromycin, Metoprolol, Diclofenac, Sulfamethoxazol und 1H-Benzotriazol) (ARGE, 2016). Das arithmetische Mittel der Elimination dieser sechs Leitsubstanzen wird als „Mittelwert KomS“ bezeichnet.

Bild 41 zeigt die mittlere Elimination der KomS-Leitsubstanzen in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis. Auch hier ist, analog zur Betrachtung der Einzelstoffe, kein Unterschied zwischen den Versuchsphasen sowie zwischen Regen- und Trockenwetter erkennbar. Die Elimination in der Versuchsphase RedOxA scheint dabei leicht schlechter zu sein als in der vorangegangenen Versuchsphase AdOx. Für die zuvor betrachteten Einzelstoffe Benzotriazol, Sulfamethoxazol und Diclofenac konnte dieser Unterschied nicht gezeigt werden. Betrachtet man die Elimination der weiteren Leitsubstanzen (Metoprolol, Carbamazepin und Clarithromycin, dargestellt im **Anhang 9.5**) fällt auf, dass insbesondere Metoprolol 2021 (RedOxA) eine schlechtere Elimination aufweist als im Jahr 2018 (AdOx). Eine mögliche Erklärung dafür könnte die deutlich geringere Ausgangskonzentration von

Metoprolol 2021 im Vergleich zu 2018 sein (vgl. **Bild 24**). Durch die verringerte Metoprolol-Elimination lässt sich auch die leicht geringere mittlere Elimination der KomS Stoffe erklären. Allgemein zeigt sich aber auch bei der Betrachtung des Mittelwertes KomS eine überwiegend konstante Leistung der Ozonanlage in den beiden Versuchsphasen.

Abschließend kann festgestellt werden, dass bei Betrieb der Ozonung als Einzelverfahren, eine spezifische Ozondosis von ca. $0,45 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ notwendig wäre, um eine Spurenstoffelimination von 73 % in der Ozonanlage zu erreichen (und somit eine 80 %ige Elimination zwischen Zulauf Biologie und Ablauf 4. Reinigungsstufe zu gewährleisten (vgl. **Kapitel 6**). Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Versuchsphase AdOx, als eine spezifische Ozondosis von $0,41 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ bis $0,49 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ als notwendig identifiziert wurde (BAUR, et al., 2020).

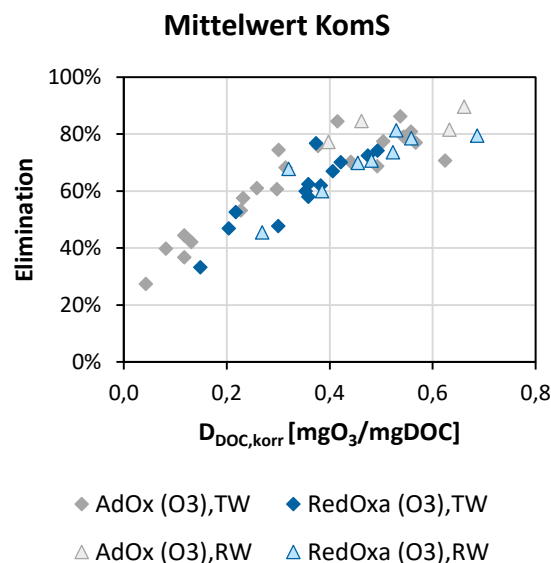


Bild 41: Mittlere Elimination der Spurenstoffe in Abhängigkeit der spezifischen nitritkorrigierten Ozondosis ($D_{\text{DOC,korr}}$) ohne Nachbehandlung

5.4 Untersuchung der GAK

Wie bereits in **Kapitel 4.2** beschrieben, erfolgte vor Beginn der Versuche im Kombinationsverfahren eine Untersuchung der Adsorptionsrate des GAK-Filters. Zur Ermittlung der Resteliminationsrate ohne Einfluss von vorozoniertem Abwasser wurden insgesamt drei 24h-Mischproben von 73.000 bis 74.000 BV im Zulauf (PN-F) und Ablauf (PN-B) des Filters entnommen und auf Standardparameter und Spurenstoffe untersucht. Nachstehend werden die Ergebnisse der Ermittlung des Status Quo hinsichtlich der Adsorption unter Berücksichtigung der Ergebnisse des Vorgängerprojektes „AdOx Köln“ dargestellt. Die Betriebsparameter können dem **Kapitel 4.2.3** entnommen werden. Diese blieben für alle Betriebsphasen (ohne Ozon, mit Ozon, mit Prozessluft) identisch.

5.4.1 Standardparameter

Nachstehende Abbildungen (**Bild 42** bis **Bild 44**) stellen die Eliminationsrate gegenüber dem $\text{CSB}_{\text{filtr}}$, DOC und dem SAK_{254} bezogen auf die durchgesetzte Wassermenge (Bettvolumen) für den GAK-Filter dar. Hierbei wird der Versuchszeitraum des Vorgängerprojektes mitberücksichtigt (ca. 5.000 – 40.000 BV). Die Eliminationsrate

gegenüber dem CSB_{filtr} betrug zu Beginn der Untersuchungen bei 5.000 BV in etwa 40% und pendelte sich nach einer gewissen Zeit bei 15 – 20% Restelimination ein. Gleiches gilt für den SAK₂₅₄. Die DOC-Elimination lag hingegen bereits zu Versuchsbeginn bei etwa 20%. Diese Restadsorptionsrate des GAK-Filters konnte auch bei den Untersuchungen zwischen 73.000 und 74.000 BV beobachtet werden und ist auf einen biologischen Abbau zurückzuführen ((BORNEMANN, et al., 2012); (BÖHLER, et al., 2017); (FUNDNEIDER, 2020)).

Neben der allgemeinen Eliminationsrate der ausgewählten Standardparameter sind in **Bild 42** bis **Bild 44** die jeweiligen Probenahmen anhand der Leitfähigkeit im Zulauf zur Versuchsanlage in Regenwetter und Trockenwetter unterteilt (s. auch **Kapitel 4.3**). Die LF von 100 mS/m stellt dabei den Scheidepunkt zwischen RW und TW dar. Es ist zu erkennen, dass die Probenahmen in dem Zeitraum von ca. 5.000 bis ca. 30.000 BV überwiegend durch Regenwetter beeinflusst waren. Die Probenahmetage zwischen 30.000 und 40.000 BV und die Probenahmetage zur Ermittlung der Restadsorptionskapazität zwischen 73.000 und 74.000 BV waren hingegen hauptsächlich beeinflusst durch Trockenwetter. Ein Zusammenhang zwischen der Eliminationsrate gegenüber den Standardparametern und den Zulaufbedingungen zu der GAK-Filtration lässt sich anhand der dargestellten Daten nicht erkennen. Unabhängig davon, ob RW oder TW vorlag, schwankt die Elimination bei CSB_{filtr}, DOC und SAK₂₅₄ in der Regel zwischen 15 und 20%. Die restlichen untersuchten Standardparameter sind dem **Anhang 9.6.1** in tabellarischer und grafischer Form zu entnehmen.

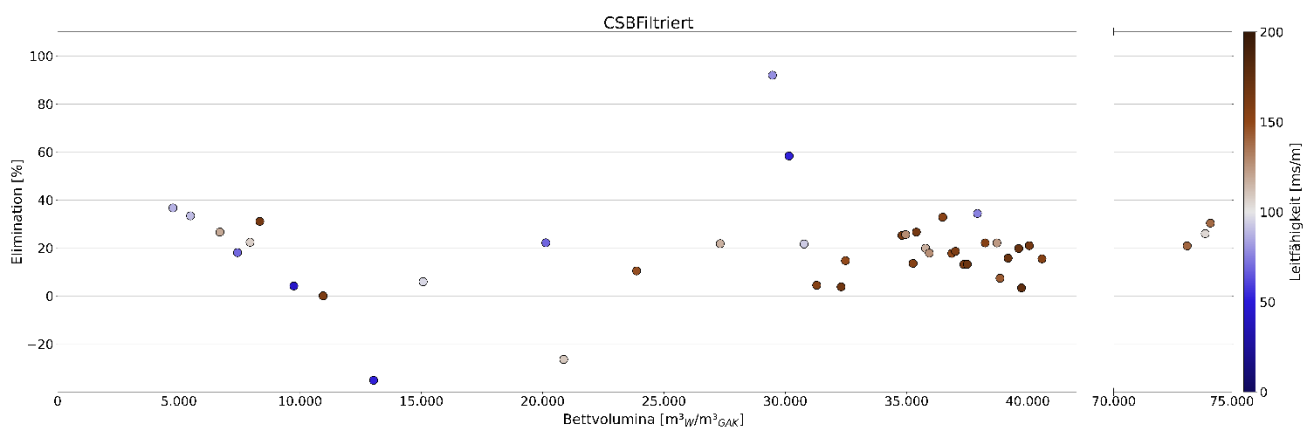


Bild 42: Elimination von CSB_{filtr} in Abhängigkeit der BV und der Leitfähigkeit im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV)

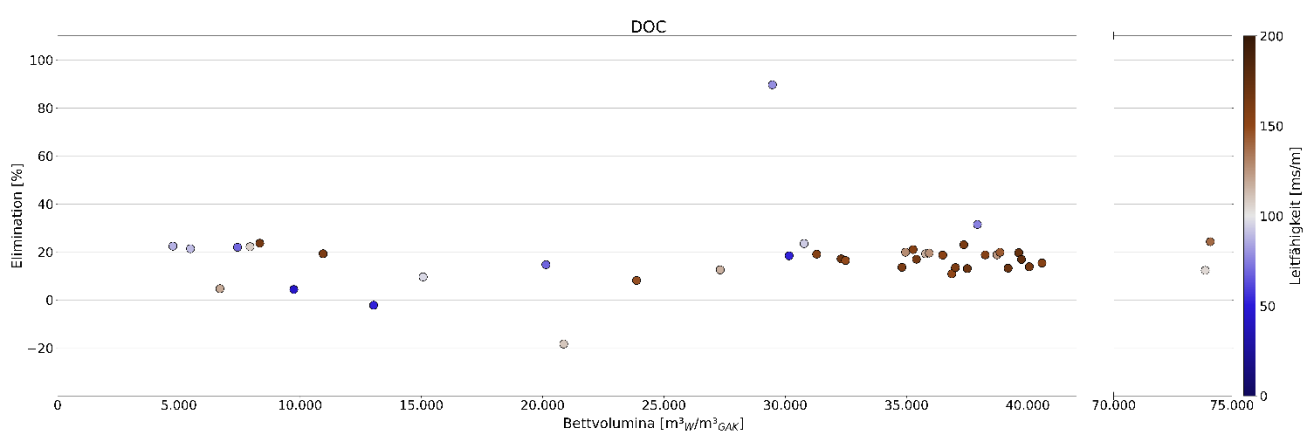


Bild 43: Elimination von DOC in Abhängigkeit der BV und der Leitfähigkeit im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV)

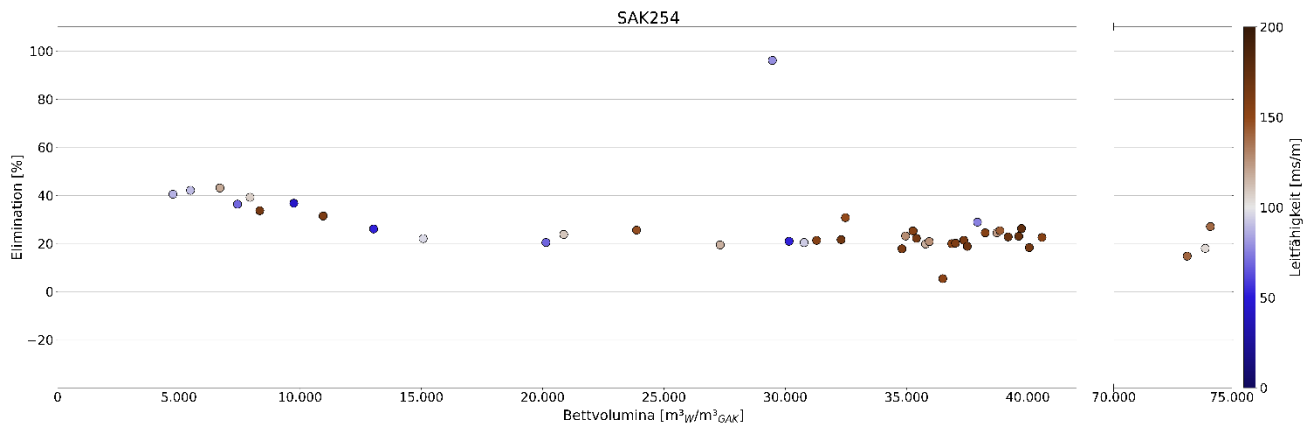


Bild 44: Elimination von SAK₂₅₄ in Abhängigkeit der BV und der Leitfähigkeit im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV)

5.4.2 Spurenstoffe

Analog zu den Abbildungen der Standardparameter wird in den nachstehenden Abbildungen **Bild 45** bis **Bild 48** die Elimination ausgewählter einzelner Spurenstoffe (Diclofenac, Sulfamethoxazol, 1H-Benzotriazol) sowie die mittlere Elimination der sechs Leitsubstanzen nach KomS NRW dargestellt. Anhand der LF wurde die Zulaufbedingung (RW und TW) definiert und ebenfalls dargestellt. Eine tabellarische sowie grafische Zusammenstellung der Elimination der restlichen untersuchten Spurenstoffe sind dem **Anhang 9.6.2** zu entnehmen.

Für Diclofenac und 1H-Benzotriazol lässt sich selbst bei 74.000 BV noch eine Elimination im GAK-Filter von ca. 65% bzw. 40% erkennen. Für beide Stoffe ist ein Einfluss von Regenwetter auf die Adsorption sichtbar. Bei Betrachtung des Bereichs zwischen ca. 10.000 und 15.000 BV ist zu erkennen, dass eine geringere LF (blaue Einfärbung) zu einer schlechteren Eliminationsrate sowohl von Diclofenac als auch 1H-Benzotriazol führt. In diesem Zeitraum wurden drei der vier Proben bei RW bzw. mit Mischwassereinfluss genommen und eine Probe bei TW. Die Elimination von Diclofenac liegt bei TW dabei bei etwa 90%, bei RW zwischen 60 – 75%. Für 1H-Benzotriazol ergibt sich bei Betrachtung der vier Proben eine Elimination von nahezu 100% bei TW, wohingegen die Elimination bei RW zwischen 80-90% liegt. Insgesamt wurden sowohl im späteren Untersuchungszeitraum des Vorgängerprojektes „AdOx Köln“ zwischen 30.000 und 40.000 BV sowie im Untersuchungszeitraum von 73.000 bis 74.000 (RedOxA) vornehmlich Trockenwetter geprägte Proben entnommen. Deshalb kann der Einfluss auf die Adsorption von RW bei höheren BV nicht eindeutig beschrieben werden (Ergebnisse mit vorozoniertem Wasser bei RW s. **Kapitel 5.6.4** und **5.7.1**). Abschließend ist zu erwähnen, dass sich die Elimination von Diclofenac zwischen ca. 30.000 und 74.000 BV im selben Bereich um die 60% bewegt und mit fortschreitenden BV nicht weiter abnimmt. Ein ähnliches Verhalten zeigten ebenfalls die Stoffe Clarithromycin und Carbamazepin (s. **Anhang 9.6.2**). Solch einen stagnierenden Adsorptionszustand konnten (BÖHLER, et al., 2022) ebenfalls bei den Untersuchungen auf der KA Bülach Furth beobachten. Dort stabilisierte sich die Spurenstoffadsorption bezogen auf die betrachteten schweizer Leitsubstanzen bei 75.000 BV bei etwa 60-70%. Dieser gleichgewichtsähnliche Zustand könnte auf den biologischen Abbau zurückgeführt werden (BÖHLER, et al., 2022). Wobei eine Konkurrenzadsorption ebenfalls eine entscheidende Rolle spielen könnte (s. dazu unteren Abschnitt zu Sulfamethoxazol). Die Eliminationsrate von 1H-Benzotriazol zeigt zwischen 40.000 und 74.000 BV hingegen eine Abnahme von etwa 10-20%, was in Anbetracht des Alters der Kohle als ein immer noch passables Ergebnis gewertet werden kann. Ähnliches konnte auch für die Stoffe 4- und 5-Methylbenzotriazol, Metoprolol und Ibuprofen beobachtet werden (s. **Anhang 9.6.2**).

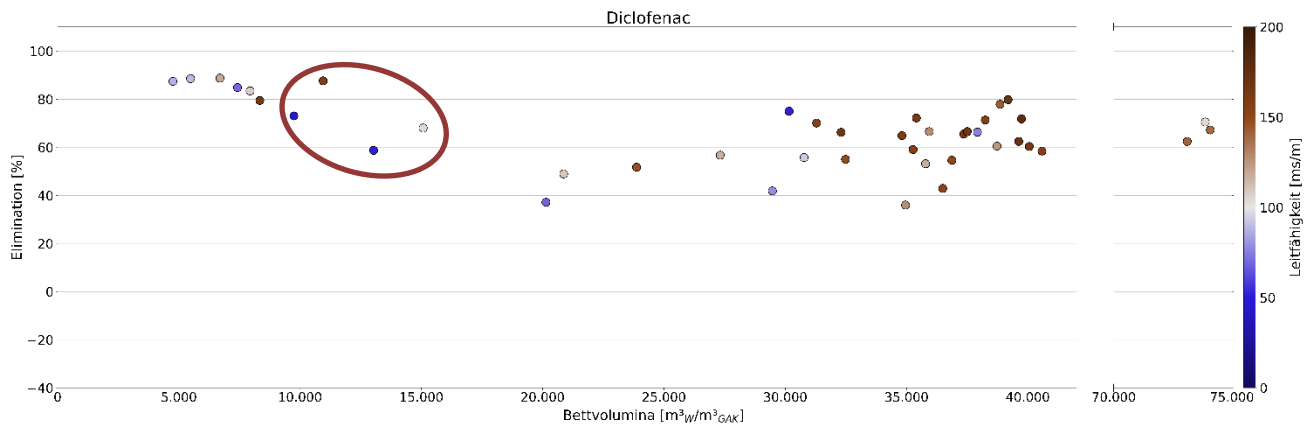


Bild 45: Elimination von Diclofenac in Abhängigkeit der BV und der Leitfähigkeit im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV)

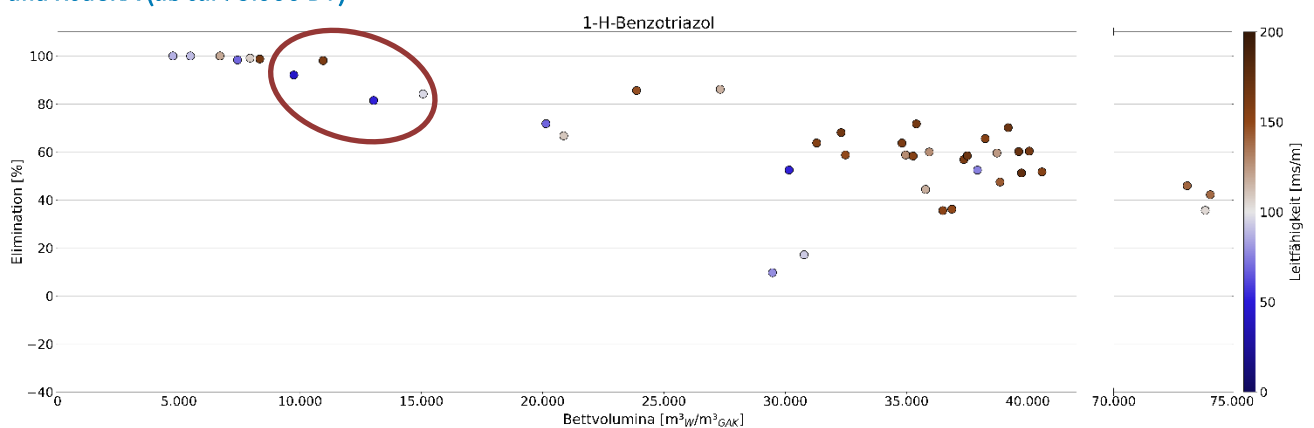


Bild 46: Elimination von 1H-Benzotriazol in Abhängigkeit der BV und der Leitfähigkeit im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV)

Sulfamethoxazol gehört aufgrund der polaren Stoffeigenschaften bekanntermaßen zu den schlecht adsorbierbaren Stoffen (DWA-M 285-2, 2021). Bereits zu Beginn der Untersuchungen ab 5.000 BV lag die Elimination bei nur 50-60%. Der Einfluss der Zulaufbedingung in Abhängigkeit der LF zeigt sich vor allem im vorderen BV-Bereich, ähnlich wie bei Diclofenac und 1H-Benzotriazol. Bei Betrachtung der vier Proben zwischen 10.000 und 15.000 BV zeigt sich eine deutlich schlechtere Adsorption bzw. sogar eine Desorption von Sulfamethoxazol (Elimination < 0%). Ab 30.000 BV findet unabhängig der Zulaufbedingungen (RW oder TW) vornehmlich eine Desorption statt. Die Desorption von Sulfamethoxazol lässt darauf vermuten, dass auch andere tendenziell schlecht adsorbierbare Stoffe bei hohen BV desorbieren. Dadurch könnten Adsorptionsplätze wieder frei werden, sodass gut adsorbierbare Stoffe diese Plätze wieder besetzen können (Adsorptionskonkurrenz). Dies könnte eine Erklärung für die zuvor erwähnte stagnierende Eliminationsrate gegenüber Diclofenac, Carbamazepin und Clarithromycin ab ca. 30.000 BV sein.

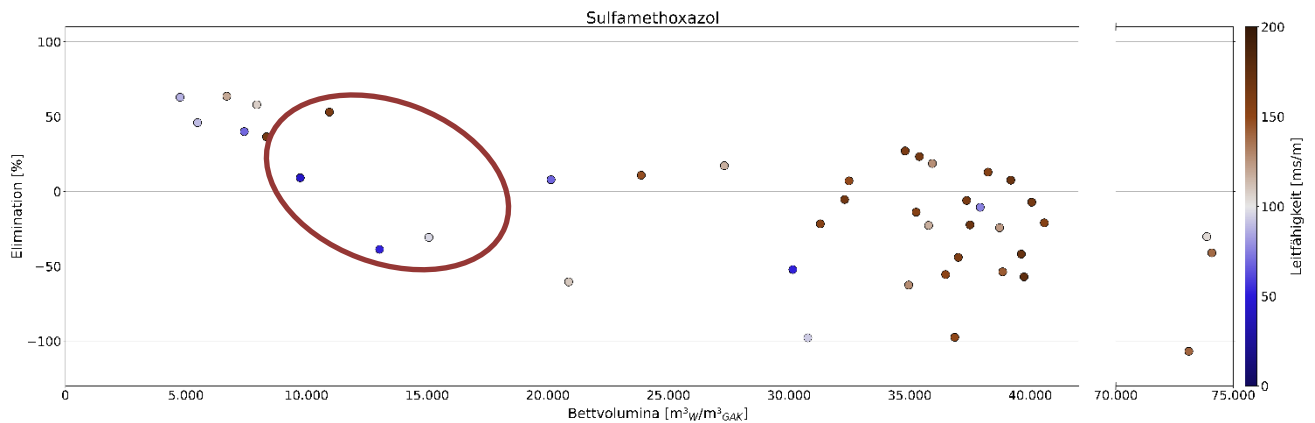


Bild 47: Elimination von Sulfamethoxazol in Abhängigkeit der BV im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV)

Die Betrachtung der mittleren Eliminationsrate gegenüber den sechs Leitsubstanzen nach KomS NRW zeigt, dass die Aktivkohle trotz der hohen durchgesetzten BV immer noch eine Eliminationsrate von etwa 38 % aufweist. Generell lässt sich feststellen, dass die Eliminationsrate bei fortgeschrittenem Alter der Kohle nicht so stark abnimmt wie im Bereich bis ca. 15.000 BV. Ab 15.000 BV bis 74.000 BV kann eine Abnahme von etwa 20% beobachtet werden. Wohingegen die Abnahme der Elimination zwischen 5.000 und 15.000 30 % beträgt. Der Verlauf der Kurve flacht demnach mit höheren BV immer weiter ab, bis die Adsorption irgendwann einen gleichgewichtsähnlichen Zustand erreicht und die Elimination auf einem Niveau stagniert. Für einige o.g. Stoffe scheint dieser Zustand erreicht zu sein, wobei diese Aussage aufgrund der Datendichte (nur drei Probenahmen zwischen 73.000 und 74.000 BV) allgemein mit Unsicherheiten behaftet ist. Aufgrund des geringen Abfalls der Eliminationskurven bei fortgeschrittenen BV kann festgehalten werden, dass die Aktivkohle bei der hohen Anzahl der durchgesetzten BV keine größeren Schwankungen mehr bzgl. der mittleren Elimination der sechs Leitsubstanzen mehr aufweist und diese stetig adsorbiert. Die Untersuchungsergebnisse des Kombinationsverfahrens lassen ebenfalls darauf schließen (s. auch **Kapitel 5.6** und **6.1**). Abschließend lässt sich sagen, dass die GAK-Filtration bei den hohen durchgesetzten Bettvolumen nicht mehr als alleinige Stufe ausreicht, um die nach KomS NRW geforderte 80%ige Spurenstoffelimination zwischen Zulauf Biologie und Ablauf 4. Reinigungsstufe zu erreichen. Ausgehend von einer mittleren Elimination bezogen auf die Leitsubstanzen in der Kläranlage selbst (ohne 4. Reinigungsstufe) von 26% (s. **Kapitel 6.1**) müsste die GAK eine 73%ige Elimination aufweisen, um das Grenzkriterium einzuhalten. Diese weist jedoch nur eine Elimination von ca. 38% auf.

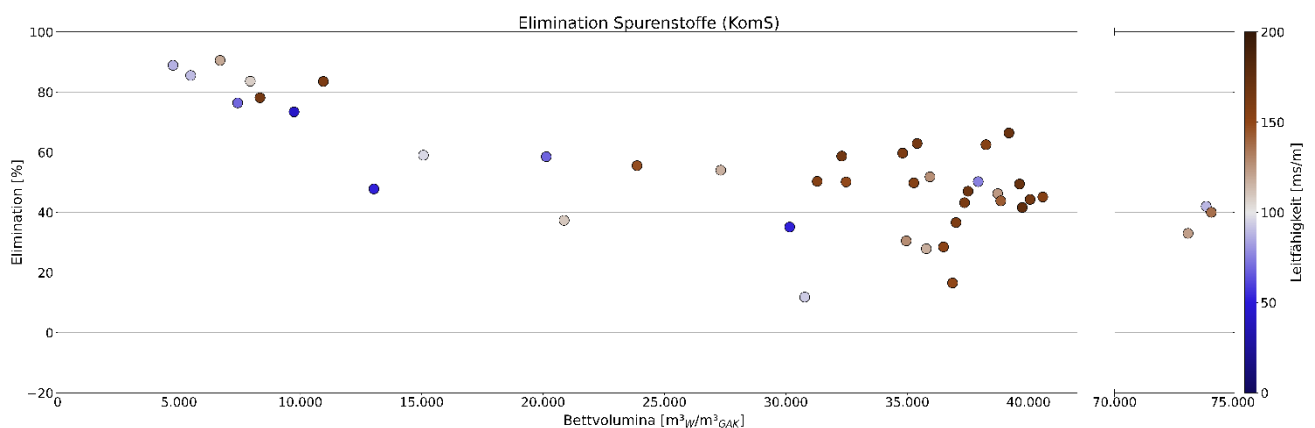


Bild 48: Elimination der Leitsubstanzen nach KomS NRW in Abhängigkeit der BV und der Leitfähigkeit im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV)

5.5 Untersuchung der BAK (Prozessluft + BAK)

5.5.1 Standardparameter und Spurenstoffe

Die Untersuchung der Restadsorptionskapazität des GAK-Filters zeigte, wie erwartet bei den hohen durchgesetzten BV, dass diese nicht ausreichend ist, um das nach KomS NRW geforderte Grenzkriterium der 80%igen Elimination bezogen auf sechs Leitsubstanzen zwischen Zulauf Biologie und Ablauf 4. Stufe zu erreichen. (REUNGOAT, et al., 2012) vermuten, dass eine geringe Gelöstsauerstoffkonzentration im Zulauf von GAK-Filtern zu einer schlechteren Eliminationsrate gegenüber Spurenstoff führt. Um den Einfluss von Sauerstoff auf die biologische Aktivität im GAK-Filter und damit auf die Spurenstoffelimination zu untersuchen, wurde der GAK-Filter zwei Wochen lang zwischen 82.600 und 83.600 BV mit Prozessluft begast und der Einfluss auf die Standardparameter und die Spurenstoffe untersucht. Ziel dieser Betriebsweise war es, zu untersuchen, ob der belüftete GAK-Filter das geforderte Grenzkriterium durch eine eventuell verbesserte Spurenstoffelimination erreicht. Hierbei ist anzumerken, dass die GAK-Filtration zwischen ca. 74.000 und 82.600 BV mit vorozoniertem Abwasser beschickt wurde, bevor die Betriebsphase mit Prozessluft startete.

Nachstehende **Tabelle 19** und **Bild 49** stellen die Untersuchungsergebnisse der Phase mit Prozessluftbegasung vergleichend mit den Ergebnissen der Ermittlung Restadsorptionskapazität der GAK (Status Quo) dar. Insgesamt ist die Probenanzahl mit vier bzw. drei Probenahmen sehr gering, weshalb die Ergebnisse allgemein mit Unsicherheiten behaftet sind.

In der Elimination der Standardparameter CSB_{filtr} und SAK_{254} ist, trotz der unterschiedlich hohen Bettvolumen, kein eindeutiger Unterschied in der Elimination bei beiden Betriebsphasen (mit und ohne Prozessluftbegasung) zu erkennen, was auf den zuvor in **Kapitel 5.4.1** bereits erwähnten Gleichgewichtszustand gegenüber der aufgeführten Standardparameter deuten lässt. DOC erfährt bei Prozessluftbegasung eine um etwa 11% geringere Elimination als ohne Prozessluft. Dies resultiert aus der Tatsache, dass einer von vier ermittelten Messwerten im Ablauf höher war als im Zulauf (negative Elimination). Dieses Phänomen traf bei insgesamt 28 Proben, die im gesamten Untersuchungszeitraums des Vorhabens analysiert wurden, nur zwei Mal auf und deutet auf einen eventuellen Messfehler hin. Ohne Berücksichtigung der negativen Elimination ergibt sich eine mittlere Elimination von 20% ($n=3$). Diese Elimination entspricht demselben Wertebereich wie bei der Status Quo Ermittlung mit 18% und lässt ebenfalls auf einen gleichgewichtsähnlichen Zustand der Aktivkohle für den Parameter DOC schließen.

Trotz der höheren durchgesetzten Bettvolumenanzahl zeigen die Ergebnisse bei Begasung mit Prozessluft ($BV_{mittel} = 83.170$), dass die Elimination für alle untersuchten Spurenstoffe höher liegt als die Elimination bei der Ermittlung der Restadsorptionskapazität ($BV_{mittel} = 73.690$). Beispielsweise erfahren Diclofenac und 1H-Benzotriazol eine 8% bzw. 13% höhere Elimination. Sulfamethoxazol wird weniger desorbiert. Bezogen auf die mittlere Elimination der sechs Leitsubstanzen lässt sich eine Steigerung der Elimination um etwa 12% feststellen. Mögliche Gründe hierzu werden nachstehend aufgeführt:

- Höhere mittlere LF bei der Probenahmen in der Betriebsphase Prozessluft als bei der Ermittlung des Status Quo ($LF_{mittel;PL} = 143 \text{ mS/m}$ zu $LF_{mittel;Status Quo} = 116 \text{ mS/m}$). Damit tendenziell bessere Adsorptionseigenschaften, da klarer definierte Trockenbedingungen
- Zwischen 74.000 und 82.600 BV wurde der GAK-Filter mit vorozoniertem Abwasser beschickt. In Wasser gelöstes Ozon kann zur Teilregenerierung von Aktivkohle und damit zu einer verbesserten Spurenstoffelimination führen ((ALVÁREZ, et al., 2009); (HE, et al., 2017)).

- Biologische Aktivität und damit Spurenstoffelimination im Filter nimmt durch die Prozessluft zu. Ein Hinweis darauf ist die Erhöhung der Elimination von Ibuprofen (gut biologisch abbaubar) von ca. 33%. Die Ergebnisse der Standardparameter lassen wiederum nicht auf eine erhöhte biologische Aktivität schließen.

Aufgrund der insgesamt geringeren Probenanzahl bei beiden Phasen lässt sich jedoch nicht mit Sicherheit sagen, welcher der genannten Effekte bzw. welche Kombination der Effekte letztendlich zu der ermittelten höheren Spurenstoffelimination in der Phase mit Prozessluft geführt hat.

Abschließend lässt sich festhalten, dass trotz der erhöhten Adsorption das geforderte Grenzkriterium einer 80%igen Spurenstoffelimination nicht alleine durch die GAK-Filtration mit Prozessluftbegasung erreicht werden kann. Ausgehend von einer mittleren Elimination bezogen auf die Leitsubstanzen in der Kläranlage selbst (ohne 4. Reinigungsstufe) von 26% (s. **Kapitel 6.1**) müsste die GAK eine 73%ige Elimination aufweisen, um das Grenzkriterium einzuhalten. Diese weist jedoch nur eine Elimination von 50% auf.

Tabelle 19: Elimination verschiedener Parameter im Aktivkohlefilter im GAK-Betrieb und im BAK-Betrieb mit Prozessluft

			Status Quo (GAK) (n=3)	Prozessluft (n=4)
			Mittelwert	Mittelwert
Bettvolumina	BV	[m ³ /m ³]	73.689 ± 737	83.170 ± 832
Tageswassermenge	Ablauf KA	l/s	119 ± 2	180 ± 77
Leitfähigkeit	Ablauf KA	mS/m	116 ± 24	142 ± 23
SAK₂₅₄	Elim.	[%]	20% ± 6	20% ± 2
CSB Filtriert	Elim.	[%]	26% ± 5	22% ± 8
DOC	Elim.	[%]	18% ± 8	7%** ± 26
Carbamazepin (2667)	Elim.	[%]	58% ± 6	69% ± 6
Diclofenac (2639)	Elim.	[%]	67% ± 4	75% ± 3
Metoprolol (2656)	Elim.	[%]	66% ± 3	71% ± 6
Sulfamethoxazol (2691)	Elim.	[%]	-59% ± 41	-37% ± 18
Clarithromycin (2918)	Elim.	[%]	57% ± 9	69% ± 3
Ibuprofen (2637)	Elim.	[%]	48% ± 11	81% ± 9
Ciprofloxacin (2384)	Elim.	[%]	14% ± 40,0	34% ± 31
Valsartan (4223)	Elim.	[%]	-618%*/** ± 896	76% ± 9
Losartan (4331)	Elim.	[%]	60% ± 8	94% ± 2
Candesartan (4220)	Elim.	[%]	9% ± 9	13% ± 10
Galaxolid (2703)	Elim.	[%]	58% ± 15	24% ± 21
4- und 5- Methyl-Benzotriazol (4101)	Elim.	[%]	50% ± 29	37% ± 72
1-H-Benzotriazol (4097)	Elim.	[%]	41% ± 5	54% ± 10
MW	Elim.	[%]	5% ± 49	51% ± 7
MW Koms NRW	Elim.	[%]	38% ± 5	50% ± 5

*nur zwei Probenahmen berücksichtigt;

**Messfehler nicht ausgeschlossen

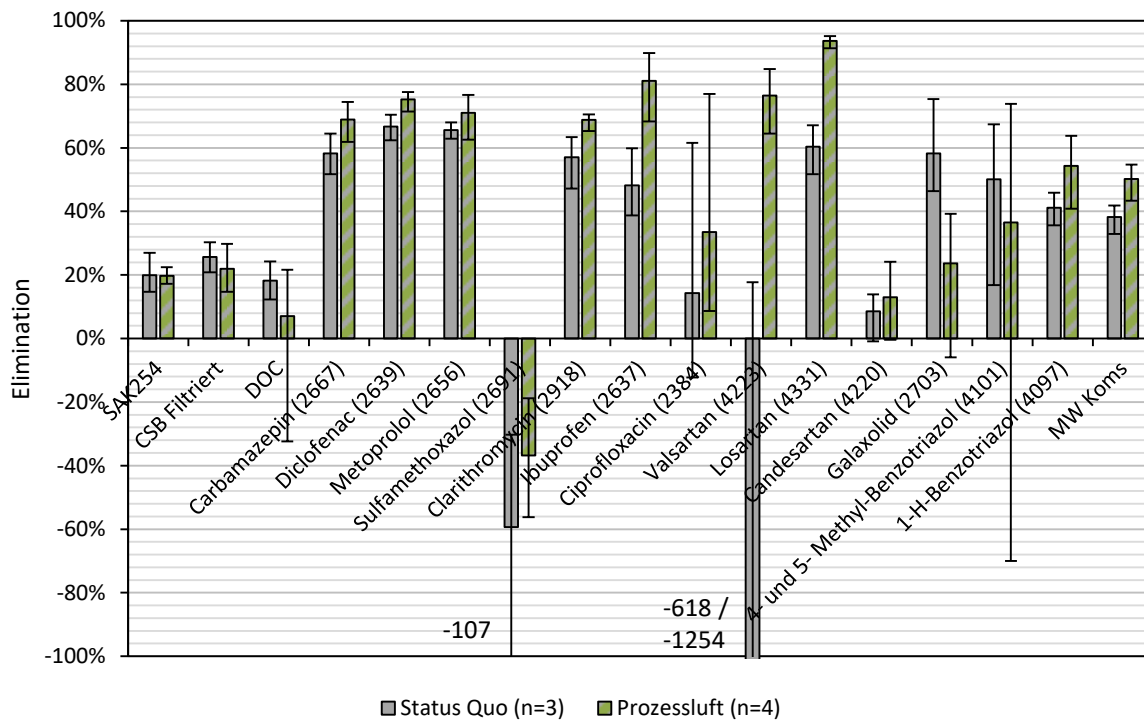


Bild 49: Elimination von Standardparametern und Spurenstoffen im GAK-Filter (Status Quo) und im BAK-Filter (PL + BAK)

5.5.2 DOC-Fraktionierung mittels LCOCD

Um die unterschiedlichen Effekte von Adsorption und mögliche Oxidation durch Prozessluft auf die verschiedenen Fraktionen des DOC zu untersuchen, wurden an drei Tagen (20.09., 27.09. und 29.09.) Proben im Zulauf der 4. Reinigungsstufe (PN-F) und im Ablauf des BAK Filters (PN-B) genommen. Die Ozonanlage war bei allen drei Probenahmen nicht in Betrieb, jedoch wurde der BAK-Filter mit Prozessluft begast. **Bild 50** zeigt beispielhaft das LC-OCD-Chromatogramm der 24-Stunden Mischproben vom 27.09. Deutlich ist erkennbar, dass alle Fraktionen des DOC durch die Filtration über Aktivkohle reduziert werden. Ähnliche Beobachtungen machten (ALTMANN, et al., 2014) die eine Reduktion aller Fraktionen durch die Zugabe von Pulveraktivkohle (PAK) feststellten, jedoch auch zeigen konnten, dass kleinere Fraktionen stärker adsorbierten als größere (Biopolymere). Das SAK₂₅₄-Chromatogramm (**Bild 51**) zeigt im Gegensatz dazu nur einige Veränderungen der Peakhöhen und keine Reduktion. Dies zeigt, dass im Gegensatz zur Ozonung (vgl. **Kapitel 5.3.3**) die Aktivkohle keinen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der Abwasserinhaltsstoffe hat.

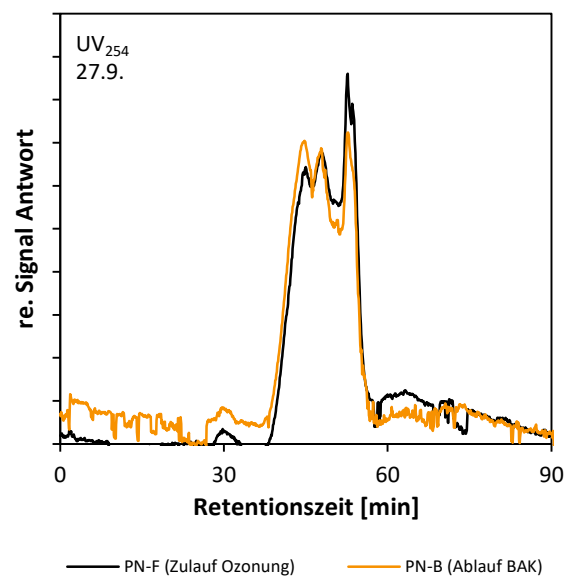
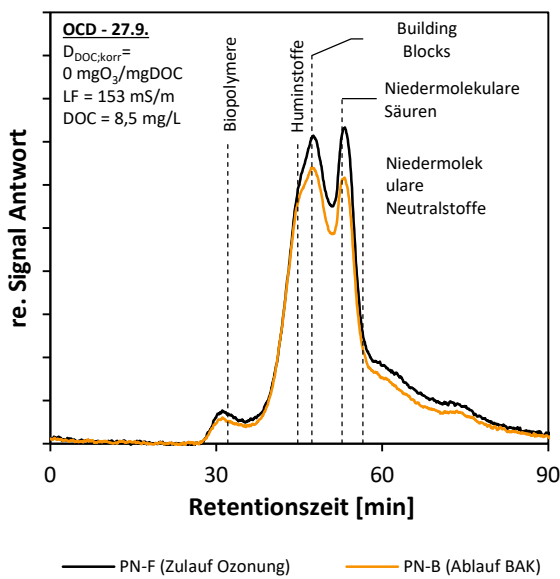


Bild 50: LC-OCD-Chromatogramm im Zulauf und Ablauf BAK (Probenahmetag 16.08.2021)

Bild 51: SAK₂₅₄-Chromatogramm im Zulauf und Ablauf BAK (Probenahmetag 16.08.2021)

In Bild 52 sind die mittleren, absoluten Konzentrationen der sechs DOC-Fractionen dargestellt (n=3). Die Fehlerbalken zeigen den Min- und Max-Wert. Wie schon anhand von Bild 50 beobachtet, findet eine Verringerung der DOC-Konzentration in allen Fraktionen (ausgenommen der niedermolekularen Säuren, deren Anteil an der Gesamtmasse jedoch sehr gering ist) statt. Analoge Beobachtungen machte auch (BENSTÖM, 2017), der eine hauptsächliche Adsorption der hydrophoben Fraktion und der niedermolekularen Neutralstoffe feststellte.

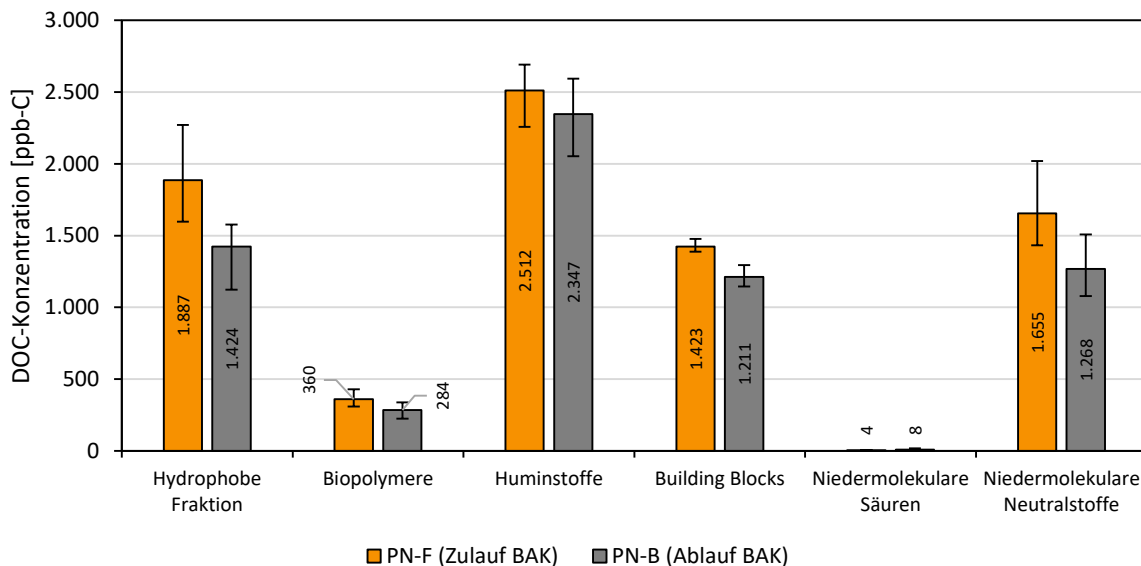


Bild 52: Konzentration der unterschiedlichen DOC-Fractionen im Zulauf der BAK (PN-F) und Ablauf der BAK (Betriebseinrichtungen nur Prozessluft), n=3

Im Gegensatz zur Ozonung führt die Filtration über Aktivkohle zu einer Verringerung der DOC-Konzentration in allen Fraktionen, jedoch nur zu unwesentlichen Veränderungen des SAK₂₅₄. In Kapitel 5.6.2 wird die Wirkung des Kombinationsverfahrens Ozon + BAK auf die verschiedenen DOC-Fractionen betrachtet.

5.6 Untersuchung der BAK (Ozon + BAK)

Die Untersuchung des Kombinationsverfahrens Ozonung und nachgeschaltete GAK erfolgte zwischen 74.000 und 82.600 BV bzw. zwischen 83.600 und 85.900 BV. Insgesamt wurden in den Zeiträumen drei unterschiedliche Betriebszustände untersucht: Regelung nach $\eta_{SAK_{254, \text{korr}}}=20\%$ und 30% und volumenproportionale Ozondosierung mit $3 \text{ mgO}_3/\text{L}$. Eine detaillierte Darstellung der Betriebszeiträume findet sich in **Bild 12** und in **Kapitel 4.2.2**.

5.6.1 Standardparameter

Nachstehend werden die Ergebnisse zur Elimination ausgewählter Standardparameter (SAK_{254} , CSB_{filtr} , DOC) dargestellt. Eine detaillierte tabellarische Zusammenstellung sowie eine grafische Aufbereitung weiterer untersuchter Standardparameter findet sich im **Anhang 9.7.1**.

Nachstehendes **Bild 53** zeigt die Elimination der Standardparameter im GAK-Filter (Einzelverfahren) bei unterschiedlichen Zuflüssen. Auch beim BAK-Betrieb wird sich hierbei auf Zulauf zur GAK-Filtration bezogen (Ablauf Ozonung), sodass die Elimination in der Ozonung nicht berücksichtigt wird. Zusätzlich sind die jeweiligen Zulaufkonzentrationen im Diagramm dargestellt. Wie bereits in **Kapitel 5.4** und **5.5** erwähnt werden der SAK_{254} , CSB_{filtr} und der DOC trotz der sehr hohen durchgesetzten Bettvolumenanzahl kontinuierlich zwischen 15 und 20% eliminiert. Diese Grundelimination ist wahrscheinlich auf den biologischen Abbau zurückzuführen. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Zulaufkonzentrationen lässt sich erkennen, dass die Elimination in der GAK-Filtration abhängig von dieser ist. So wird der CSB_{filtr} bei einer Zulaufkonzentration von $28,0 \text{ mg/l}$ im Mittel zu 26% eliminiert, wohingegen dieser bei einer Konzentration im Zulauf von $22,7 \text{ mg/l}$ im Mittel nur noch zu 18% eliminiert wird. Ein ähnlicher Sachverhalt ergibt sich auch für den DOC. Die geringe mittlere DOC-Elimination, die während der Betriebsphase mit Prozessluft ermittelt wurde, ist wahrscheinlich auf einen Messfehler zurückzuführen (s. **Kapitel 5.5.1**). Insgesamt weist der GAK-Filter aufgrund dessen bei Beschickung mit vorozoniertem Abwasser eine tendenziell niedrigere Elimination gegenüber den Standardparametern auf. Auf eine erhöhte biologische Aktivität im GAK-Filter durch die vorgeschaltete Ozonung kann anhand der Ergebnisse nicht geschlossen werden.

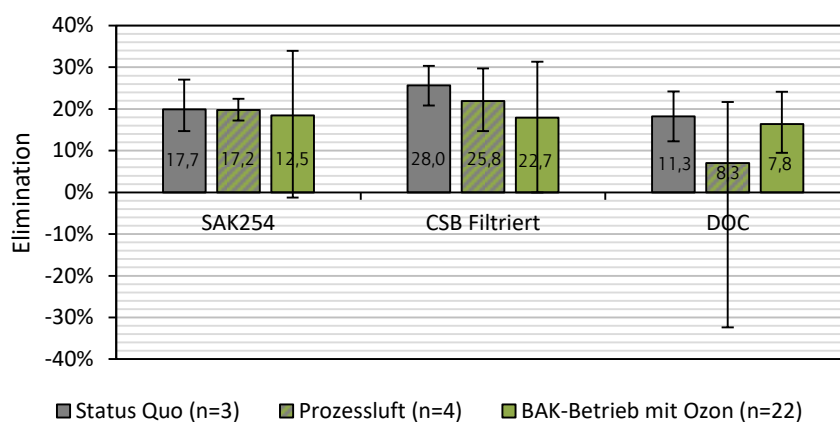


Bild 53: Elimination ausgewählter Standardparameter im GAK-Filter bei unterschiedlichen Zuflüssen (Ablauf NK = Status Quo, mit Prozessluftbegasung und mit vorozoniertem Abwasser), Zulaufkonzentrationen in Balken in [mg/l]

Nachstehendes **Bild 54** schlüsselt die Elimination gegenüber den drei Standardparametern nach den Betriebsphasen der Ozonung auf und stellt diese vergleichend für die Ozonung (Einzelverfahren) und die Kombination (O₃+BAK) dar. Wie bereits in **Kapitel 5.3** und **Anhang 9.4** im Detail beschrieben, weist die Regelung der Ozonung nach $\text{etaSAK}_{254,\text{korr}}$ aufgrund ungenauer Sondenwerte eine Abweichung zu den eingestellten Sollwerten von $\text{etaSAK}_{254,\text{korr}} = 20\% / 30\%$ auf. Dies wird auch in der dargestellten mittleren Elimination ersichtlich. Der $\text{SAK}_{254,\text{korr}}$ wurde bei Einstellung von $\text{etaSAK}_{254,\text{korr}} = 20\%$ im Mittel zu 28% eliminiert. Bei der Einstellung von $\text{etaSAK}_{254,\text{korr}} = 30\%$ wurde dieser zu etwa 33% eliminiert. Letzteres liegt in einem akzeptablen Schwankungsbereich für eine Regelung einer Ozonanlage. Aufgrund der fehlerbehafteten Regelung und die daraus nur geringfügig unterschiedlichen Ozondosierungen für beide Einstellungen ergaben sich keine statistisch relevanten Änderungen in der Elimination des $\text{CSB}_{\text{filtr}}$ und DOC in der Ozonung. Die Elimination liegt dabei zwischen 5% und 10% für beide Parameter. Im Zuge einer Betriebseinstellung wurde zusätzlich zur Ozondosierung ($\text{etaSAK}_{254,\text{korr}} = 20\%$) Prozessluft eingetragen, um eine biologische Aktivität eventuell zu verstärken. Hierbei wurden zwei Proben entnommen, wobei die Messwerte einer Probe höhere Ablauf- als Zulaufwerte aufweisen, woraus sich rechnerisch eine negative Elimination ergibt. Hier wird vermutet, dass die Zu- und Ablaufproben zur Ozonung bei den Analysen vertauscht wurden, weshalb keine Aussage bezüglich des Einflusses der Kombination Ozondosierung und Prozessluftbegasung auf die Elimination der Standardparameter getroffen werden kann.

Insgesamt zeigt der Vergleich der Elimination gegenüber $\text{CSB}_{\text{filtr}}$ und DOC in der Ozonung (Einzelverfahren) und in der Kombination, dass die GAK, trotz der sehr hohen Anzahl an durchgesetzten BV, den größten Beitrag zur Elimination dieser Standardparameter hat. Der $\text{SAK}_{254,\text{korr}}$ wird vornehmlich in der Ozonung eliminiert. Für die Betriebsphase mit Prozessluftbegasung ist der Vergleich der Ozonung als Einzelverfahren mit der BAK aufgrund der erwähnten, wahrscheinlich fehlerhaften Analyse nicht möglich.

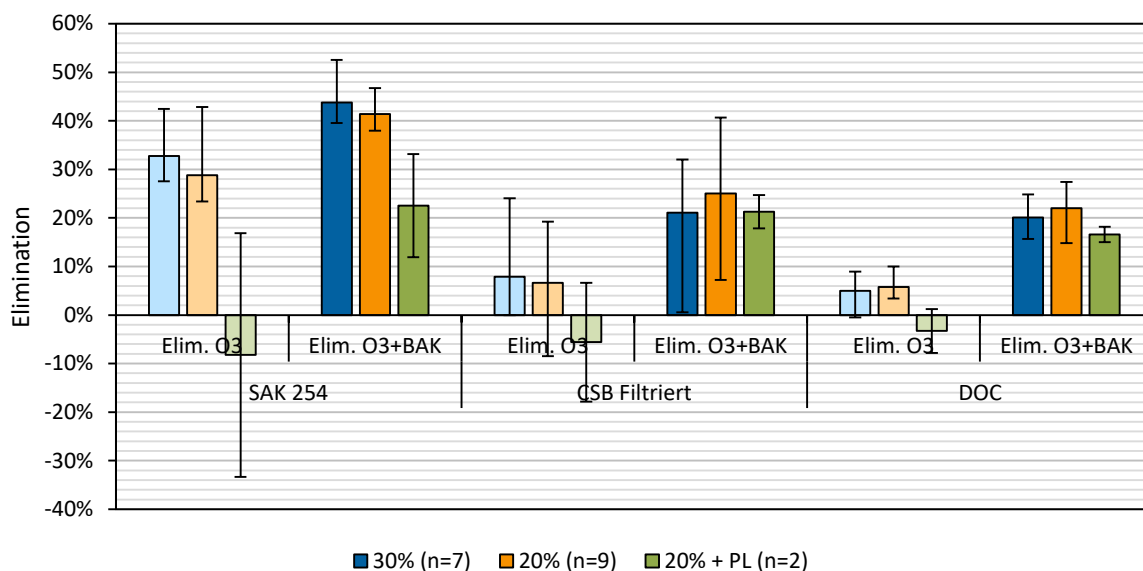


Bild 54: Elimination ausgewählter Standardparameter durch Ozonung (Einzelverfahren) und BAK (Kombination Ozonung und GAK)

In den nachstehenden Abbildungen **Bild 55** bis **Bild 60** wird die Elimination der drei Standardparameter zum einen in Abhängigkeit der durchgesetzten BV unter Berücksichtigung der spezifischen Ozondosis und der Leitfähigkeit und zum anderen in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis ($D_{\text{DOC,korr}}$) dargestellt. In den linken Abbildungen, Elimination aufgetragen über BV, sind sowohl die Eliminationen in den einzelnen Stufen Ozonung

und BAK (bezogen auf vorozoniertes Abwasser) sowie die Elimination der Kombination dargestellt. Die rechten Abbildungen zeigen neben den in RedOxA ermittelten Eliminationen zusätzlich die im Vorgängerprojekt „AdOx Köln“ ermittelten Eliminationen, bezogen auf die spezifische Ozondosis.

SAK_{254,korr}

Aus beiden Darstellungen ist zu erkennen, dass die Elimination des SAK_{254,korr} mit zunehmender spezifischer Ozondosis zunimmt. Die Elimination wird, wie bereits erwähnt, maßgeblich durch die Ozonung beeinflusst (Bild 55: Messpunkte der BAK liegen unterhalb der Messpunkte der Ozonung). Weiterhin lässt Bild 55 darauf schließen, dass der SAK_{254,korr} im Aktivkohlefilter unabhängig der Zulaufbedingungen (Regenwetter oder Trockenwetter) und unabhängig der durchgesetzten BV zwischen 15 und 20% eliminiert wird. Diese Tatsache ist, wie bereits beschrieben, auf die biologische Aktivität zurückzuführen und konnte bereits ab ca. 15.000 BV beobachtet werden (s. Kapitel 5.4.1). Insgesamt liegt die Eliminationsrate in der Kombination deutlich über der Elimination der Einzelverfahren. Dies wird vor allem aus dem Bild 56 deutlich. In der Darstellung liegen die Messpunkte des Kombinationsverfahrens (grün) deutlich über denen der Ozonung (blau). Der Vergleich zu den Untersuchungen der Ozonanlage im Rahmen von „Adox Köln“ zeigt, dass die SAK_{254,korr}-Elimination im selben Bereich liegt, was darauf hindeutet, dass die Ozonanlage keine Einbuße in ihrem Wirkungsgrad zwischen den Untersuchungen in 2017/2018 und 2021 erfahren hat.

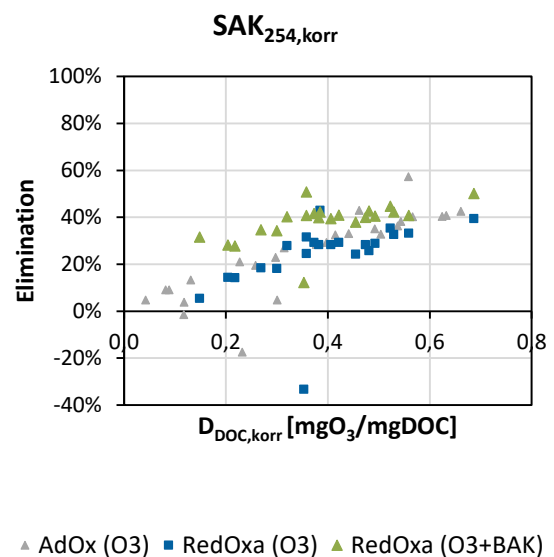
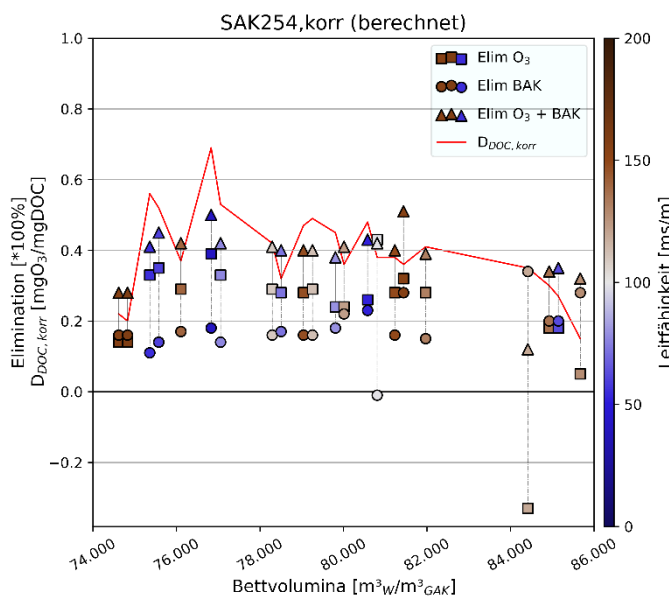


Bild 55: Elimination von SAK_{254,korr} in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis

Bild 56: Elimination von SAK_{254,korr} in der BAK in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis

CSB_{filtr} und DOC

Analog zu den Abbildungen der SAK_{254,korr}-Elimination wird nachstehend die CSB_{filtr}- und die DOC-Elimination über BV und spezifische Ozondosis aufgetragen. Beide Parameter verhalten sich ähnlich in Ihrer Elimination. Die linken Abbildungen zeigen, dass der CSB_{filtr} und der DOC hauptsächlich in der GAK-Filtration entfernt werden. Wie beim SAK_{254,korr} kann auch hier beobachtet werden, dass die Eliminationen unabhängig der Zulaufsituation und der durchgesetzten BV kontinuierlich zwischen 15 und 20% liegen. Ebenfalls wird sowohl aus Bild 57 und Bild 58 ersichtlich, dass die Kombination der beiden Verfahren einen höheren Wirkungsgrad sowohl gegenüber

der CSB_{filtr} als auch der DOC-Elimination aufweisen. Der Vergleich zu den Untersuchungen der Ozonanlage im Rahmen von „Adox Köln“ zeigt auch, dass die CSB_{filtr} und DOC-Eliminationen im selben Bereich liegen, was darauf hindeutet, dass die Ozonanlage keine Einbuße in ihrem Wirkungsgrad zwischen den Untersuchungen in 2017/2018 und 2021 erfahren hat.

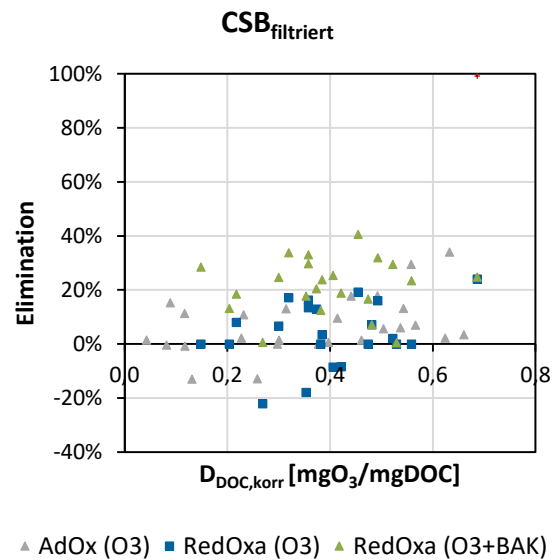
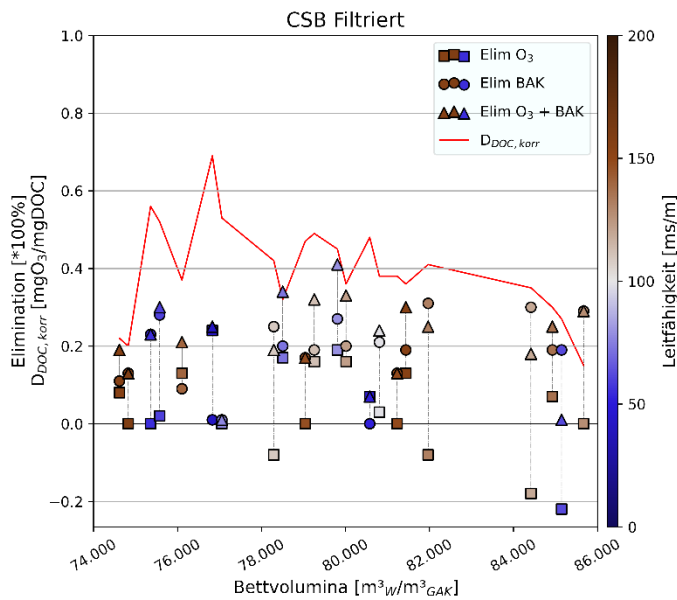


Bild 57: Elimination von CSB_{filtr} in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis

Bild 58: Elimination von CSB_{filtr} in der BAK in Abhängigkeit der Ozondosis

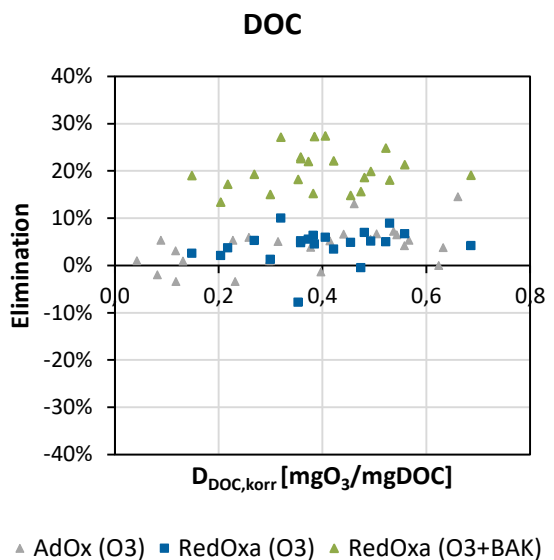
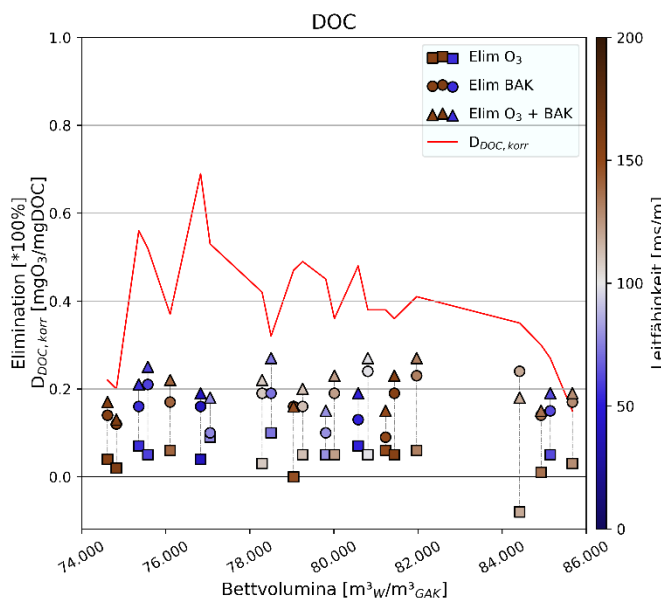


Bild 59: Elimination von DOC in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis

Bild 60: Elimination von DOC in der BAK in Abhängigkeit der Ozondosis

5.6.2 DOC-Fraktionierung mittels LCOCD

Im Rahmen des Forschungsprojektes RedOxA war das Hauptziel, die Leistungsfähigkeit einer Kombination aus Ozonung und nachgeschalteter Aktivkohlefiltration zu bewerten. Deshalb wurde die Kombination aus Ozonung + Aktivkohlefiltration insgesamt sechsmal für die LC-OCD-Analytik beprobt. Die Wirkung der Einzelverfahren auf die verschiedenen DOC-Fractionen wurde bereits in **Kapitel 5.3.3** (Ozon) und **Kapitel 5.5.2** (PL + BAK) gezeigt.

Bild 61 zeigt das LC-OCD-Chromatogramm für das Kombinationsverfahren der 24-Stunden-Mischproben vom 16.08. Dasselbe Chromatogramm wurde bereits in **Bild 50** gezeigt und jetzt um die Probenahmestelle PN-B (Ablauf BAK) ergänzt. Deutlich ist erkennbar, dass nach Zunahme einiger Fraktionen durch die Ozonung (Building Blocks und niedermolekulare Säuren) durch die Aktivkohle wiederum eine deutliche Verringerung dieser Fraktionen unter den Ausgangswert stattfindet. Insbesondere im Bereich der kleinen Fraktionen findet eine deutliche Elimination durch Adsorption statt. **Bild 62** zeigt analog zu **Bild 51** (ergänzt um die Probenahmestelle Ablauf BAK) das SAK₂₅₄-Chromatogramm für die Proben vom 16.08. Hier ist die deutliche Reduktion des SAK₂₅₄ durch oxidative Prozesse erkennbar, durch die nachfolgende Adsorption findet dann keine deutliche Verringerung des SAK₂₅₄ mehr statt.

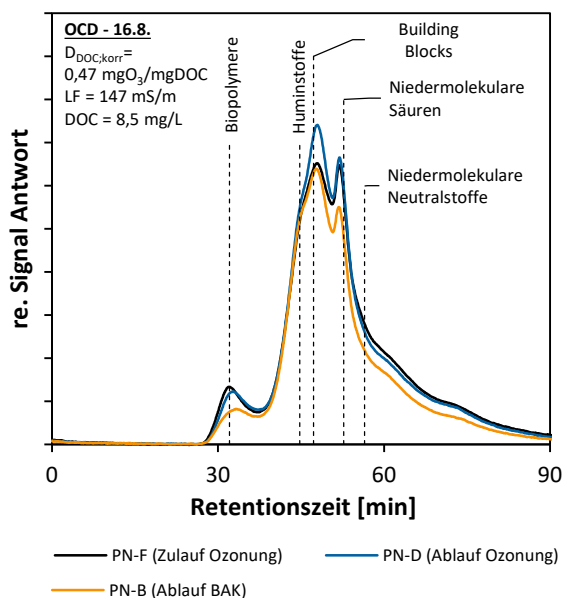


Bild 61: LC-OCD-Chromatogramm im Zulauf Ozonung und Ablauf BAK

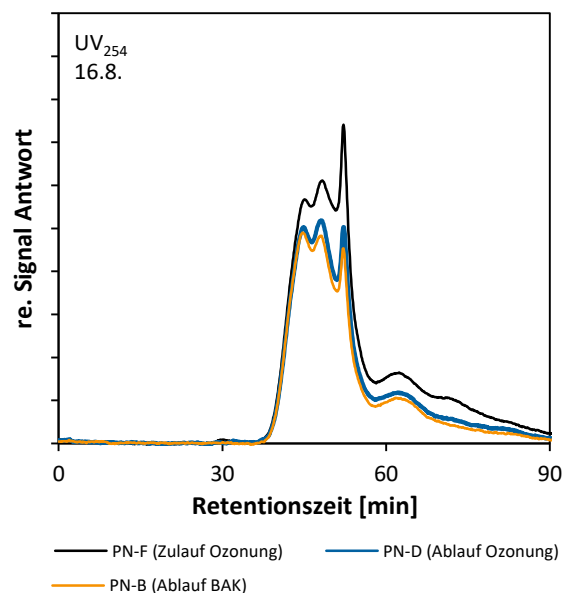


Bild 62: SAK₂₅₄-Chromatogramm im Zulauf Ozonung und Ablauf BAK

Bild 63 zeigt den Mittelwert (Säule) sowie den Min- und Max-Wert, der absoluten Konzentrationen der verschiedenen DOC-Fractionen. Deutlich erkennbar ist, dass die Konzentrationen aller Fraktionen schwanken, was daran liegt, dass sowohl Trockenwetter- als auch Regenwettertage mit teilweise deutlicher Verdünnung des Abwassers beprobt wurden (vgl. **Tabelle 15**). Trotzdem ist erkennbar, dass die Huminstoffe im Mittel die vom Massenanteil her größte Fraktion darstellen (vgl. **Kapitel 5.3.3**).

Durch die Ozonung nehmen insbesondere die hydrophobe Fraktion und die niedermolekularen Neutralstoffe ab. Huminstoffe, Building Blocks und niedermolekulare Säuren nehmen hingegen durch die Ozonung zu, was durch die oxidativen Prozesse erklärt werden kann. Durch die Aktivkohle findet nachfolgend eine Reduktion aller DOC-Fractionen statt, wobei die niedermolekularen Fraktionen besonders gut adsorbiert und somit in ihrer Konzentration am meisten verringert werden. Zusammenfassend kann gezeigt werden, dass sich Ozonung und Aktivkohle in Bezug auf die DOC-Elimination gut ergänzen, da Ozon insbesondere die hydrophobe Fraktion

verringert, wohingegen alle anderen Fraktionen deutlicher durch die Aktivkohle in ihrer Konzentration verringert werden.

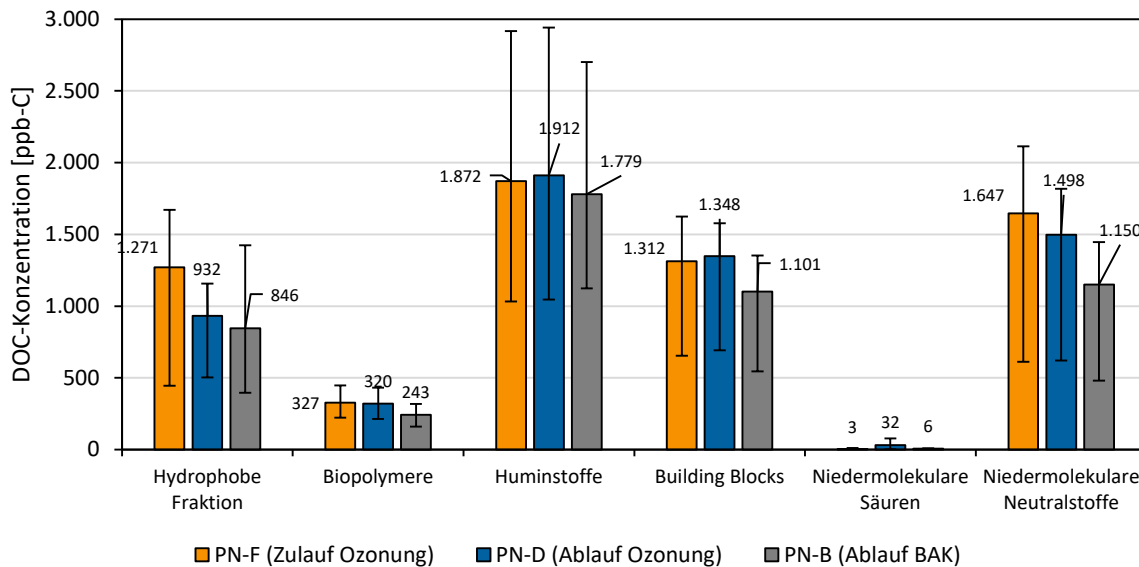


Bild 63: Konzentration der unterschiedlichen DOC-Fraktionen im Zulauf und Ablauf der Ozonung sowie Ablauf der BAK (Absolutwerte, n=6, Fehlerbalken zeigen Min- und Max-Wert)

5.6.3 Östrogene Aktivität mittels ER-CALUX

In nachstehender **Tabelle 20** sind die Ergebnisse des ER α -Calux an den Probennehmern B (Ablauf BAK) und F (Zulauf Versuchsanlage), sowie die Einstellungen der Ozonanlage für die jeweiligen Probenahmetage dargestellt. LOQ steht für „limit of quantification“. An dieser Stelle kann kein genaues Ergebnis nachgewiesen werden, weil die Probe die Bestimmungsgrenze unterschreitet. Das LOQ ist die niedrigste Konzentration, bei der die Messungen mindestens eine signifikante Stelle aufweisen und demnach einen begrenzten relativen Messfehler von kleiner gleich 5 % haben (CARLSON, et al., 2014). Die Zahl hinter „<“ entspricht der Messung die unterhalb des LOQ festgestellt werden konnte.

Insgesamt wurden acht Proben im Zulauf der Ozonung und im Ablauf der BAK entnommen. Sieben der acht Ablaufproben lagen dabei unterhalb der Bestimmungsgrenze. Bei der Probe vom 16.08.21 lässt sich die Reduktion der östrogenen Aktivität durch das Kombinationsverfahren beobachten. (KIENLE, et al., 2015) definieren bei Messwerten von <0,40 EEQ/L eine „sehr gute“ bis „gute“ Wasserqualität. Demnach liegen sieben der acht Ablaufwerte hinsichtlich der östrogenen Aktivität im guten bis sehr guten Bereich. Abschließens ist zu sagen, dass die östrogene Aktivität im Ablauf der Nachklärung bzw. im Zulauf zur Versuchsanlage zum Teil bereits in einem niedrigen Bereich liegt (drei von acht Werten < 0,4 EEQ/L).

Tabelle 20: Ergebnisse der Untersuchungen zur östrogenen Aktivität

Datum Probenahme	PN-Stelle	etaSAK _{soll}	Ozondosis [mg/L]	Ablauf KA [L/s]	LF [mS/m]	ER CALUX [EEQ/L]
05.07.2021	Zulauf O ₃	30%	3,2	557	41	0,59
	Ablauf BAK					LOQ (<0,071)
07.07.2021	Zulauf O ₃	30%	4,0	113	77	0,092
	Ablauf BAK					LOQ (<0,11)

16.08.2021	Zulauf O ₃	30%	4,0	226	147	0,79
	Ablauf BAK					0,63
18.08.2021	Zulauf O ₃	30%	4,3	141	112	1,9
	Ablauf BAK					LOQ (<0,067)
30.08.2021	Zulauf O ₃	20%	2,1	302	52	0,57
	Ablauf BAK					LOQ (< 0,041)
01.09.2021	Zulauf O ₃	20%	2,5	118	99	0,39
	Ablauf BAK					LOQ (< 0,041)
06.09.2021	Zulauf O ₃	20%	3,0	116	149	0,54
	Ablauf BAK					LOQ (< 0,050)
08.09.2021	Zulauf O ₃	20%	3,4	120	155	0,14
	Ablauf BAK					LOQ (< 0,098)

5.6.4 Spurenstoffe

Nachstehend werden die Ergebnisse zur Elimination ausgewählter Spurenstoffe dargestellt. Eine detaillierte tabellarische Zusammenstellung sowie eine grafische Aufbereitung weiterer untersuchter Standardparameter findet sich im **Anhang 9.7.2**.

Nachstehend zeigt **Bild 64** die Elimination der Spurenstoffe im GAK-Filter (Einzelverfahren) bei unterschiedlichen Zuflüssen. Auch beim BAK-Betrieb wird sich hierbei auf Zulauf zur GAK-Filtration bezogen (Ablauf Ozonung), sodass die Elimination in der Ozonung und damit die unterschiedlichen Betriebsphasen nicht berücksichtigt werden. Zusätzlich sind die jeweiligen mittleren Zulaufkonzentrationen im Diagramm dargestellt. Trotz des hohen Alters der GAK von ca. 86.000 BV zeigt diese zum Teil noch eine gute Eliminationsrate gegenüber einigen Spurenstoffen. So wird Diclofenac zwischen 65 – 80% und Ibuprofen zu 50 – 80% in der Aktivkohle entfernt. Bei Ibuprofen ist eine deutliche Steigerung der Elimination für die Betriebsphase mit Prozessluft und mit vorozoniertem Abwasser zu erkennen, welche auf eine erhöhte biologische Aktivität im Filter zurückzuführen ist. Auch andere Stoffe wie Galaxolid und Clarithromycin erfahren eine Elimination von 60 – 70% im GAK-Filter. Sulfamethoxazol desorbiert unabhängig von der Zulaufkonzentration. Für Carbamazepin und Losartan kann bei vorozoniertem Abwasser ebenfalls eine Desorption beobachtet werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Zulaufkonzentrationen der beiden Stoffe nach der Ozonung oft unter der Bestimmungsgrenze lagen. Bei Valsartan gab es bei den ersten vier Messungen laborbedingte Schwierigkeiten bei der Messmethode, sodass hier vermutet wird, dass diese mit Messfehlern behaftet sind. Die Elimination bzw. Desorption beträgt für die Status Quo Ermittlung im Mittel – 1.254%, wobei die Probeanzahl mit n=2 sehr gering ausgefallen ist. Für die Ermittlung der Eliminationsrate der GAK bei Beschickung mit vorozoniertem Abwasser wurde bei den ersten zwei Messungen ebenfalls eine Desorption von -5.700% bzw. -230% festgestellt. Die mittlere Elimination in der GAK bei Beschickung mit vorozoniertem Abwasser ohne Berücksichtigung dieser beiden Werte liegt bei ca. 60% (n=20). Dieser Wert wird eher als plausibel eingeschätzt. Wie bereits in **Kapitel 5.4** und **5.5** erwähnt, werden die sechs Leitsubstanzen nach KomS NRW im Mittel zu 38% (Status Quo) bzw. zu 50% (GAK+PL) eliminiert. Mit vorozoniertem Abwasser ergibt sich eine mittlere Elimination um etwa 0% in der GAK, welche auf die durch die Ozonung verringerten Zulaufkonzentrationen zurückzuführen ist, die zum Teil < Bestimmungsgrenze liegen. Insgesamt zeigt sich anhand der Ergebnisse, dass der GAK-Filter trotz der hohen durchgesetzten BV eine zum Teil gute Elimination gegenüber einigen Spurenstoffen hat. Die Adsorptionsrate ist dabei maßgeblich von der Zulaufkonzentration zur GAK-Filtration abhängig.

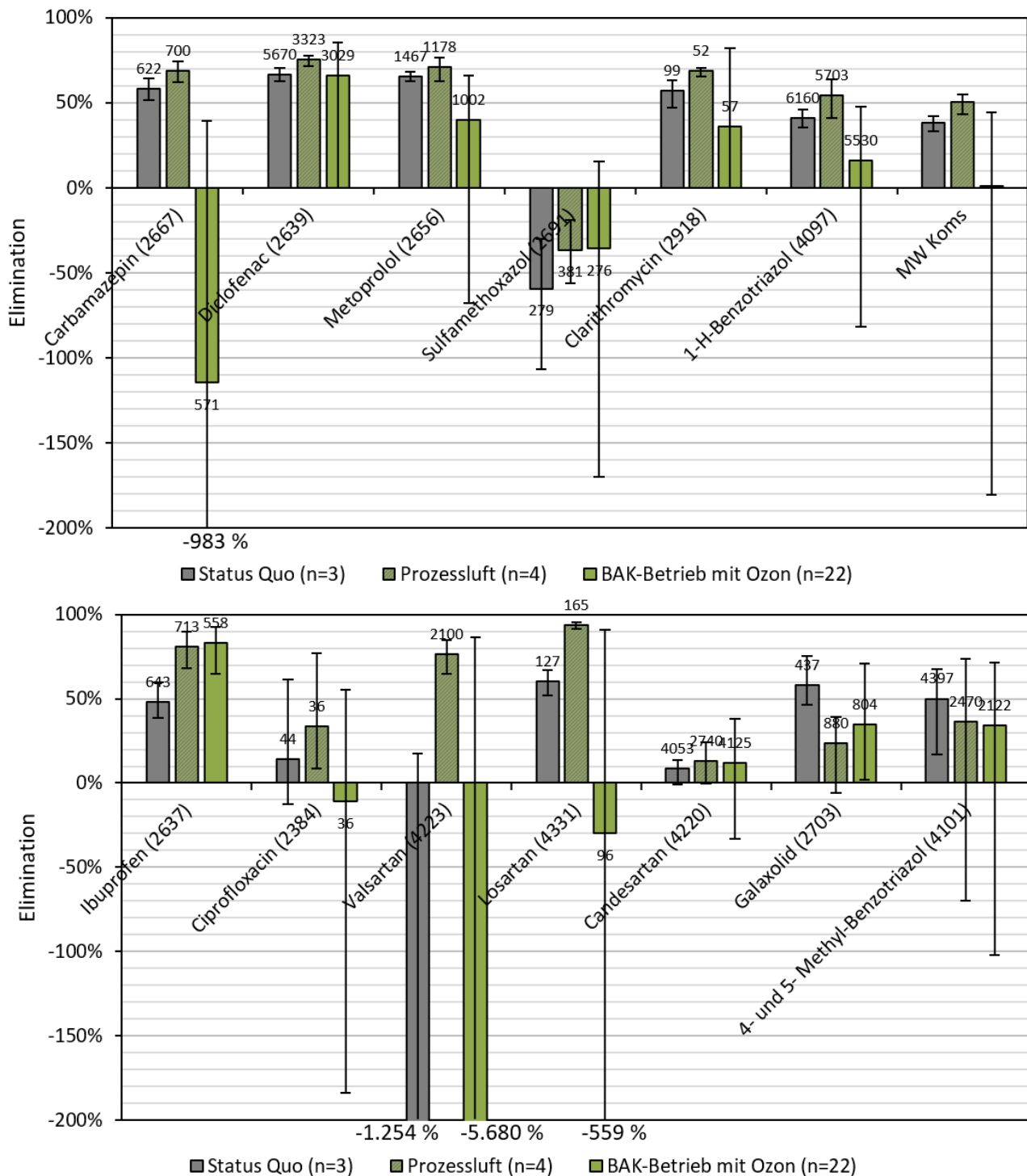


Bild 64: Spurenstoffelimination nur in der GAK mit mittlerer Zulaufkonzentration (Valsartan Status Quo: n=2)

Nachstehend zeigt **Bild 65** die Spurenstoffelimination aufgeschlüsselt nach den unterschiedlichen Regelungen für das Einzelverfahren der Ozonung (hell dargestellt) und der Kombination (Ozon + BAK; dunkel dargestellt). Für fast alle untersuchten Spurenstoffe zeigt die Abhängigkeit zwischen einer höheren Ozondosierung und der verbesserten Elimination. So erfahren beispielsweise Diclofenac, Metoprolol und Valsartan bei der Regelung nach $\eta_{SAK_{254,korr}} = 30\%$ eine höhere Elimination als bei $\eta_{SAK_{254,korr}} = 20\%$. Ibuprofen zeigt für die Einstellung von $\eta_{SAK_{254,korr}} = 30\%$ eine negative Elimination in der Ozonung. Dies ist auf eine Probe zurückzuführen, bei

der der Zulauf der Ozonung bereits $< BG$ lag. Wie in **Kapitel 5.6.1** bereits erwähnt, wurden Unterschiede zwischen der eingestellten Regelung und der real gefahrenen Regelung festgestellt. So wurde der $SAK_{254,korr}$ bei der Einstellung von 20% im Mittel zu 28% und der $SAK_{254,korr}$ bei der Einstellung von 30% im Mittel zu 33% eliminiert. Trotz der geringen Differenz von nur 5% ist der Effekt einer verbesserten Elimination gegenüber Spurenstoffen deutlich zu erkennen.

Der Vergleich der Spurenstoffelimination in der Ozonung (Einzelverfahren) und in der Kombination (Ozonung+BAK) liefert, dass die Eliminationsrate für die meisten Stoffe, wie. z.B. Diclofenac, 1H-Benzotriazol und Ibuprofen, unabhängig der Ozondosierung in der Kombination deutlich zunimmt. Eine Verschlechterung ist bei Sulfamethoxazol und Carbamazepin zu beobachten (Desorption), wobei letzterer oft nah oder unter der Bestimmungsgrenze im Ablauf der Ozonung lag, wodurch sich zum Teil ungenaue Analytikwerte ergeben können. Für Sulfamethoxazol, welches bekannterweise schlecht adsorbierbar ist, wurde für alle Betriebsphasen (Status Quo, PL, Ozon (+PL)) eine Desorption in der Aktivkohle beobachtet (s. auch **Kapitel 5.4** und **5.5**).

Eine Aussage über den Einfluss der Kombination aus Ozon- und Prozesslufteintrag auf die Spurenstoffelimination ist in Anbetracht der geringen Probenanzahl ($n=2$) nicht sicher möglich. Die Elimination bei Prozessluftbegasung und Regelung der Ozonung mit Einstellung von $\eta SAK_{254,korr} = 20\%$ zeigt für manche Spurenstoffe (z.B. Diclofenac, Clarithromycin und Ibuprofen) keinen Unterschied. Andere Stoffe, wie beispielsweise Sulfamethoxazol, Losartan, Galaxolid sowie die Leitsubstanzen nach KomS NRW, erfahren eine geringere Elimination. Insgesamt kann kein Vorteil der Kombination aus Prozessluftbegasung und Ozon bezüglich der Spurenstoffelimination erkannt werden.

Die Betrachtung der mittleren Elimination der sechs Leitsubstanzen nach KomS NRW zeigt bei einer niedrigeren Ozondosierung ($\eta SAK_{254,korr} = 20\%$) eine Erhöhung der Eliminationsrate in der Kombination von ca. 66% (Ozon als Einzelverfahren) auf ca. 76%. Bei Einstellung von $\eta SAK_{254,korr} = 30\%$ zeigt sich eine minimale Verringerung der Eliminationsrate in der Kombination von etwa 3%. Die Erhöhung der Eliminationsrate bei geringeren Ozondosen ist besonders für die Einsparung von Betriebskosten interessant. Abschließend lässt sich sagen, dass die Kombination aus Ozonung und BAK-Filtration selbst bei niedrigeren Ozondosen (Regelung nach $\eta SAK_{254,korr} = 20\%$) und den hohen durchgesetzten BV von ca. 86.000 BV eine ausreichende Elimination aufweist, um die nach KomS NRW geforderte 80%ige Spurenstoffelimination zwischen Zulauf Biologie und Ablauf 4. Reinigungsstufe zu erreichen. Ausgehend von einer mittleren Elimination bezogen auf die Leitsubstanzen in der Kläranlage selbst (ohne 4. Reinigungsstufe) von 26% (s. **Kapitel 6.1**) müsste eine 73%ige Elimination in der 4. Reinigungsstufe erbracht werden, um das Grenzkriterium einzuhalten. Die mittlere Spurenstoffelimination lag bei dieser Einstellung bei 76%.

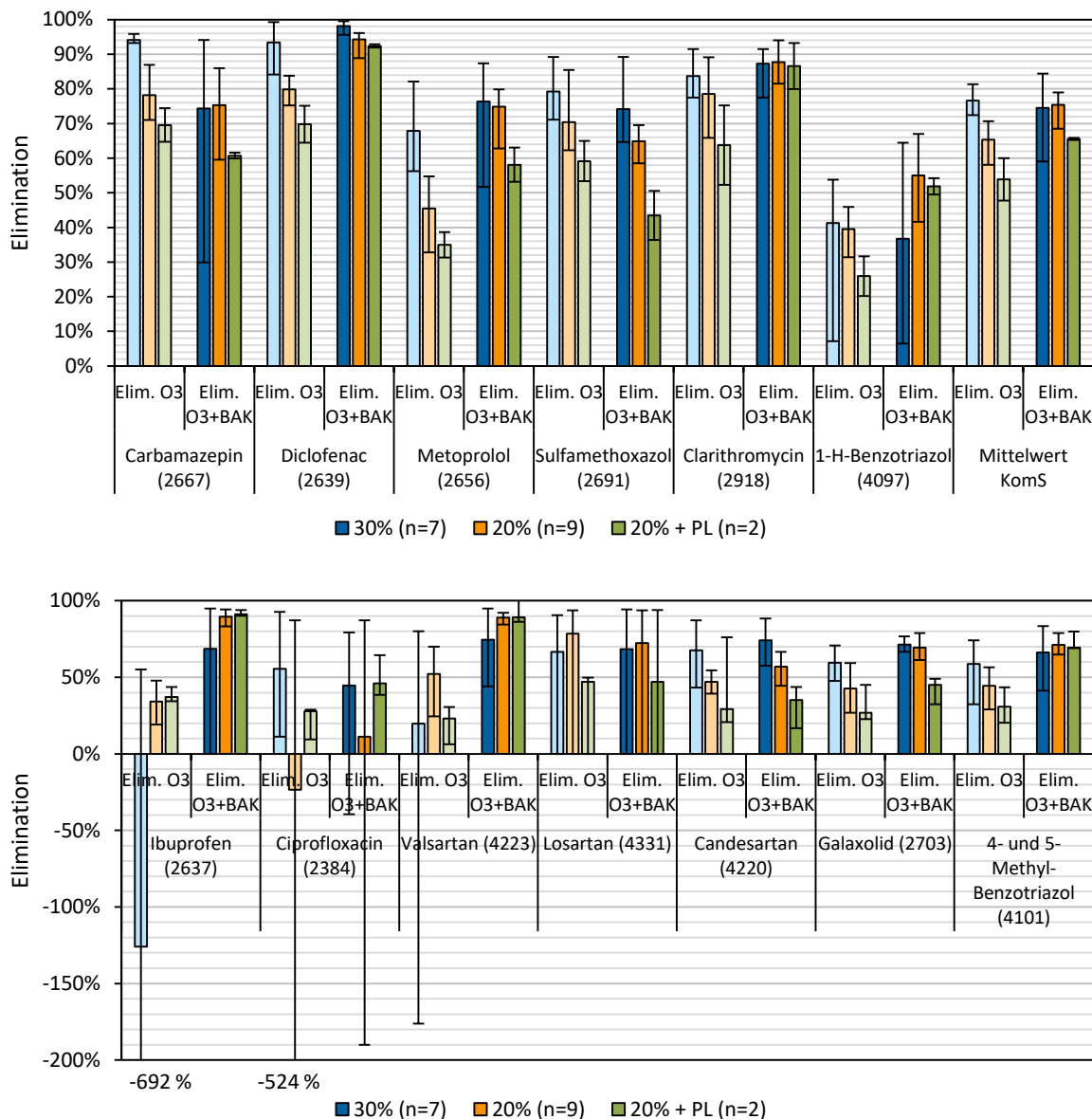


Bild 65: Spurenstoffelimination in der Ozonung und in der BAK bei unterschiedlichen Ozoneinstellungen

In den nachstehenden Abbildungen **Bild 66** bis **Bild 73** wird die Elimination von Diclofenac, Sulfamethoxazol, 1H-Benzotriazol und der Leitsubstanzen nach KomS NRW zum einen in Abhängigkeit von der durchgesetzten BV unter Berücksichtigung der spezifischen Ozondosis ($D_{DOC,korr}$) und der Leitfähigkeit und zum anderen in Abhängigkeit von der spezifischen Ozondosis dargestellt. In den linken Abbildungen, Elimination aufgetragen über BV, sind sowohl die Eliminationen in den einzelnen Stufen Ozonung und BAK (bezogen auf vorozoniertes Abwasser) sowie die Elimination der Kombination dargestellt. Die rechten Abbildungen zeigen neben den in RedOxA ermittelten Eliminationen zusätzlich die im Vorgängerprojekt „AdOx Köln“ ermittelten Eliminationen, bezogen auf die spezifische Ozondosis.

Diclofenac

Diclofenac erfährt in der Ozonung eine prozentual höhere Elimination als in der Aktivkohle. Bei niedrigen Ozondosen (letzten drei Messpunkte, ab 84.000 BV) zeigt jedoch eine höhere Elimination in der Aktivkohle als in der Ozonung, was in Anbetracht der sehr hohen Anzahl an durchgesetzten Bettvolumen mit > 60% als eine

gute Adsorptionsrate eingeschätzt werden kann. Die Elimination von Diclofenac in der Ozonung erfolgt unabhängig von der Zufluß-Situation ($RW = LF < 100 \text{ mS/s}$; $TW = LF < 100 \text{ mS/s}$). Diese ist maßgeblich von der eingetragenen Ozondosis abhängig. Je höhere die Dosis, desto besser die Elimination von Diclofenac (s. Messpunkte zwischen ca. 76.000 und 77.000 BV und **Bild 67**). In der GAK lässt sich vor allem bei sehr stark verdünntem Abwasser eine Abhängigkeit zwischen der Adsorptionsrate und der Elimination von Diclofenac erkennen (drei Messpunkte zwischen 75.000 und 77.000 BV). Größtenteils zeigt sich die Adsorptionsrate unabhängig der Zufluß-Situation. Der Vergleich der Untersuchungen im Rahmen des Vorgängerprojektes „AdOx Köln“ und im Rahmen von „RedOxA“ in **Bild 67** zeigt, dass die ermittelten Messwerte der Ozonung (Einzelverfahren) im selben Bereich liegen. Somit kann festgehalten werden, dass die Ozonungsstufe keine Alterung bzw. Verschlechterung der Eliminationsrate zwischen beiden Untersuchungen in 2017/2018 und 2021 erfahren hat. Dies konnte für alle untersuchten Spurenstoffe und die Standardparameter beobachtet werden (s. auch **Kapitel 5.6.1**). Insgesamt veranschaulicht das Diagramm in **Bild 67**, dass die Kombination aus Ozonung nachgeschalteter Aktivkohle vor allem in niedrigen Ozonkonzentrationen um $0,2 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ eine deutliche Erhöhung der Eliminationsrate gegenüber Diclofenac aufweist.

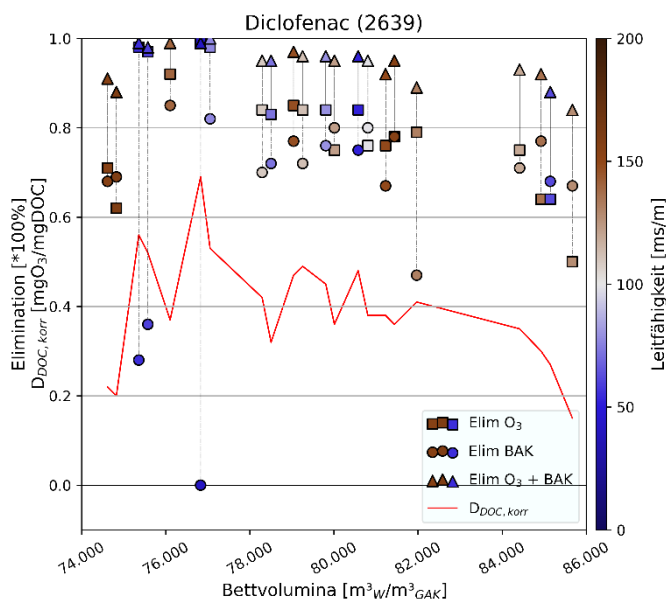


Bild 66: Elimination von Diclofenac in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis

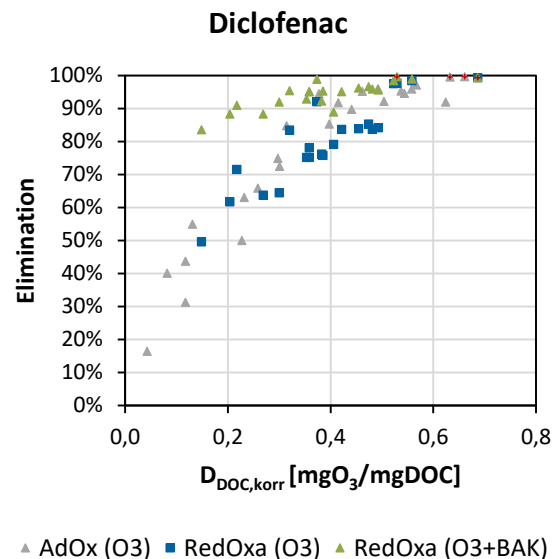


Bild 67: Elimination von Diclofenac in der BAK in Abhängigkeit der Ozondosis

Sulfamethoxazol

Die Elimination von Sulfamethoxazol in der Ozonung folgt unabhängig von der Zulaufsituation. Bei geringeren Ozondosen wird Sulfamethoxazol schlechter, bei höheren Ozondosen besser eliminiert. Das Adsorptionsverhalten in der Aktivkohle gegenüber dem Antibiotikum ist ebenfalls unabhängig davon, ob ein RW- oder TW-Zufluss stattgefunden hat. Die meisten Analyseergebnisse zeigen eine deutliche Desorption von Sulfamethoxazol, was insgesamt zu einer Verschlechterung der Eliminationsrate im Kombinationsverfahren führt. Dies wird vor allem in **Bild 69** deutlich. Die Messpunkte zur Elimination im Kombinationsverfahren (grün) liegen deutlich unter den Messpunkten der Einzelelimination in der Ozonung (blau).

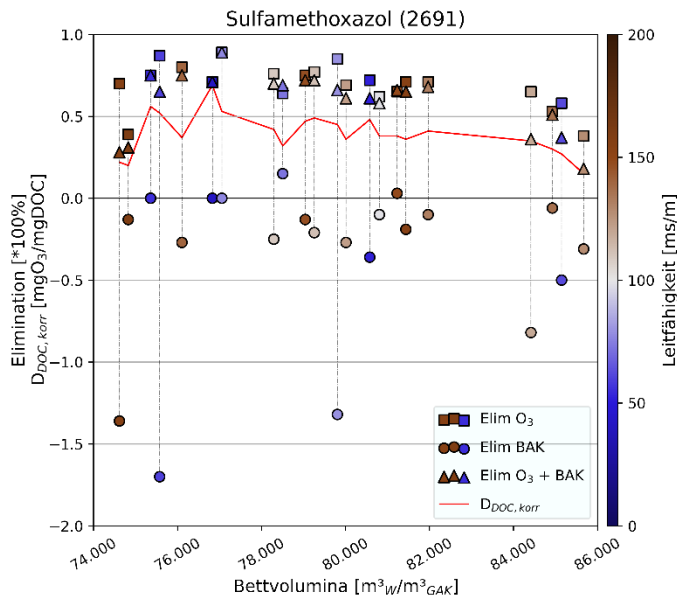


Bild 68: Elimination von Sulfamethoxazol in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis

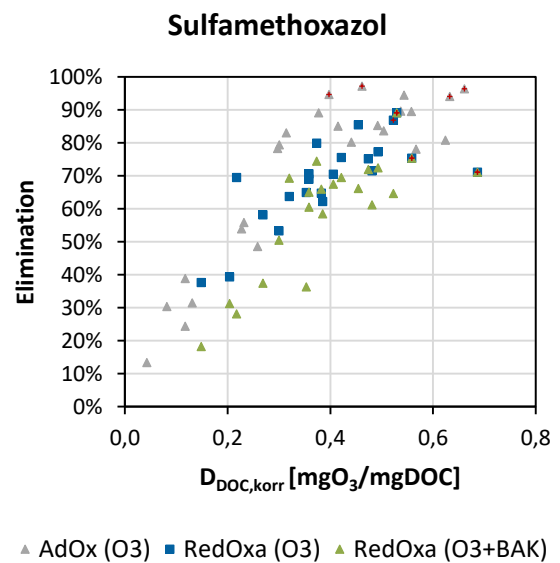


Bild 69: Elimination von Sulfamethoxazol in der BAK in Abhängigkeit der Ozondosis

1H-Benzotriazol

Sowohl für die Ozonung als auch für den nachgeschalteten Aktivkohlefilter zeigt sich eine Abhängigkeit zwischen der Eliminationsrate und der Zufluß-Situation für 1H-Benzotriazol. Bei RW (LF < 100mS/m) zeigt sich sowohl für die Ozonung als auch für die Aktivkohle eine schlechtere Elimination bzw. teilweise sogar eine Desorption. Diese führt für die jeweiligen Messpunkte im Vergleich zur Ozonung als Einzelverfahren zu einer Verschlechterung der Eliminationsrate im Kombinationsverfahren gegenüber 1H-Benzotriazol. Bei TW (LF > 100 mS/s) zeigt die GAK zum Teil höhere Elimination als die Ozonung (z.B. bei etwa 81.00 BV). Insgesamt zeigt das **Bild 71**, trotz des hohen Alters der Kohle, eine deutliche Verbesserung der Eliminationsrate durch die Kombination aus Ozonung und nachgeschalteter GAK gegenüber der Ozonung als Einzelverfahren. Die Verbesserung wird vor allem bei niedrigen Ozondosen im Bereich um 0,2 mgO₃/mgDOC ersichtlich.

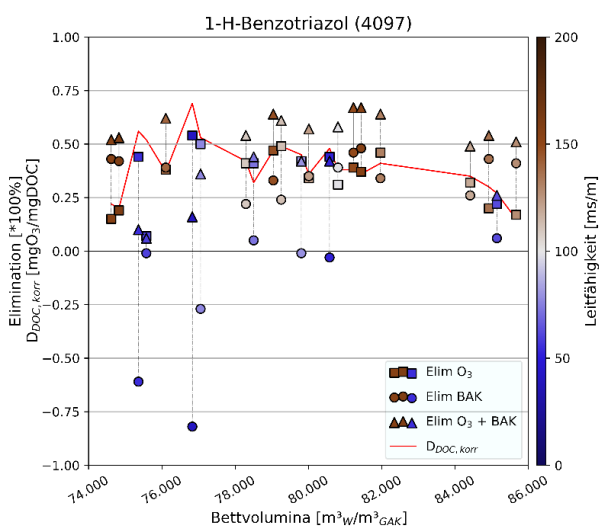


Bild 70: Elimination von 1H-Benzotriazol in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis

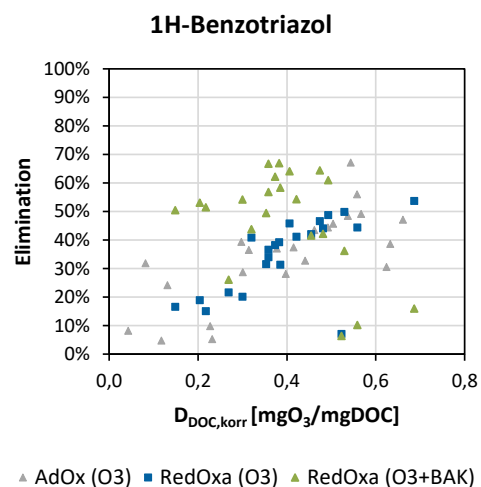


Bild 71: Elimination von 1H-Benzotriazol in der BAK in Abhängigkeit der Ozondosis

Leitsubstanzen nach KomS NRW

Bild 72 veranschaulicht den Einfluss der Zufluß-Situation auf die mittlere Elimination der sechs Leitsubstanzen nach KomS NRW. So werden diese bei RW-Zufluss ($LF < 100 \text{ mS/s}$) deutlich schlechter im GAK-Filter adsorbiert. Die Elimination in der Ozonung hingegen erfolgt unabhängig der Zufluß-Situation, jedoch in Abhängigkeit der eingetragenen spezifischen Ozondosis. Je höher die Ozondosis, desto besser die Spurenstoffelimination in der Ozonung. Wie bereits vorher erwähnt, wird aus den Messergebnissen ersichtlich, dass die Ozonung einen prozentual höheren Anteil an der Elimination der Leitsubstanzen aufweist als die GAK-Filtration. Nichtsdestotrotz trägt die Nachbehandlung mit Aktivkohle, trotz der hohen Anzahl an durchgesetzten BV von ca. 86.000, zu einer nicht vernachlässigbaren Erhöhung der Eliminationsrate, vor allem im Bereich von niedrigen Ozondosen, bei (im Mittel ca. 10%). (MCARDELL, et al., 2020) konnten bei den Untersuchungen auf der KA Glarnerland ebenfalls bei hohen durchgesetzten Bettvolumen (ca. 50.000 BV) und gleichzeitig niedrigen spezifischen Ozondosen ($0,2 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$) noch eine sehr gute Spurenstoffelimination feststellen. Hier wurde unter den genannten Bedingungen die 80%ige Elimination bezogen auf die gesetzlich vorgegebenen Leitsubstanzen in der Schweiz immer noch erreicht.

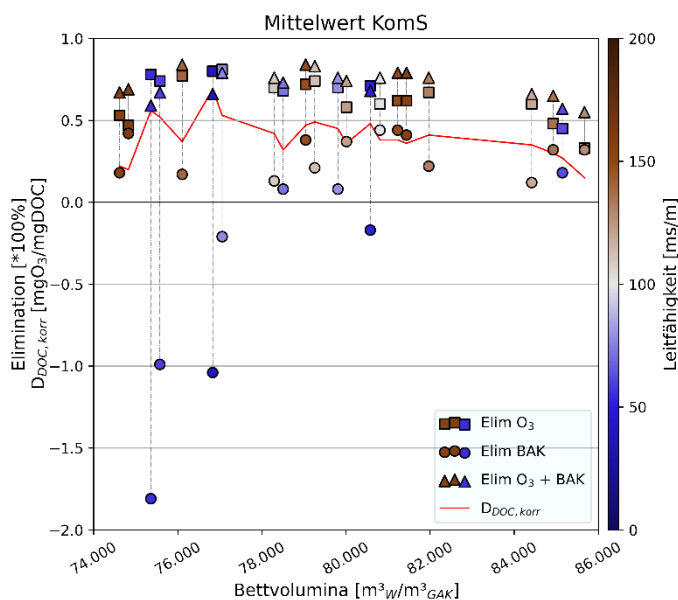


Bild 72: Mittlere Elimination der sechs Leitsubstanzen nach KomS NRW in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis

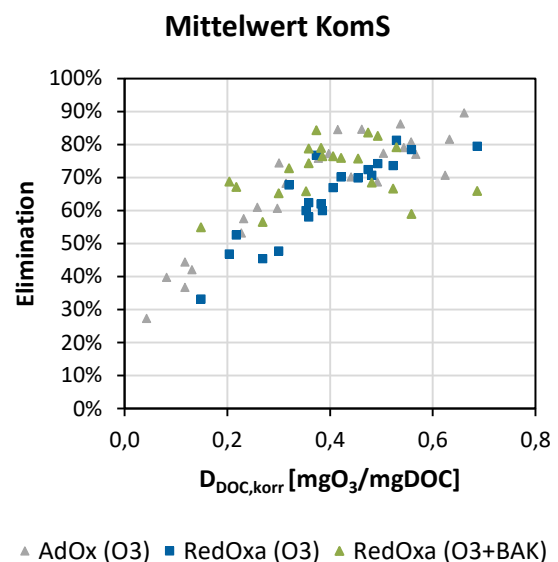


Bild 73: Mittlere Elimination der sechs Leitsubstanzen nach KomS NRW in der BAK in Abhängigkeit der Ozondosis

5.6.5 Austrag von Aktivkohle

Die Bestimmung des Aktivkohleaustrags aus dem GAK-Filter wurde, wie in **Kapitel 4.1.6** beschrieben, mittels der TOC-Gradienten-Methode bestimmt. Hierzu wird der Gesamtkohlenstoff in der entnommenen Probe durch thermische Oxidation in den organischen (TOC400), den anorganischen (TIC900) und den restlichen oxidierbaren Kohlenstoff (ROC), zu dem auch Aktivkohle zählt, zerlegt. Hierzu wurden im Rahmen des Vorhabens RedOxA an zwei Tagen insgesamt 24 2h-Mischproben im Ablauf der GAK-Filtration entnommen und analysiert. Die Ergebnisse zeigten, dass der ROC-Anteil bei allen Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,1 lag (detaillierte Analyseergebnisse s. **Anhang 9.7.3**). Ein Austrag von Aktivkohle kann damit für die untersuchten Proben vom 15./17. November 2021 bei 89.000 BV nicht festgestellt werden. Während des Betriebs wurde in regelmäßigen Abständen der Austrag von Aktivkohle mittels eines Siebes optisch kontrolliert. Hierbei konnte ebenfalls kein Austrag festgestellt werden (s. **Bild 75**). Zum Vergleich stellt **Bild 74** die optische Kontrolle mit

Feststellung von Aktivkohle im Filterüberstand dar. Diese wurde vor dem Einbau der Entlüftungsleitung (**Kapitel 3.2 und 3.3**) im Filterüberstand festgestellt.



Bild 74: Sieb mit Aktivkohle vor Einbau der Entlüftungsleitung



Bild 75: Sieb ohne Aktivkohle nach Einbau der Entlüftungsleitung

5.7 Zwischenfazit

5.7.1 Standardparameter und Spurenstoffe

Die nachstehenden Abbildungen **Bild 76** bis **Bild 80** fassen die zuvor in den **Kapiteln 5.3** bis **5.6** beschriebenen Ergebnisse für ausgewählte Standardparameter und Spurenstoffe zusammen. Die Auswertung weiterer Parameter ist dem **Anhang 9.8** zu entnehmen. Die Diagramme stellen die Eliminationen für alle Probenahmetage für o.g. Betriebsphasen unter Berücksichtigung der spezifischen Ozondosis und der Leitfähigkeit im Zulauf zur Versuchsanlage dar. Die Probenahmetage vom 31.05.; 07.06. und 09.06. gehören zur Status Quo Ermittlung. An den Probenahmetagen vom 20.; 22.; 27. und 29.09. fand die Betriebsphase mit reiner Prozessluftbegasung statt. Während der beiden Phasen wurde das Abwasser nicht vorozoniert ($D_{\text{Doc,korr}} = 0 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$). Die dargestellte Elimination bezieht sich dann nur auf die GAK-Filtration als Einzelverfahren. An Tagen mit Ozondosierung stellen die Balken die Summe der Elimination in der Kombination (Ozonung + BAK) dar. Rot-gestreifte Balken bedeuten eine negative Elimination / Desorption in einer der Einzelstufen. Die negative Elimination wurde der Gesamtelimination abgezogen, weshalb das Kombinationsverfahren bei diesen Probenahmetagen für bestimmte Parameter eine schlechtere Performance aufwies als die Einzelverfahren (z.B. Desorption von Sulfamethoxazol in der GAK, **Bild 79**).

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

SAK_{254,korr} und CSB_{filtr}

- Die Aktivkohle zeigt trotz der hohen Anzahl an durchgesetzten BV (ca. 86.000 BV) eine Grundelimination gegenüber des SAK_{254,korr} (15 – 20%) und des CSB_{filtr} (15 – 25%). Die Elimination ist wahrscheinlich auf eine biologische Aktivität zurückzuführen
- Die Ozonung trägt mit einer Elimination zwischen 15 – 40% den Hauptteil zur SAK_{254,korr} – Entfernung aus dem Abwasser. Je höher die spezifische Ozondosis, desto höher die SAK_{254,korr} – Elimination
- Die Ozonung hat nur einen geringen Einfluss auf die Elimination von CSB_{filtr}. Die Elimination zeigt keine Abhängigkeit zur spezifischen Ozondosis. Negative Eliminationen sind eher unwahrscheinlich, sodass hier eher ein Problem bei der Probenahme bzw. Analytik vermutet wird (s. **Kapitel 5.3.2**)
- Die Elimination des SAK_{254,korr} und des CSB_{filtr} erfolgt sowohl in der Ozonung als auch in der GAK-Filtration unabhängig der Zufluß-Situation (RW = LF < 100; TW = LF > 100)
- Die Kombination aus Ozonung + BAK führt zu einer deutlicheren Steigerung der SAK_{254,korr} – Elimination (Elimination dauerhaft um ca. 40%) gegenüber der Einzelverfahren Ozonung (Elimination zw. 15 – 40%) und GAK (Elimination 15 – 20%)
- Im Vergleich zu den Einzelverfahren ist eine eindeutige Erhöhung der CSB_{filtr} – Elimination unter Anwendung des Kombinationsverfahrens nicht erkennbar

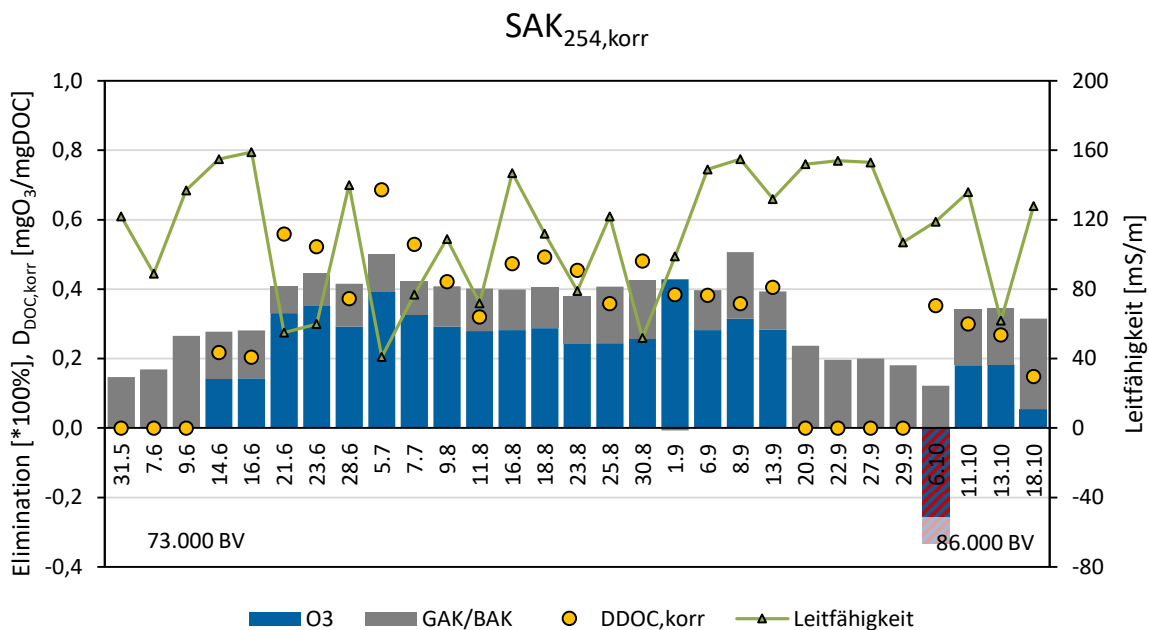


Bild 76: Elimination des SAK_{254,korr} in der Ozonanlage, dem BAK/GAK-Filter

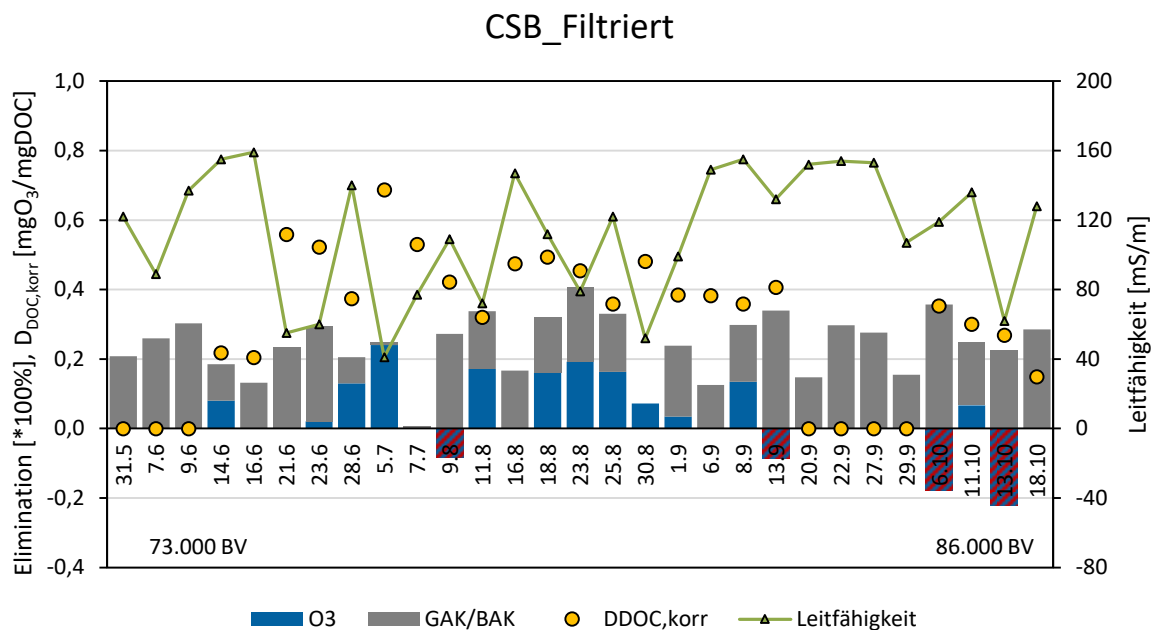


Bild 77: Elimination des CSB_{filtriert} in der Ozonanlage, dem BAK/GAK-Filter

Spurenstoffe

- Durch den Einsatz des Kombinationsverfahrens ist für einige Spurenstoffe eine deutliche Erhöhung der Eliminationsrate zu verzeichnen (z.B. Diclofenac, Candesartan, Galaxolid). Dieser Effekt wird vor allem bei Spurenstoffen ersichtlich, die durch beide Verfahren gut eliminiert werden
- Für Sulfamethoxazol konnte unabhängig der Zulaufsituation (RW / TW) eine Desorption verzeichnet werden. Der Stoff wird generell gut bis sehr gut in der Ozonung eliminiert. Durch die gemessene Desorption verschlechtert sich die Eliminationsrate in der Kombination aus Ozon und nachgeschalteter BAK jedoch deutlich
- Bei Spurenstoffen, die trotz der hohen Anzahl an durchgesetzten Bettvolumen von ca. 86.000 BV immer noch gut adsorbierbar sind, kann durch Vorschalten der Ozonung keine eindeutige Verbesserung in der Elimination festgestellt werden. Dies trifft z.B. auf die Stoffe 1H-Benzotriazol, 4- und 5-Methylbenzotriazol und N-Guanylharnstoff zu
- Bei Spurenstoffen, die gut oxidierbar sind, führt das Nachschalten der BAK-Filtration zu keiner eindeutigen Verbesserung der Eliminationsrate. Dies trifft z.B. auf die Stoffe Candesartan und Losartan zu (s. **Anhang 9.8**)
- Die Spurenstoffelimination in der Ozonung erfolgt unabhängig der Zufluß-Situation (RW / TW), jedoch in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis. Je höher die Ozondosis, desto höhere die Eliminationsrate
- Die Eliminationsrate der Aktivkohle ist für manche Spurenstoffe abhängig von der Zufluß-Situation. So findet bei z.B. an den Probenahmetagen vom 21.06.; 23.06. und 05.07., bei denen ein starker Regenwettereinfluss (LF < 70 mS/m) zu verzeichnen war, eine Desorption von 1H-Benzotriazol und 4- und 5-Methylbenzotriazol statt, obwohl diese beiden Stoffe auch bei dem hohen Aktivkohlealter generell noch gut adsorbierbar sind. Andere Stoffe, wie z.B. Diclofenac oder Galaxolid (s. **Anhang 9.8**), erfahren unabhängig der Zufluß-Situation eine stabile Elimination in der Aktivkohle
- Ausgehend von einer mittleren 26% Elimination in der Kläranlage gegenüber der nach KomS NRW empfohlenen Leitsubstanzen muss die 4. Reinigungsstufe eine Elimination von 73% aufweisen, um ein Grenzkriterium von einer Gesamtelimination zwischen Zulauf Biologie und Ablauf 4. Reinigungsstufe

von 80% zu erreichen. Aus **Bild 81** wird ersichtlich, dass die Aktivkohle (mit und ohne Prozessluft) aufgrund der sehr hohen Anzahl an durchgesetzten BV als alleinige Stufe nicht mehr ausreicht, um das Eliminationsziel zu erreichen

- Die Ozonung als Einzelverfahren erreicht an sechs Probenahmetagen, an denen eine spezifische Ozondosis > 0,5 mgO₃/mgDOC vorliegt, das geforderte Eliminationsziel von 73%. An drei der sechs Probenahmetage wurde das Eliminationsziel in der Kombination aus Ozonung+BAK jedoch aufgrund der Desorptionseffekte, die auf den starken Einfluss von Regenwetter zurückzuführen sind (LF < 70mS/m), nach der Aktivkohle nicht mehr erreicht
- Insgesamt zeigt das Kombinationsverfahren aus Ozonung und BAK jedoch, dass ein Eliminationsziel von 73% in der 4. Reinigungsstufe trotz des hohen Aktivkohlealters unter Einsatz einer reduzierten spezifischen Ozondosis zwischen 0,3 und 0,4 mgO₃/mgDOC für eine LF > 70mS/m erreichbar ist

Diclofenac (2639)

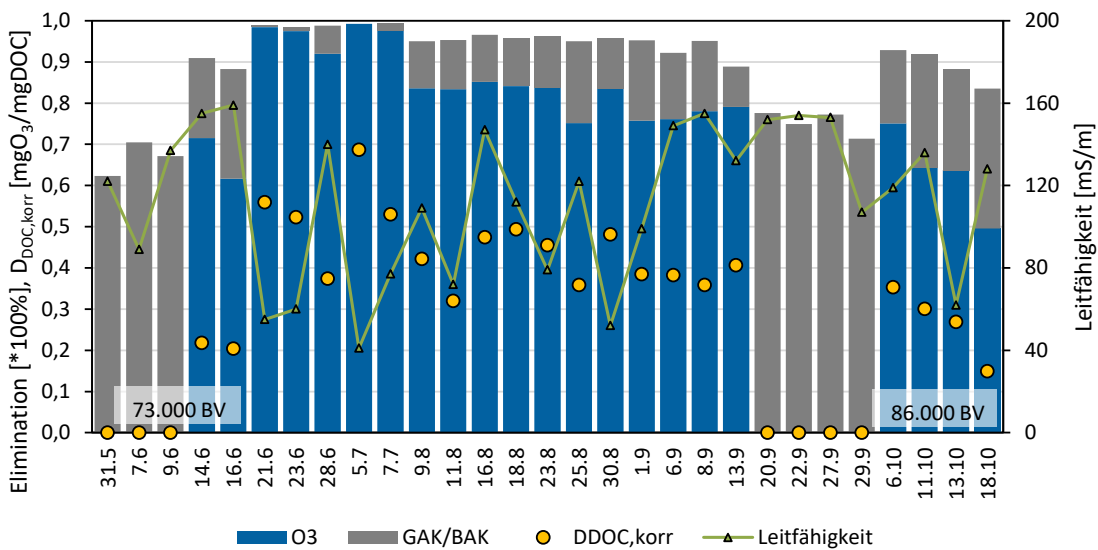


Bild 78: Elimination von Diclofenac in der Ozonanlage, dem BAK/GAK-Filter

Sulfamethoxazol (2691)

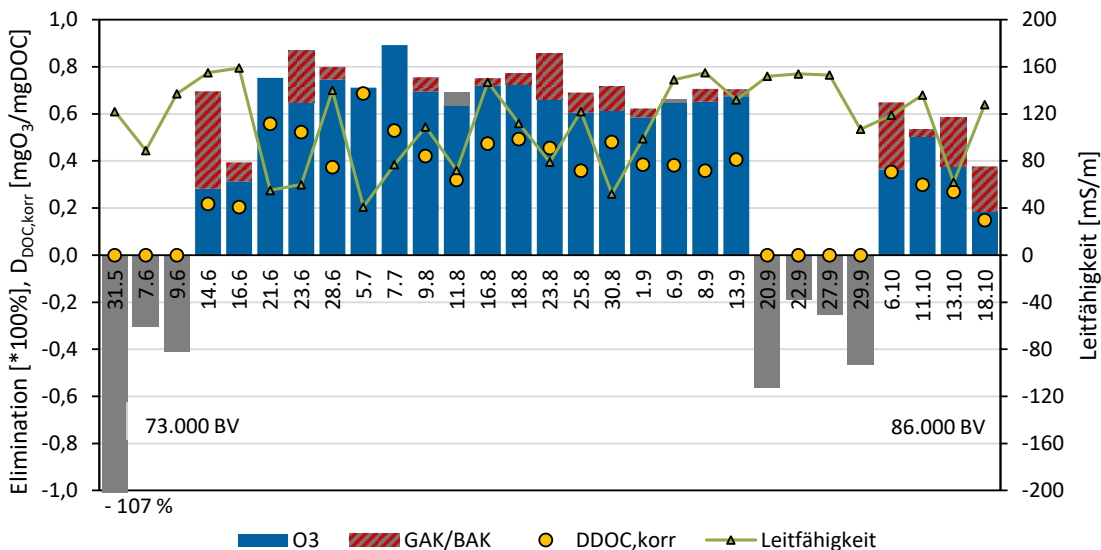


Bild 79: Elimination von Sulfamethoxazol in der Ozonanlage, dem BAK/GAK-Filter

1-H-Benzotriazol

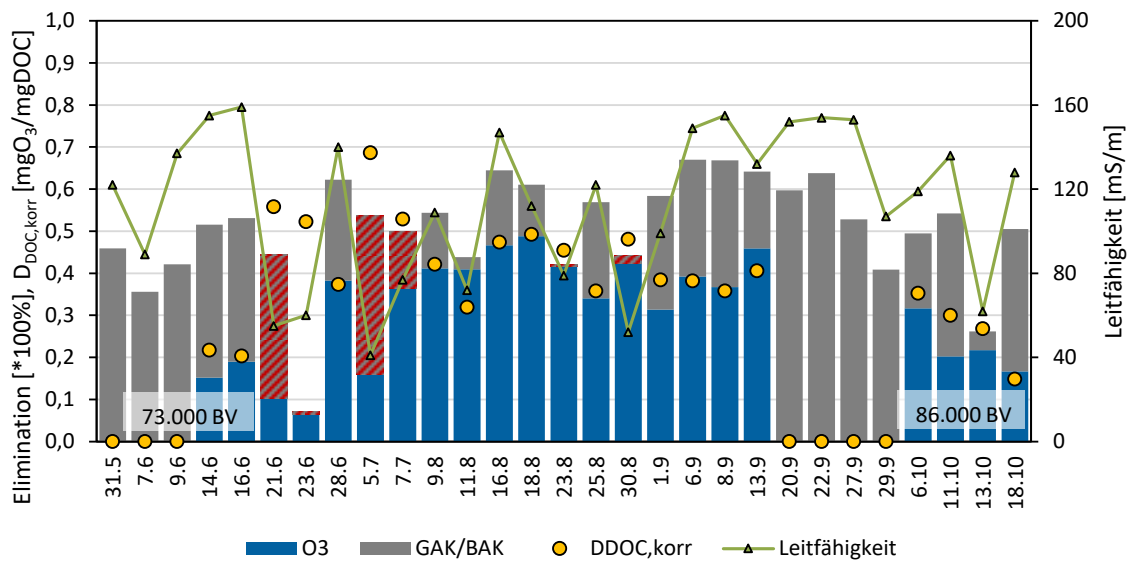


Bild 80: Elimination von 1H-Benzotriazol in der Ozonanlage, dem BAK/GAK-Filter

Mittelwert KomS

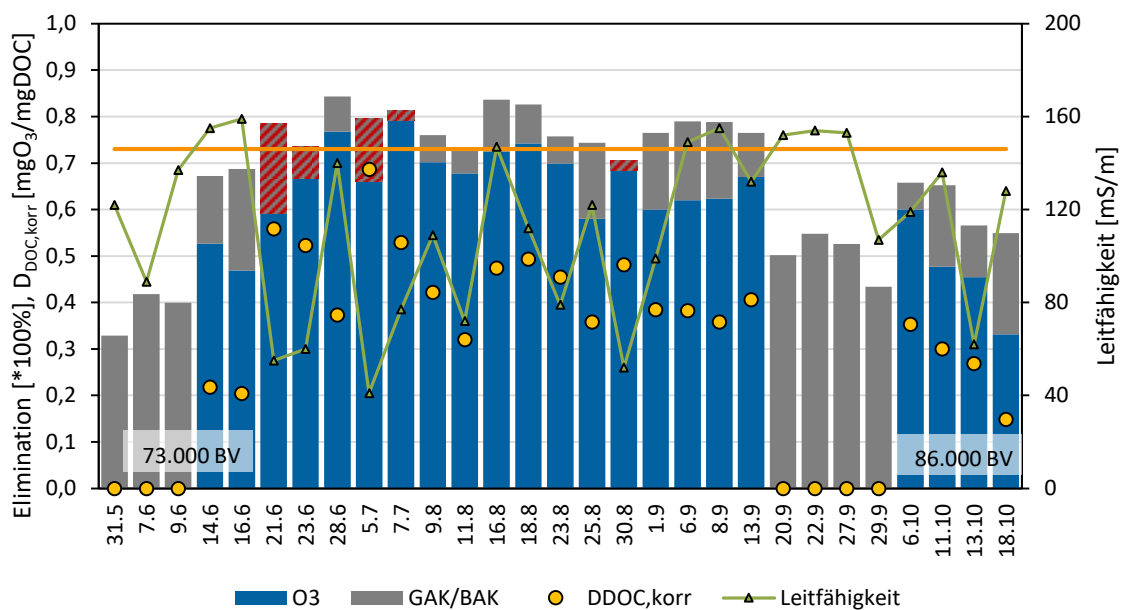


Bild 81: Mittlere Elimination der Leitsubstanzen nach KomS NRW in der Ozonanlage, dem BAK/GAK-Filter

5.7.2 DOC-Fraktionierung

Nachfolgend werden die Ergebnisse der LC-OCD Analytik zusammengefasst. **Bild 82** zeigt die gemittelten absoluten Konzentrationen der verschiedenen DOC-Fractionen. Die kräftig eingefärbten Säulen stellen Zulauf, Ablauf Ozonung und Ablauf BAK der sechs Probenahmen im Betrieb BAK + O3 (vgl. **Kapitel 5.6.2**) und die pastellfarbenen Säulen die Zu- und Ablauf BAK Probe der Einstellung BAK + PL (vgl. **Kapitel 5.5.2**) dar. Die

Prozentzahlen geben den jeweils prozentualen Anteil der Fraktion wieder (Ungenauigkeiten beim Runden können dazu führen, dass die Aufsummierung ungleich 100 % ist).

Es ist erkennbar, dass durch die Ozonanlage (vgl. Säule 1 zu Säule 3) nur eine geringe Elimination des gesamten DOC stattfindet (von 6.431 ppb-C auf ca. 6.042 ppb-C). Dafür verschieben sich die Anteile der einzelnen Fraktionen und der prozentuale Anteil der Building Blocks und Huminstoffe nimmt zu, da die größeren Fraktionen zu kleineren Fraktionen oxidiert werden. Durch die nachfolgende Aktivkohlestufe findet eine deutliche Reduktion des Gesamt-DOC von im Mittel ca. 6.042 ppb-C auf ca. 5.125 ppb-C statt, wobei die kleinen Fraktionen (niedermolekulare Neutralstoffe und niedermolekulare Säuren) prozentual am stärksten abnehmen, da diese Fraktionen am besten adsorbierbar sind. Die Gesamtelimination des DOC in der Verfahrenskombination Ozon + BAK liegt somit bei 20,3 %.

Der Aktivkohlefilter im Betrieb (Prozessluft + BAK, Säule 2 und 5) reduziert den Gesamt-DOC von 7.837 ppb-C auf 6.539 ppb-C, was einer mittleren Elimination von 16,6 % entspricht. Insgesamt zeigt das Kombinationsverfahren an dieser Stelle eine größere Elimination bezogen auf den DOC, es kann jedoch festgehalten werden, dass ein Großteil der DOC-Elimination durch adsorptive Prozesse erfolgt, was ein Vorteil des Kombinationsverfahrens gegenüber einer reinen Ozonungsstufe darstellt.

Im Vergleich der resultierenden Fraktionierung im Ablauf der jeweiligen Verfahren (Säule 4: Ablauf Ozon + BAK, Säule 5: PL + BAK) ist erkennbar, dass durch die Ozonung insbesondere die hydrophobe Fraktion deutlich stärker eliminiert wird, wohingegen im BAK + PL Betrieb eher die kleinen Fraktionen reduziert werden.

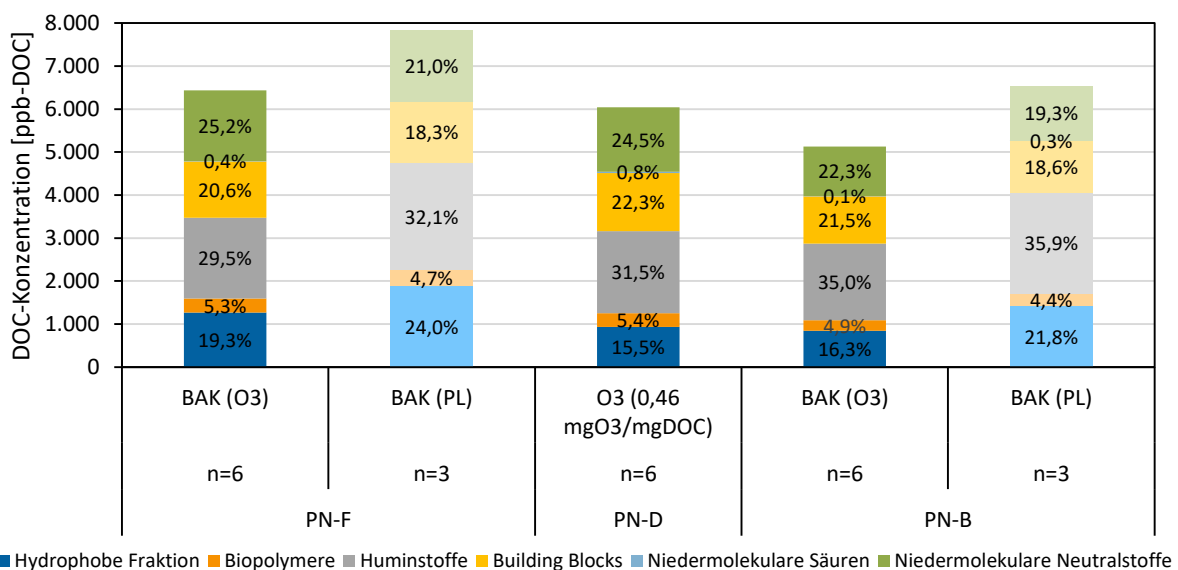


Bild 82: Zusammenfassende Darstellung der unterschiedlichen DOC-Fractionen für den gesamten Untersuchungszeitraum und unterschiedliche Betriebseinstellungen (Absolutwerte)

Zusammenfassend ergeben sich aus der DOC-Fraktionierung Hinweise darauf, dass durch die Kombination aus oxidativen und adsorptiven Verfahren eine breitere Wirkung auf die verschiedenen Fraktionen des DOC erzielt werden kann. Dies resultiert in einer, gegenüber den Einzelverfahren, erhöhten Elimination des Gesamt-DOC. Insgesamt hat die Aktivkohle jedoch einen deutlich höheren Einfluss auf die DOC-Elimination als die Ozonung, sodass insbesondere das Einzelverfahren der Ozonung vom nachgeschalteten BAK-Filter hinsichtlich der DOC-Elimination profitiert.

5.7.3 Vergleichende Bewertung der Kombination und der Einzelverfahren GAK und Ozonung

Zentrales Projektziel in „AdOx Köln“ war es zwei Verfahren zur Spurenstoffelimination nämlich die Filtration über granuliert Aktivkohle (GAK) und die Ozonung mit biologischer Nachbehandlung vergleichend zu bewerten. Im Rahmen des Nachfolgeprojektes „RedOxA“ wurde als dritte Verfahrensvariante die Kombination aus Ozonung und Aktivkohlefiltration untersucht.

Bild 83 zeigt eine Zusammenfassung der, in den Projekten „AdOx Köln“ und „RedOxA“ ermittelten, Eliminationsraten der Einzelverfahren sowie der Elimination des Kombinationsverfahrens. Für die Aktivkohle als Einzelverfahren werden dabei die gemittelten Eliminationen für ausgewählte Standardparameter und Spurenstoffe zwischen 4.800 BV und 40.500 BV betrachtet. Für die Ozonung bezieht sich die Eliminationen auf eine spezifische Ozondosis zwischen 0,06 mgO₃/mgDOC und 0,66 mgO₃/mgDOC. Die Fehlerbalken geben jeweils die Standardabweichung an. Für das Kombinationsverfahren wurde die Elimination für Bettvolumen zwischen rd. 74.000 und 86.000 und für Ozondosen zwischen 0,15 mgO₃/mgDOC und 0,69 mgO₃/mgDOC berechnet. Das Diagramm ist außerdem wie folgt zu lesen: alle Datenpunkte zu Spurenstoffen und Standardparameter, die sich oberhalb der Winkelhalbierenden befinden, werden besser mit der Aktivkohle entfernt. Alle Spurenstoffe und Standardparameter unterhalb, werden besser mit Ozon eliminiert. Die Elimination im BAK-Verfahren (Kombination, O₃+BAK) wird in der dritten Ebene, der Einfärbung der Datenpunkte dargestellt. Zusammenfassend ist folgendes zu sagen (vgl. **Tabelle 21**):

Tabelle 21: Vergleichende Bewertung der Ergebnisse „AdOx Köln“ und „RedOxA“

Stoff	Ergebnisse „AdOx Köln“	Ergebnisse „RedOxA“
CSB _{filtr} , DOC	CSB _{filtr} und DOC erfahren in etwa dieselbe Elimination, sowohl in der Ozonung als auch in der GAK (ca. 17 %)	Verbesserung der Elimination durch Kombination (ca. 20 – 25 %), Entfernung findet, vor allem bei niedrigen, Ozondosen hauptsächlich in der GAK statt
SAK ₂₅₄	Bessere Elimination in der Ozonung (ca. 35 %) als in der GAK (ca. 25 %)	Verbesserung der Elimination durch Kombination (ca. 40 %)
Diclofenac	Entfernung mit GAK um ca. 65 %, Entfernung mit Ozonung um ca. 77 %	Trotz der sehr hohen Anzahl an durchgesetzten BV deutliche Steigerung der Elimination von Diclofenac durch die Kombination (90-99%)
4- und 5-Methylbenzo-triazol, Metoprolol	Bessere Elimination in der GAK (ca. 75 % bzw. ca. 82 %) als in der Ozonung (ca. 61 % und ca. 72 %)	Beide Stoffe erfahren in etwa dieselbe Elimination, wie in „AdOx Köln“, obwohl > 35.000 BV mehr in der Aktivkohle durchgesetzt wurden und die Elimination in der Ozonung insgesamt geringer ausfällt.
Ibuprofen	Bessere Elimination in der Ozonung (ca. 78 %) als in der GAK (ca. 70 %)	Kombination hat deutliche Verbesserung der Elimination zu Folge (ca. 80 - 95 %)
1H-Benzotriazol	Deutlich bessere Elimination in der GAK (ca. 67 %) als in der Ozonung (ca. 30 %)	Trotz der hohen Anzahl an durchgesetzten BV und der verhältnismäßig schlechten Elimination in der Ozonung, Elimination zwischen 50 – 65 %
Clarithromycin	Mit beiden Verfahren mittelmäßige Elimination von ca. 43 %	Durch die Kombination deutliche Verbesserung der Elimination auf ca. 80 – 93 %
Sulfamethoxazol	Bei den betrachteten BV zeigte Sulfamethoxazol bereits deutliche Desorption (ca. - 18 %), Elimination in Ozonung ca. 65 %	Verschlechterung der Eliminationsrate der Ozonung durch Nachschaltung der Aktivkohle auf ca. 60 %

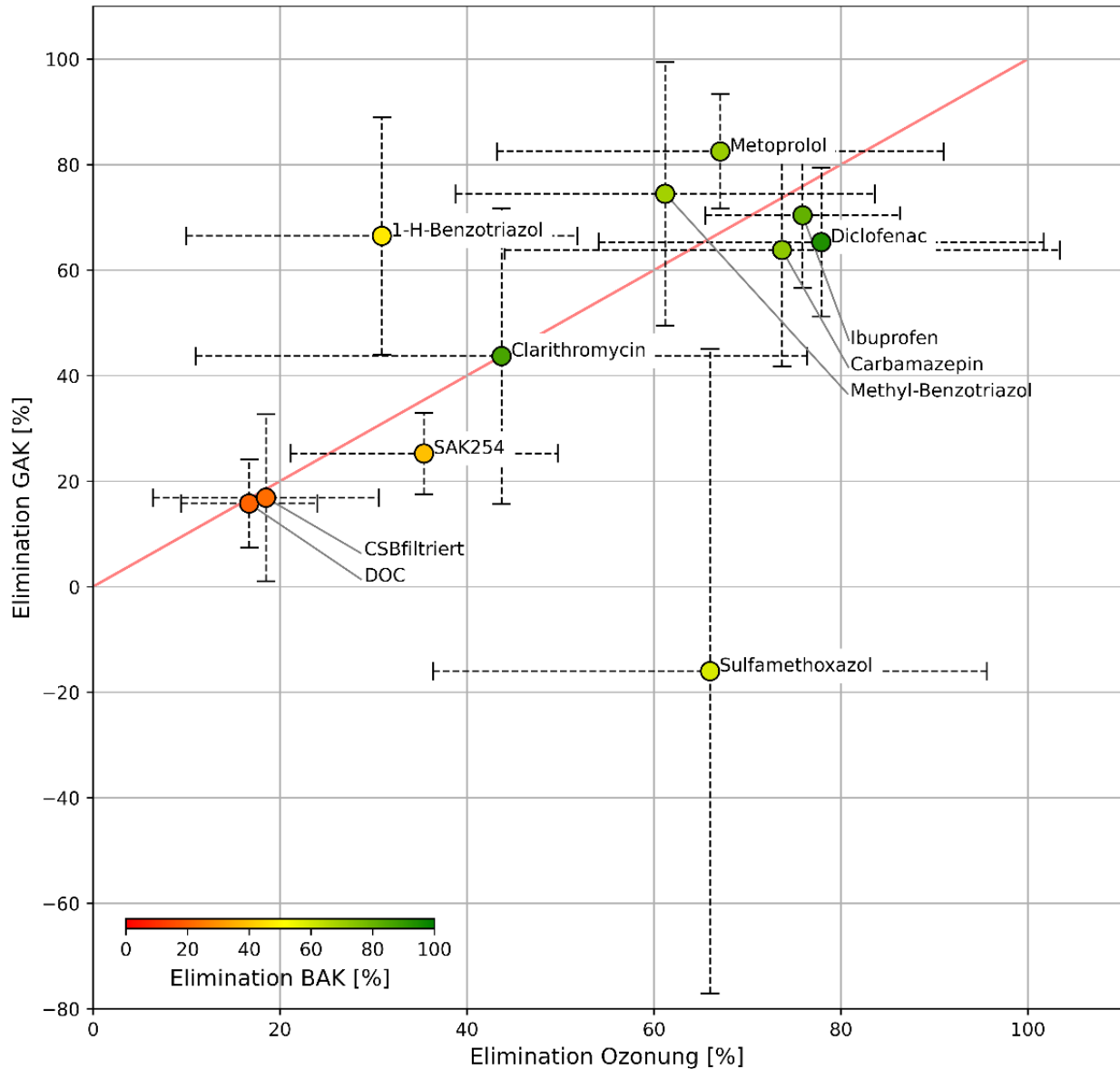


Bild 83: Vergleich der mittleren Spurenstoffelimination durch die Ozonung (0,06 - 0,66 mgO₃/mgDOC), die Aktivkohleadsorption (4.800 - 40.500 BV) und die Kombination BAK (0,15 - 0,6 mgO₃/mgDOC und 74.000 - 86.000 BV; Einfärbung der Datenpunkte)

Im Rahmen des Vorhabens „RedOxA“ wurden neben den o. g. und in **Bild 83** dargestellten Spurenstoffen, die Konzentrationen der in nachstehender **Tabelle 22** aufgeführten Spurenstoffe gemessen. Der Vergleich der Elimination bezieht sich hierbei nur auf die Ozonanlage und die Kombinationen aus O₃+BAK. Aufgrund der sich durch das Ozon ändernden Zulaufkonzentration zur Aktivkohle (s. auch **Kapitel 4.3**), kann an dieser Stelle kein qualitativer Vergleich gemacht werden. Der Einsatz der Kombination von Ozon und Aktivkohle zeigt auch hier, im Vergleich zur Ozonung als Einzelverfahren, eine deutliche Zunahme der Eliminationsrate. Am stärksten macht sich die Zunahme bei N-Guanylharstoff bemerkbar. Ozon hat auf diesen Stoff keine Auswirkung. Trotz des hohen Alters der Aktivkohle wird N-Guanylharstoff noch zu ca. 47% in der Aktivkohle eliminiert. Die hohe negative Elimination von Valsartan im Kombinationsverfahren beruht wahrscheinlich auf Messfehlern (siehe auch **Kapitel 5.6.4**).

Tabelle 22: Spurenstoffelimination in der Ozonanlage und der BAK (O3+BAK) mit Standardabweichung, (n=22, n=N-Guanylarnstoff = 5)

	Elimination Ozonanlage	Elimination Ozonanlage + BAK
Ciprofloxacin (2384)	18±125* %	31±61* %
Valsartan (4223)	1±155* %	-293±1316 %
Losartan (4331)	62±36* %	70±33* %
Candesartan (4220)	48±20 %	53±24 %
Galaxolid (2703)	46±15 %	65±12 %
N-Guanylarnstoff (4349) (n= 5)	-4±9 %	47±58* %

* zeitweise Elimination bis unter die BG

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die Eliminationsrate für fast alle Standardparameter und Spurenstoffe (außer Sulfamethoxazol) durch die Kombination von Ozonung und GAK, trotz der sehr hohen Anzahl an durchgesetzten Bettvolumen in der Aktivkohle, deutlich gesteigert werden kann. Hierbei ist besonders anzumerken, dass die Kombination eine Breibandwirkung gegenüber den unterschiedlichsten Spurenstoffen aufweist. Dies hat zum Vorteil, dass die Kombination aus Ozonung und nachgeschalteter Aktivkohle eine deutlich höhere Flexibilität und Resilienz gegenüber zukünftigen Anpassungen hinsichtlich des Reinigungsziels hat. **Kapitel 6.1** zeigt außerdem, dass ein Eliminationsziel von 73 % in der BAK mit deutlich geringeren Ozondosen erreicht werden kann, als bei der Ozonung (Einzelverfahren) üblicherweise notwendig. Daraus resultiert eine Reduktion der Betriebskosten sowohl für den Aktivkohleaustausch als auch für den Ozonbedarf (siehe **Kapitel 6.2**).

5.8 Auswertung Ozon-Stufenversuch

Ergänzend zu den bisher gezeigten Untersuchungen wurde am 15.11.2022 und 17.11.2022 ein Stufenversuch an der Ozonanlage durchgeführt (vgl. **Kapitel 4.2.4**). Ziel des Stufenversuchs war es die Vorgänge in der Ozonanlage (Spurenstoffelimination, potentielle Bildung von Bromat etc.) in Abhängigkeit der Ozondosis kompakt darzustellen. Dazu wurden, wie in **Bild 84** gezeigt, sowohl am 15.11. als auch am 17.11. der Sollwert für die volumenproportionale Dosierung des Ozons alle zwei Stunden um 1 mgO₃/L erhöht. Insgesamt wurde so im Stufenversuch ein sehr breiter Bereich der Ozondosis von 2 mgO₃/L bis zu 7 mgO₃/L abgedeckt.

Es ist erkennbar, dass bei einer Ozondosis von 4 mgO₃/L der Ist-Wert der Ozondosierung noch annähernd dem Sollwert entspricht. Ab einer Ozondosierung von 5 mgO₃/L kann der eingestellte Sollwert der Ozondosierung nicht mehr erreicht werden und die resultierenden Ist-Werte der Ozondosis liegen teils deutlich niedriger. Dieses Verhalten liegt darin begründet, dass wie in Kapitel 6.2 beschrieben, der gelieferte Sauerstoff im Rahmen des Projektes RedOxA eine zu hohe Reinheit aufwies. Die fehlende „Verunreinigung“ durch Stickstoff führte zu ungünstigen Betriebssituationen des Ozongenerators und begrenzte die Ozonproduktion deutlich. Die Nachrüstung einer Stickstoffdosierung wurde nach Ende der Projektlaufzeit durchgeführt. Insgesamt wurden somit während des Stufenversuchs nur Ist-Ozondosierungen von bis zu 5,4 mgO₃/L und Ozoneinträge von bis zu 5 mgO₃/L erreicht.

Der Ist-Ozoneintrag, also die zugegebene Ozonmenge abzüglich der, über die Abluft abgezogenen Ozonmenge, liegt bei hohen Ozondosierungen deutlich unter der Ist-Ozondosis. Dies liegt daran, dass bei hohen Ozondosierungen das Ozon nicht mehr so gut im Abwasser gelöst werden kann und sich vermehrt in der Abluft findet (vgl. **Kapitel 5.3.1**).

Der Verlauf der Leitfähigkeit zeigt, dass der Stufenversuch bei deutlichem Regenwettereinfluss (Leitfähigkeit < 50 mS/m) begonnen hat und sich während der Versuchszeit zunehmend Trockenwetter einstellte, was im Anstieg der Leitfähigkeit zu erkennen ist.

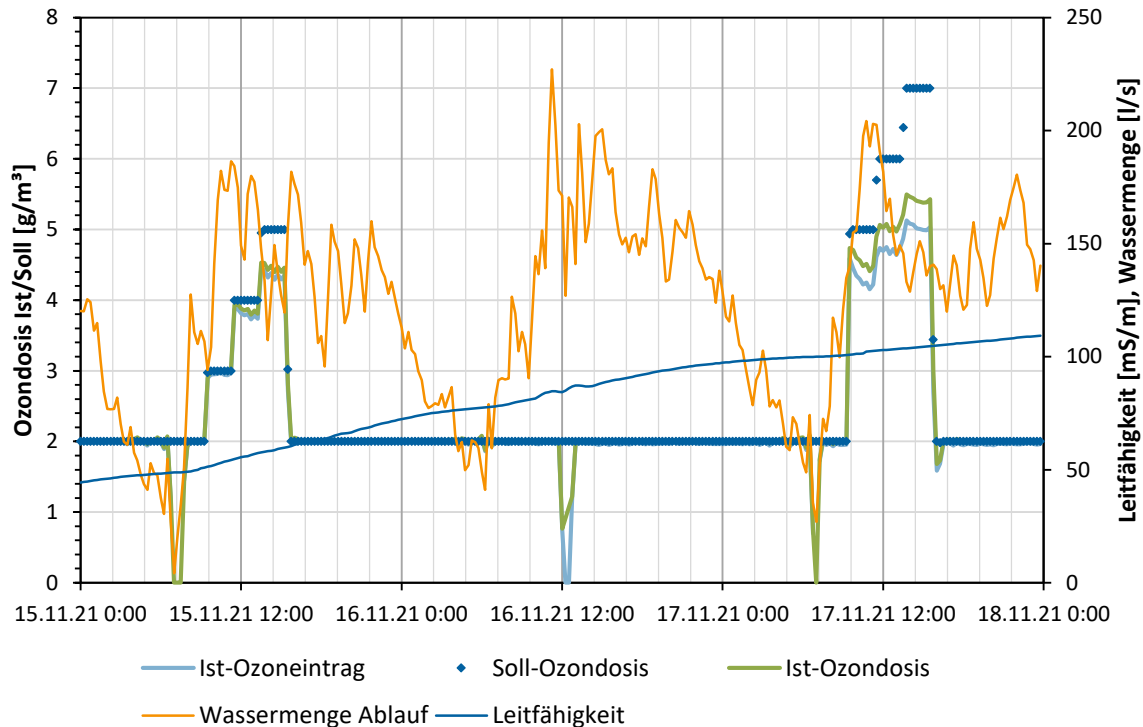


Bild 84: Rahmendaten zum Stufenversuch (Ist-Ozoneintrag, Soll-Ozoneintrag, Ist-Dosis, Wassermenge im Ablauf, Leitfähigkeit)

Bild 85 zeigt die Nitritkonzentration im Zulauf der Ozonanlage anhand von 2h-Mischproben. Sowohl für den 15.11. als auch für den 17.11. kann ein Tagesgang der Nitritkonzentration festgestellt werden, wobei die Konzentrationen nachts deutlich höher liegen als tagsüber. Die absolut gemessenen Nitrit-Konzentrationen von 72 µg/L bis 225 µg/L decken sich mit den Ergebnissen der 24h-Mischproben (vgl. **Kapitel 5.3.2**). Da jedoch auch im Ablauf der Ozonanlage noch Nitritkonzentrationen von bis zu 170 µg/L gemessen wurden liegt der maximale Beitrag der Nitritoxidation an der Ozondosis während des Stufenversuchs bei 0,33 mgO₃/L (15.11. im Zeitraum 16:00 - 18:00 Uhr). Neben der Spurenstoffelimination sollte auch die Bildung des Oxidationsnebenproduktes Bromat im Rahmen des Stufenversuchs untersucht werden. Da in den in RedOxA durchgeführten Versuchen bis zum Zeitpunkt der Stufenversuche keine Bromatbildung festgestellt wurde (vgl. **Kapitel 5.3.4**) sollte überprüft werden ob auch mit deutlich höheren Ozondosierungen keine Bildung von Bromat stattfindet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Bromid-Konzentration im Zulauf der Ozonanlage mit sinkender Leitfähigkeit abnimmt, das heißt, dass bei Regenwetter eine Verdünnung der Bromidkonzentration stattfindet. Insgesamt liegt die Bromidkonzentration im Zulauf der Ozonanlage während des Stufenversuchs zwischen 56 µg/L und 130 µg/L und somit im, für das Projekt RedOxA festgestellten, üblichen Bereich. Wie erwartet wurde bei Ozondosierungen > 4 mgO₃/L Bromat in der Ozonanlage gebildet. Dabei ist auffällig, dass die Bromatbildung am 15.11. (stärkerer Regenwettereinfluss) höher ist als am 17.11. Dies kann daran liegen, dass im stark verdünnten Abwasser am 15.11. mehr Ozon zur Bromid-Oxidation zu Verfügung stand. Insgesamt wurde während des Stufenversuchs eine maximale Bromat-Konzentration von 1,8 µg/L gemessen. Dieser Wert liegt deutlich unter der vorgeschlagenen UQN von 50 µg/L und dem Trinkwassergrenzwert von 10 µg/L. Die Bromatbildung in der Ozonanlage der

Kläranlage Rodenkirchen kann somit auch bei hohen Ozondosierungen und stark verdünntem Abwasser als unproblematisch eingeschätzt werden. Für eine detaillierte Betrachtung der Bromatbildung (siehe auch Kapitel 5.3.4).

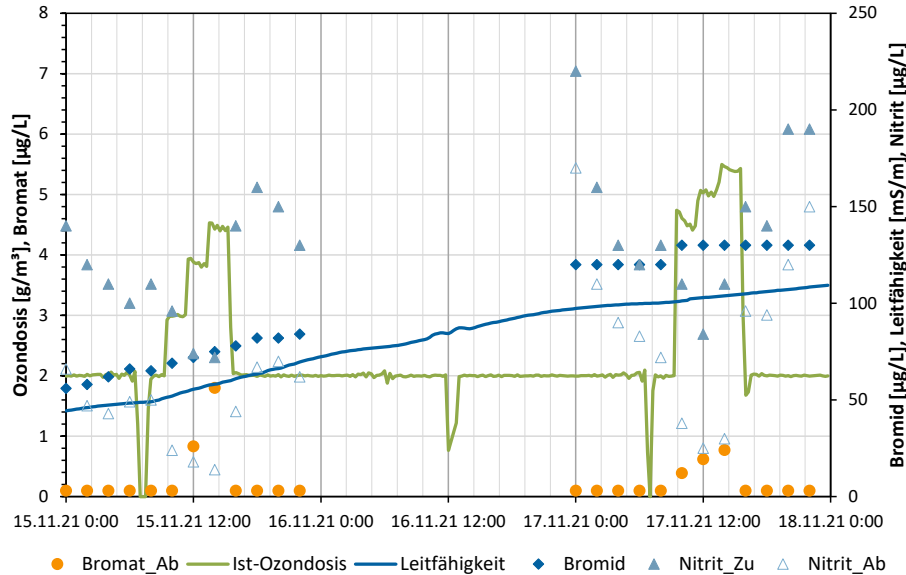


Bild 85: Bromid- und Nitritkonzentration im Zulauf und Bromatkonzentration im Ablauf der Ozonung (Stufenversuch)

Die während des Stufenversuchs untersuchten Spurenstoffe liegen in unterschiedlichen Konzentrationsniveaus im Abwasser vor. Das Korrosionsschutzmittel 1H-Benzotriazol weist mit bis zu 7.140 ng/L die höchste Konzentration im Abwasser auf (vgl. Bild 86). Die Antibiotika Clarithromycin und Sulfamethoxazol liegen hingegen nur in Konzentrationen von bis zu 190 mg/L im Zulauf der Ozonanlage vor und sind teilweise (Clarithromycin) dort schon nur noch in Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze vorhanden. Auffällig ist jedoch, dass die Konzentration der sieben in Bild 86 gezeigten Spurenstoffe eine deutliche Abhängigkeit von der Leitfähigkeit zeigt. Am 15.11.2021 (deutliches Regenwetter) liegen alle Spurenstoffe in deutlich niedrigeren Konzentrationen vor als am 17.11.2021 der weniger von Regenwetter (Verdünnung des Abwassers) betroffen ist.

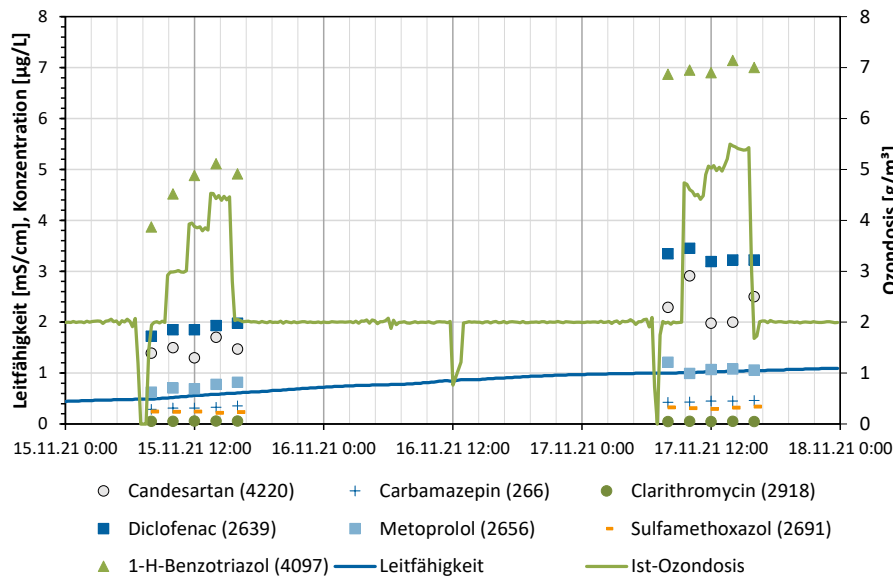


Bild 86: Spurenstoffkonzentration im Zulauf zur Ozonung (Stufenversuchs)

Bild 87 zeigt die Elimination von sieben Spurenstoffen (sechs Pharmaka und ein Korrosionsschutzmittel) während des Stufenversuchs. Für alle dargestellten Spurenstoffe ist erkennbar, dass mit steigender Ozondosis eine höhere Elimination stattfindet. Jedoch fällt auf, dass am 15.11.2021 die Spurenstoffe trotz niedrigerer Ozondosierungen insgesamt besser eliminiert werden als am 17.11.2021. Dies kann evtl. mit der starken Verdünnung des Abwassers am 15.11. zusammenhängen, wodurch am 15.11.2021 weniger Konkurrenzreaktionen zur Spurenstoffelimination stattfanden. Der mittlere DOC in der Ozonanlage, der dies anzeigt liegt z.B. am 15.11. bei 5,2 mg/L und am 17.11. bei 8,2 mg/L. Aus den niedrigen DOC-Werten resultieren für den 15.11. deutlich höhere spezifische Ozondosierungen (bis 0,76 mgO₃/mgDOC) als für den 17.11. (0,58 mgO₃/mgDOC).

Es ist deutlich erkennbar, dass jede Änderung der Ozondosierung auch in einer Änderung der Spurenstoffelimination resultiert. Diese Beobachtungen bestätigen, dass die Spurenstoffelimination sehr stark von der Ozondosierung abhängig ist und, dass man durch Anpassungen der Ozondosierung verschiedene Reinigungsziele in Bezug auf die Spurenstoffelimination erreichen kann. Detaillierte Darstellungen zur Elimination der einzelnen Spurenstoffe sind in **Kapitel 5.3.5** dargestellt.

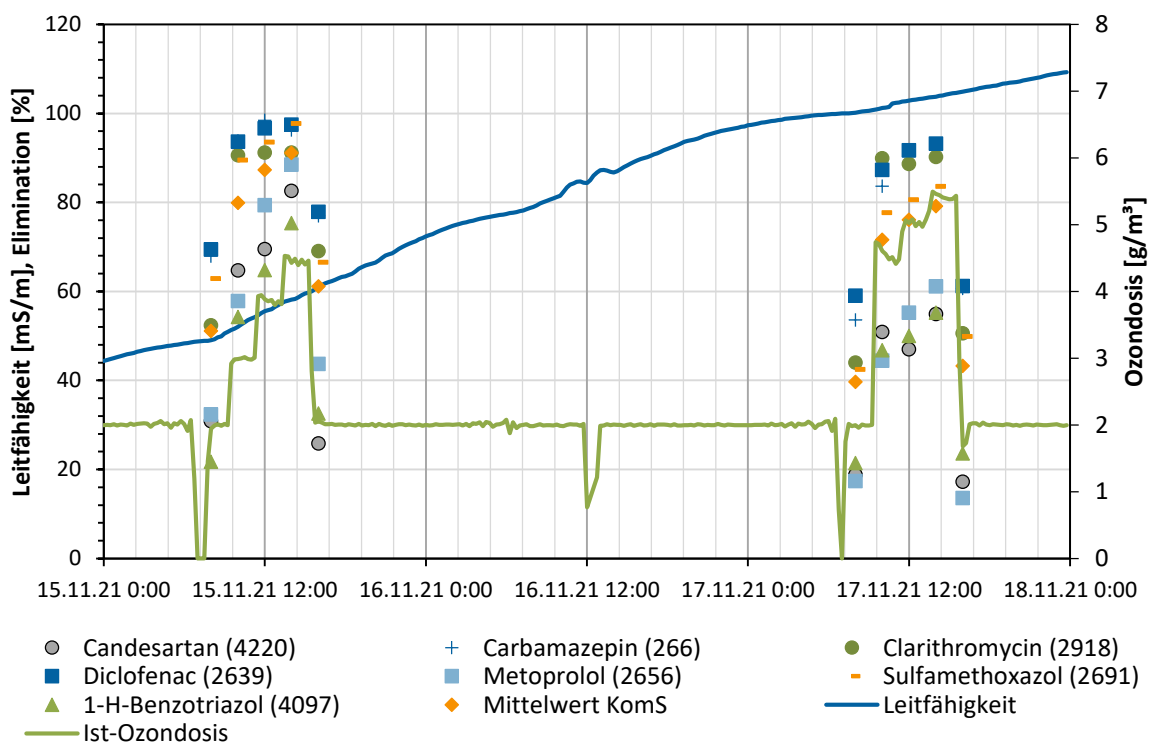


Bild 87: Spurenstoffelimination in Abhängigkeit der Ozondosis

Wie bereits in den vorangegangenen Auswertungen gezeigt, ist die Elimination von Spurenstoffen durch Ozon sehr stark von der applizierten Ozondosis abhängig. Jedoch beeinflussen auch weitere Größen wie die Nitritkonzentration, die DOC-Konzentration und die Ozonmenge die über die Abluft abgezogen wird die Eliminationsrate. **Bild 88** stellt daher die mittlere Elimination der Leitsubstanzen des KomS.NRW verschiedene Rahmengrößen der Ozonung nach **Bild 102** (Anhang) dar.

So wird oben links die Elimination der Leitsubstanzen in Bezug auf die real zugegebene Ist-Ozondosis dargestellt. Es ist ein klarer Zusammenhang erkennbar ($R^2=0,56$), der jedoch durch Einbezug der DOC-Konzentration im Zulauf der Ozonanlage und der Nitritkorrektur noch deutlich verbessert werden kann (siehe oben rechts,

nitritkorrigierte spezifische Ozondosis, $R^2=0,72$). Die nitritkorrigierte spezifische Ozondosis berücksichtigt dabei, neben der zugegebenen Ozonmenge, auch die Ozonmenge die für die Nitritoxidation aufgewendet wird und bezieht die Konkurrenzreaktionen durch den DOC mit ein.

Durch Einbeziehen der Ozonmenge, die durch die Abluft abgezogen wird (Ozoneintrag), kann das Bestimmtheitsmaß nochmals verbessert werden (siehe **Bild 88**).

Eine Steuerung der Ozonanlage über die volumenproportionale Ozondosierung ist also möglich, durch Schwankungen der Nitrit- und DOC-Konzentration kann es jedoch zu Über- und Unterdosierungen mit Ozon kommen.

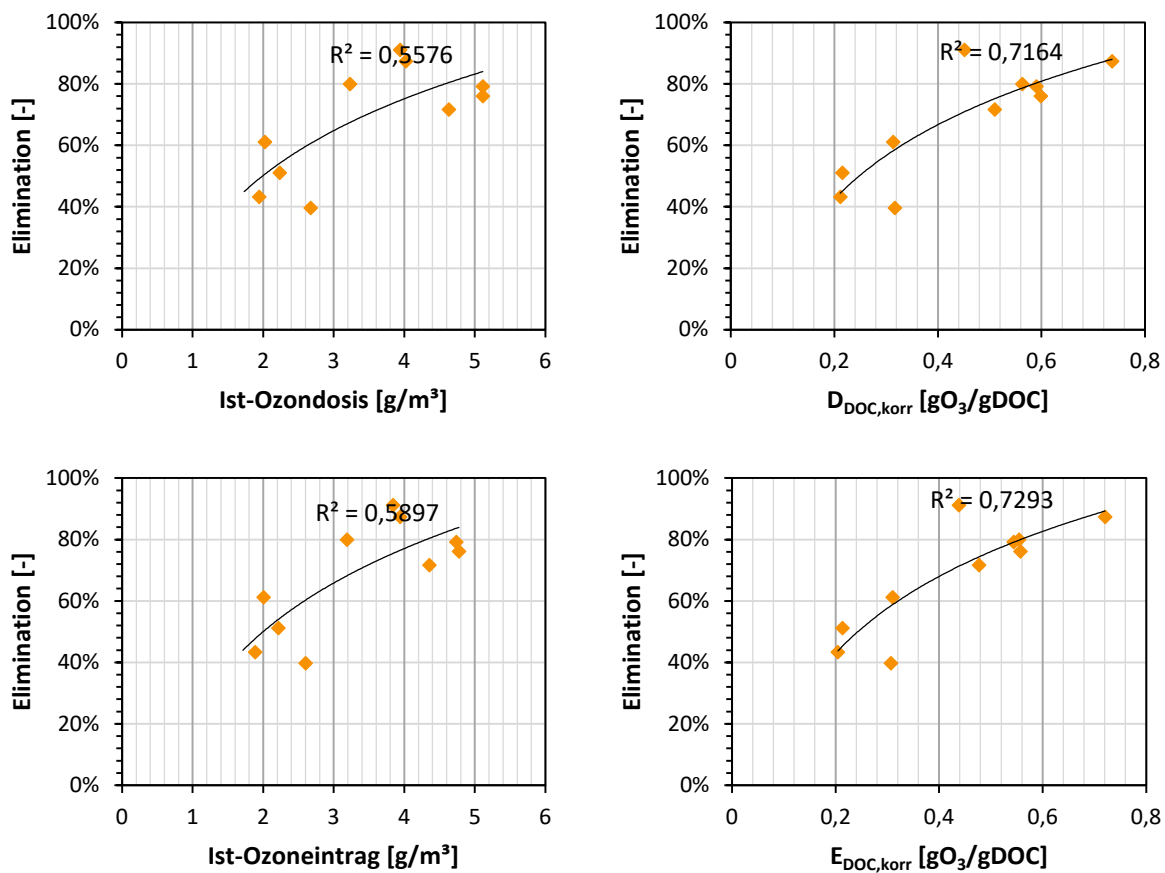


Bild 88: Mittlere Elimination der sechs Leitsubstanzen nach KomS.NRW in Abhängigkeit verschiedener Bezugsgrößen

In RedOxA bereits angewendet wurde deshalb die Regelung nach dem $\eta_{SAK_{254,korr}}$ bei dieser Regelstrategie wird der $SAK_{254,korr}$ im Zu- und Ablauf der Ozonanlage gemessen und eine Elimination berechnet. Der so berechnete $\eta_{SAK_{254,korr}}$ korreliert sehr gut mit der Elimination der Spurenstoffe. **Bild 89** zeigt die Elimination der Spurenstoffe während des Stufenversuchs aufgetragen über den $\eta_{SAK_{254,korr}}$ (Labormessungen). Es zeigt sich, insbesondere für die mittlere Elimination der Leitsubstanzen eine ausgezeichnete Korrelation. Die Ergebnisse des Stufenversuchs bestätigen somit, dass eine Regelung nach dem $\eta_{SAK_{254,korr}}$ eine sehr gute Einstellung der gewünschten Spurenstoffelimination ermöglicht. Dafür notwendig sind jedoch sehr genaue Messungen der $SAK_{254,korr}$ -Onlinemesssonden, was teilweise problematisch ist (vgl. **Anhang 9.4**).

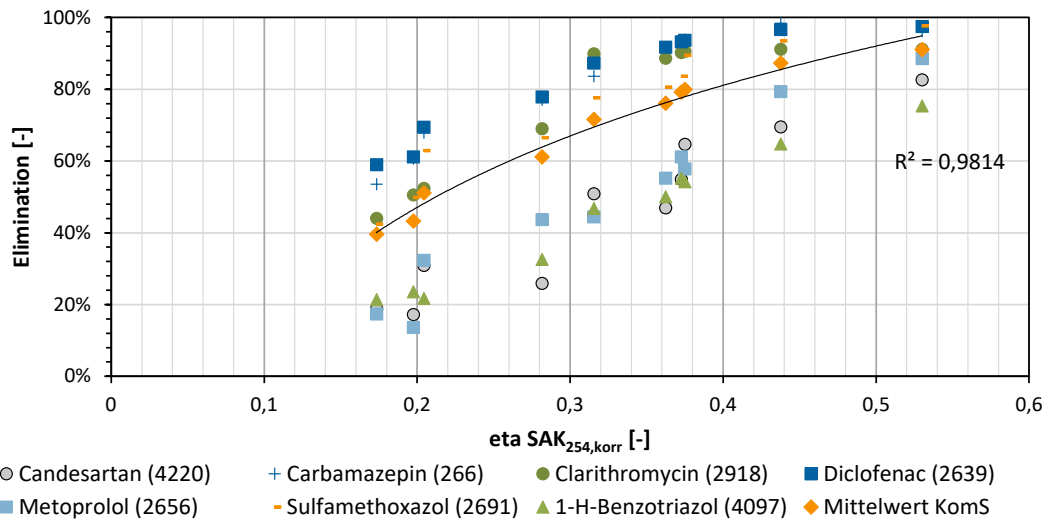


Bild 89: Spurenstoffelimination in Abhängigkeit des etaSAK_{254,korr} (berechnet aus den Laborwerten des SAK₂₅₄)

Insgesamt zeigen die Auswertungen des Stufenversuchs, dass es möglich ist mit Hilfe eines Stufenversuchs das Verhalten einer großtechnischen Ozonanlage gut zu beschreiben und die wichtigsten Zusammenhänge (Spurenstoffelimination, Bildung von Oxidationsnebenprodukten, Verhalten im Betrieb etc.) darzustellen. Stufenversuche können daher bei zukünftigen Anpassungen des Verfahrens (z.B. Veränderung der Kammerbegasung) dazu dienen Vergleiche anzustellen und die Anpassungen zu bewerten. Übergreifend konnten durch den Stufenversuch die Ergebnisse der vorangegangenen Untersuchungen aus RedOxA bestätigt werden. In Bezug auf die Bildung des Oxidationsnebenproduktes Bromat konnte durch den Stufenversuch gezeigt werden, dass selbst bei ungünstigen Bedingungen (hohe Ozondosis und Verdünnung des Abwassers) Bromat nur in sehr geringem Umfang in der Ozonanlage gebildet wird.

6 DISKUSSION GROSSTECHNISCHER VERFAHREN ZUR SPURENSTOFFELIMINATION

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus dem Vorgängerprojekt AdOx Köln mit den erzielten Erkenntnissen aus RedOxA verglichen und bewertet.

6.1 Bewertung der Wirksamkeit

Zur Bewertung der Wirksamkeit wurde die Elimination im Kombinationsverfahren Ozonung + BAK der sechs Leitsubstanzen nach KomS NRW betrachtet (s. **Tabelle 13**). Anhand der Betriebskosten erfolgte anschließend ein Vergleich der Einzelverfahren gegenüber der Kombination. Hierbei wurde das Reaktivierungsintervall und die optimale Ozondosis bezogen auf eine erforderliche 80 %ige Spurenstoffelimination zwischen Zulauf der biologischen Stufe und Ablauf der 4. Reinigungsstufe zu Grunde gelegt. Maßgeblich ist nach den Empfehlungen des Arbeitspapiers zur Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg (UM BW, 2018) und dem Entwurf zur Novelle des Abwasserabgabengesetzes 2019 (UBA 2021) dabei der Trockenwetterzufluss. Die Spurenstoffelimination in der Kläranlage (ohne 4. Reinigungsstufe) wird mit 26 % angesetzt (mittlere Elimination der Leitsubstanzen bei Trockenwetter zwischen Zulauf Kläranlage und Ablauf Nachklärung). Damit ergibt sich als gefordertes Eliminationsziel von 73 % in der 4. Reinigungsstufe (bezogen auf die Bemessungswassermenge). An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die Eliminationsrate in der Kläranlage starken Schwankungen unterliegt und sich in einem Bereich von < -100 % und 80 % bewegt. Wie **Bild 90** zeigt schwankt die Elimination bei Regenwetter (LF > 100 mS/m) deutlich stärker als bei Trockenwetter, was die Entscheidung die mittlere Elimination bei Trockenwetter anzunehmen nochmals bekräftigt.

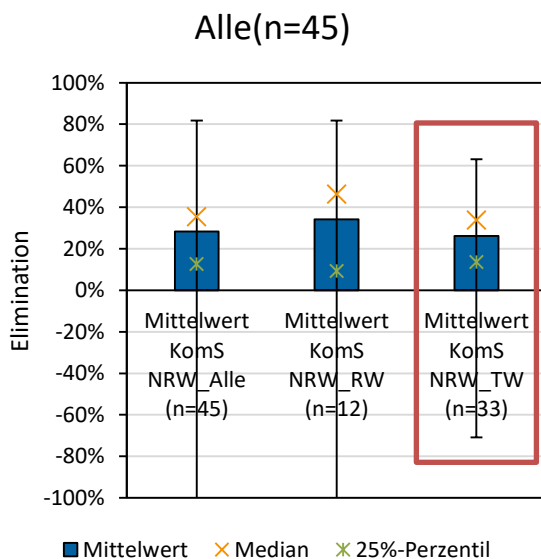


Bild 90: Vergleich der Spurenstoffelimination in der Kläranlage bei RW, TW und Gesamtzufluss („Alle“=RW+TW; davon $n_{AdOx}=35$; $n_{RedOxA}=10$)

GAK-Filtration (Einzelverfahren)

Zur Bestimmung des Austauschintervalls der Aktivkohle wurden oben beschriebene 73 %ige Elimination (Grenzkriterium) gegenüber der sechs Leitsubstanzen nach KomS NRW als Kriterium gewählt. Das nachstehende **Bild 91** zeigt die Elimination in der GAK bezogen auf die durchgesetzten Bettvolumen. Für die GAK-Filtration als Einzelverfahren ist vor allem der vordere Bereich der durchgesetzten Bettvolumen für das Einhalten des

Grenzkriteriums von Belangen, weshalb der Bereich nur bis 25.000 BV dargestellt wird. Da sich das Grenzkriterium nur auf den Trockenwetterzufluss beziehen soll, wurden an dieser Stelle alle Probenahmen mit starkem Regenwettereinfluss ($LF < 70 \text{ mS/m}$) nicht berücksichtigt. Grenzbereiche ($70 - 100 \text{ mS/m}$) wurden einbezogen um ein ausreichend großes Datenkollektiv zu erhalten. Bezogen auf einen einzelnen Filter muss die Kohle in etwa alle 14.000 BV getauscht werden (orangefarbene Linie), um eine 80 %ige Elimination der Leitsubstanzen zwischen Zulauf Biologie und Ablauf 4. Reinigungsstufe zu erreichen. Hierbei ist zu beachten, dass die gewählte Ausgleichskurve jedoch nur ein Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,5 aufweist, weshalb die ermittelten BV bis zum Austausch der Aktivkohle einer gewissen Unsicherheit unterliegen. Durch Hinzuziehen mehrerer parallel geschalteter GAK-Filter lässt sich das Austauschintervall jedoch erhöhen. So ergab eine im Rahmen des Vorgängerprojektes „AdOx Köln“ durchgeführte Modellierung des Durchbruchverhaltens bei sechs parallelgeschalteten GAK-Filtern eine Erhöhung des Austauschintervalls von 20 bis 55 %, je nach Höhe der Spurenstoffelimination in der Kläranlage selbst (BAUR, et al., 2020). Zum Vergleich der Betriebskosten der Einzelverfahren Ozonung und GAK sowie des Kombinationsverfahrens Ozonung+BAK wird sich weiterhin jedoch nur auf einen einzelnen Filter bezogen.

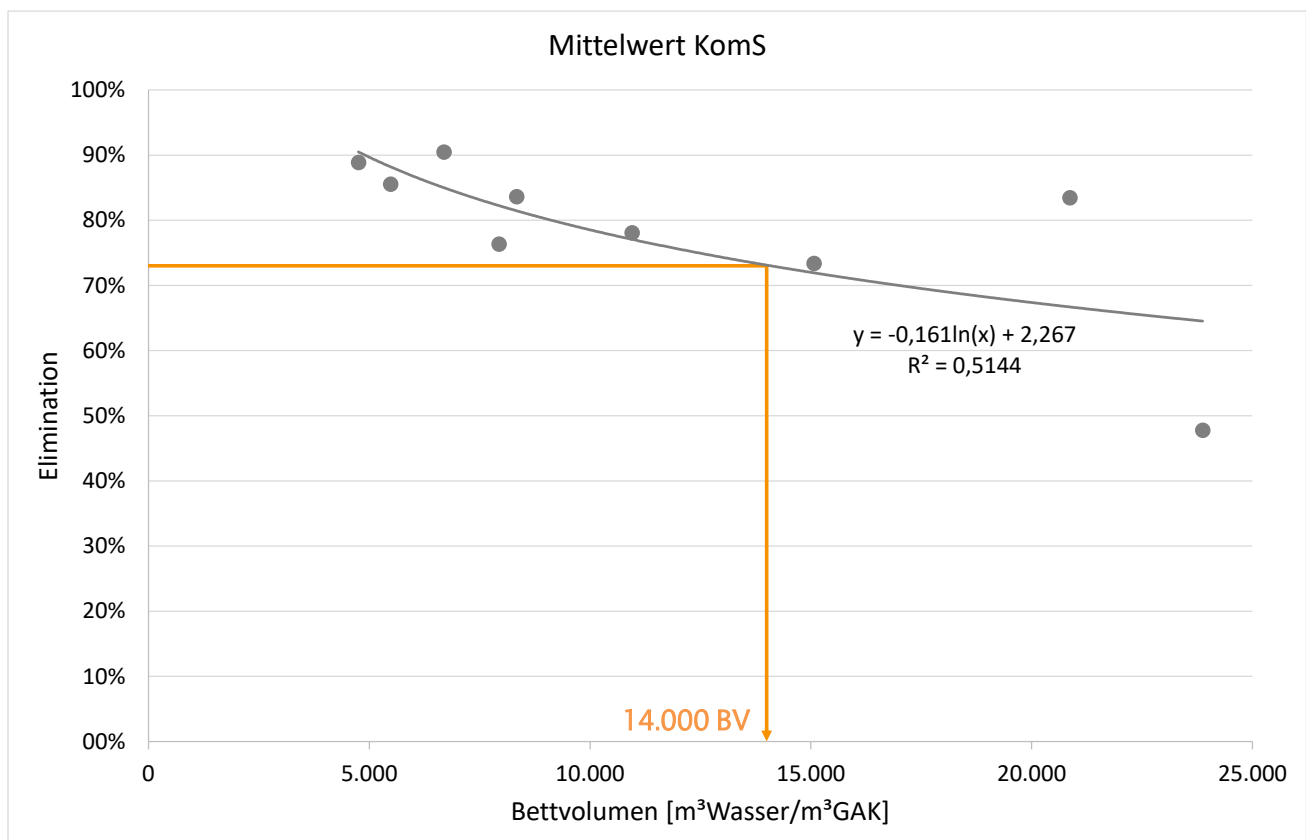


Bild 91: Mittlere Elimination der Leitsubstanzen nach KomS NRW in der GAK

Ozonung (Einzelverfahren) und Kombination aus Ozonung und BAK

Das nachstehende **Bild 92** zeigt die mittlere Elimination der sechs Leitsubstanzen nach KomS NRW in Abhängigkeit der DOC-spezifischen Ozondosis in der Ozonung unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Nachbehandlungsverfahren Blähton (Untersuchungen „AdOx Köln“) und GAK („Untersuchungen RedOxA“). Auch hier wurden analog zur GAK die Tage mit starkem Regenwettereinfluss ($LF < 70 \text{ mS/m}$) nicht berücksichtigt. Die Aktivkohle (BV ca. 74.000 – 86.000) zeigt für die Leitsubstanzen bei $LF > 70 \text{ mS/m}$ eine

mittlere, nahezu konstante Adsorptionsrate von ca. 46 % ($n = 6$), weshalb dieser Wert als Initialelimination bei der Dosierung von $0 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ angesetzt wurde. Zur Erreichung des Grenzkriteriums einer 80 %igen Spurenstoffelimination zwischen Zulauf Biologie und Ablauf 4. Reinigungsstufe ergibt sich eine notwendige spezifische Ozondosis für die Ozonung mit Blähton als Nachbehandlung von $0,47 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$. Für die Kombination aus Ozonung und nachgeschalteter BAK ergibt sich hingegen nur eine notwendige spezifische Ozondosis von $0,34 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$. Trotz der sehr hohen Anzahl an durchgesetzten Bettvolumen in der BAK von bis zu 86.000 BV kann die Ozondosis demnach deutlich reduziert werden. Es ist außerdem davon auszugehen, dass die Höhe der spezifischen Ozondosis bei Einsatz von frischer Aktivkohle noch weiter reduziert werden kann und je nach durchgesetzten BV erhöht werden sollte. Gleichzeitig läuft die Beladung der Aktivkohle durch eine Vorozonung langsamer ab, sodass das Austauschintervall dadurch deutlich erhöht werden kann (BÖHLER, et al., 2022). Abschließend ist zu erwähnen, dass sich, wie in den **Kapiteln 5.4, 5.5** und **5.6** bereits erwähnt, ein gleichgewichtsähnlicher Zustand in der Kohle eingestellt hat, sodass nur noch eine sehr langsame Abnahme der Eliminationsrate in der Aktivkohle zu vermerken ist. Daher ist zu vermuten, dass die ermittelte spezifische Ozondosis von ca. $0,34 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ für einen längeren Betriebszeitraum ohne Erhöhung eingesetzt werden kann. Das gesetzte Grenzkriterium kann unter diesen Bedingungen auch ohne Austausch der Aktivkohle und einem Durchsatz $> 86.000 \text{ BV}$ erreicht werden.

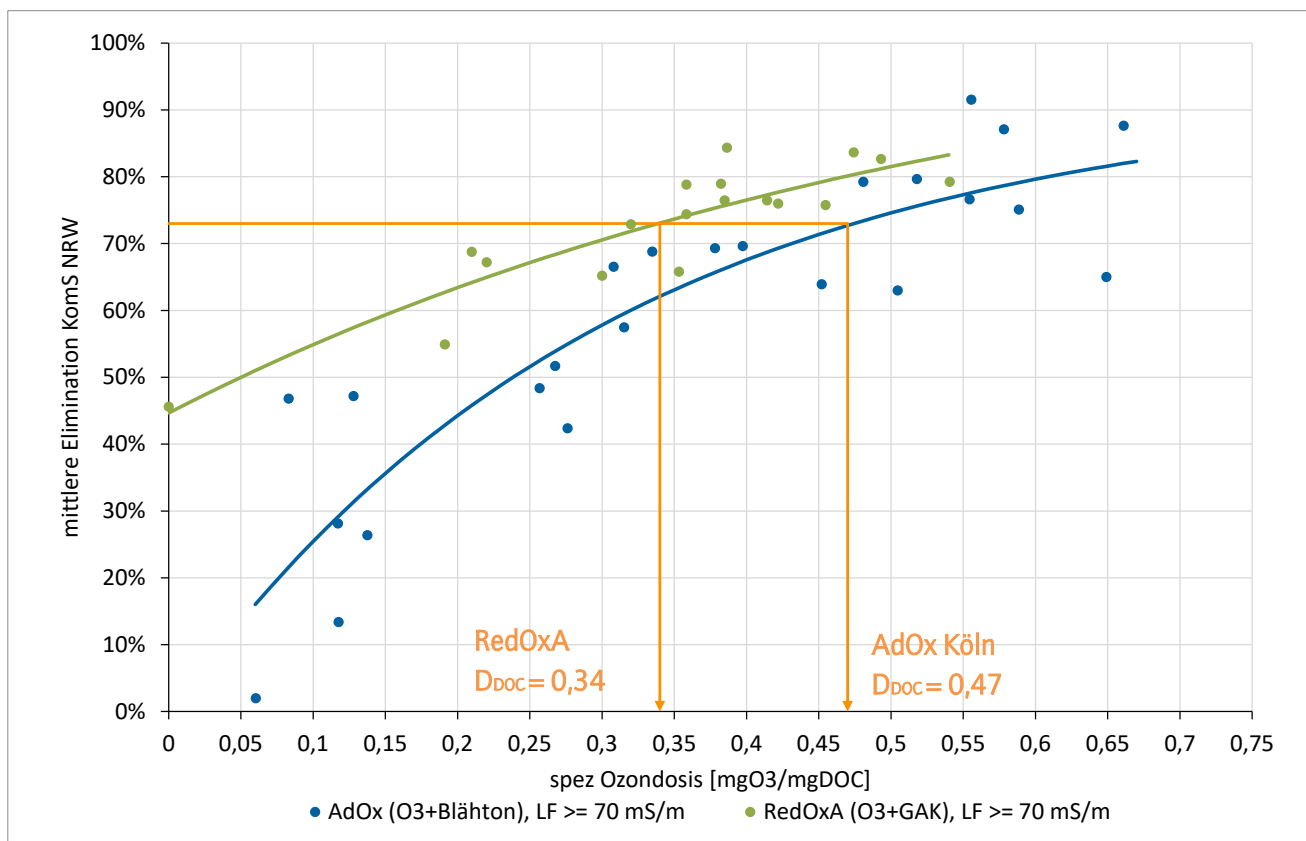


Bild 92: Mittlere Elimination der Leitsubstanzen nach KomS NRW in der Ozonung im Vergleich mit Blähton und Aktivkohle als Nachbehandlung

6.2 Bewertung des Energie- und Betriebsmittelbedarfes

Beschickung und Filtration

Im Projekt RedOxA wurden zwei der ursprünglich drei parallelen Straßen der Vorprojektes AdOx Köln in Serie betrieben, die Ozonung und die Adsorption.

Dadurch wurde die maximale Trockenwettermenge von der Pilotanlage nicht mehr komplett angenommen und es ergab sich ein geglätteter Tagesgang mit weniger ausgeprägten Nachtminima.

Für die Skalierung auf Stammheim werden die vom Tagesgang und der Tageswassermenge abhängigen Bestandteile des Energie- und Betriebsmittelbedarfes, wie Beschickung und Spülung der Filtration, daher aus dem Vorprojekt mit **46 Wh/m³** übernommen. Kenndaten zu den Betriebswerten der Filtration aus 2021 sind im **Anhang 9.9** in **Tabelle 43** ausgewiesen.

Ozonung

Die Auswertung der Betriebsdaten für beispielhaft ausgewählte Betriebsphasen der Ozonung ist im **Anhang 9.9** in **Tabelle 44** sowie **Tabelle 45** gelistet.

Die Ozonkonzentration im Produktgas konnten in 2021 mit 166-173 gO₃/Nm³ auf einem ähnlich hohen Niveau und mit einer ähnlich geringen Streuung (VK 14-22%) eingestellt werden wie in 2018.

Im Projekt AdOx Köln lag der spezifische Energiebedarf der Ozonung im Dosisbereich von 3-7 mg erzeugten Ozon pro Liter bei 20-23 kWh pro kg erzeugten Ozons.

Für das Projekt RedOxA lag der spezifische Energiebedarf der Ozonung mit 30-35 kWh/kgO₃ zunächst deutlich höher, als in 2018. Dies konnte auf eine Sauerstoffqualität mit höherer Reinheit zurückgeführt werden. Der entsprechend geringere Stickstoffanteil wirkt sich bei der Ozonung negativ auf den Energiebedarf der Ozonerzeugung aus. Bei einer temporäre Dosierung von Stickstoff wurde für die Ozonung vom 16. auf den 17. September 2021 mit 20,1 kWh/kgO₃ ein ähnlicher, spezifischer Energiebedarf erreicht, wie in 2018. Auf Grund des eklatanten Unterschiedes wurde in 2022 eine dauerhafte Dosierung von Stickstoff installiert

Die Änderung der Sauerstoffqualität stellte eine Abweichung von der vereinbarten Lieferbedingung dar, sie erfolgte ohne Ankündigung seitens des Lieferanten. **Von den StEB Köln wird daher deutlich empfohlen, den spezifischen Energiebedarf der Ozonung als Kennzahl auszuweisen und regelmäßig zu überwachen.**

Als eine weitere Änderung zum Vorprojekt in 2018 lag das Konzentrationsniveau für Spurenstoffe wie auch für Nährstoffe in 2021 niedriger. Für die Ozonung wird der erforderliche Betriebsmittelbedarf zum Vergleich mehrerer Anlagen über die DOC-spezifische Ozondosis ermittelt. Im weiteren wird daher der Ozonbedarf für den 2021er DOC-Gehalt von 8,5 mgDOC/l fallweise auch für 10,3 mgDOC/l aus 2018 ausgewiesen.

Die laut **Bild 92** erforderliche, spezifische Ozondosis von 0,34 mgO₃/mgDOC wird für den DOC in 2021 durch eine Dosis von 3,0 mgO₃/l abgedeckt, für einen DOC-Hintergrund wie in 2018 durch 3,6 mgO₃/l.

Da sich der Betriebsmittelbedarf in 2021 durch die geänderte Sauerstoffreinheit über einen längeren Zeitraum ungewöhnlich hoch verlief, wird der Betriebsmittelbedarf für Sauerstoff und Energie aus dem Vorprojekt AdOx über die in RedOxA erzielte, geringere spezifische Ozondosis fortgeschrieben und mit analog der Wassermenge für Stammheim skaliert.

Filtration Kornaktivkohle GAK

Die während AdOx Köln in über 8 Monaten Betrieb in 2018 und weiteren 7 Monate in 2019 ausgewiesenen, sehr guten Eigenschaften der Kornaktivkohle als Filtermaterial für den im Aufstrom betriebenen BIOFOR-Filter haben sich in 2021 bestätigt. Die mechanische Standzeit der Kornaktivkohle war zum Ende der Versuche noch nicht ausgereizt, eine mechanische Begrenzung der **2022-03-01 erreichten Laufzeit** von **100.000 BV** nicht absehbar.

6.3 Bewertung der Betriebstauglichkeit

Die Betriebstauglichkeit oder auch Anwenderfreundlichkeit eines „neuen“ Reinigungsverfahrens wird von einer Reihe unterschiedlicher Aspekte bestimmt, die letzten Endes den täglichen Betriebsalltag im Klärwerk seitens Bedienung und Wartung entweder erleichtern oder erschweren.

Die Akzeptanz des Betriebspersonals gegenüber neuen Reinigungsstufen bzw. neuen Verfahrenstechniken hängt maßgeblich mit einer Reihe an Kriterien zusammen, die in **Tabelle 23** aufgeführt werden:

Tabelle 23: Einschätzung seitens des Betriebspersonals

	Kriterium	V1-GAK	V2-Ozon	V3-Kombi
1	Betrieblicher Inspektionsaufwand	Gering / Wenig zu inspizieren	Hoch / Viel zu inspizieren	Hoch / Sehr viel zu inspizieren
2	Betrieblicher Reinigungsaufwand	Gering / Wenig zu reinigen	Sehr hoch / Sondenreinigung	Sehr hoch / Sondenreinigung
3	Störanfälligkeit des Prozesses	Gering / Spülhäufigkeit abhängig von der Ablaufqualität (AFS) der Nachklärung	Mittel bei gut eingestellter Regelung der Ozonbegasung	Mittel / Neben der Ozonerzeugung muss auch der GAK-Filter im Blick behalten werden
4	Überwachungsaufwand	Sehr gering / Wenig Prozessparameter	Hoch / Viele Prozessparameter	Hoch / Viele Prozessparameter
5	(Wieder-) Inbetriebnahmeaufwand	Hoch beim Einbau bzw. Wechsel der Aktivkohle, Inbetriebnahmespülungen, Austrag Floaters	Sehr hoch / Einstellung der Regelung zur Ozonbegasung besonders langwierig	Sehr hoch / Ozonregelung langwierig und GAK-Spülungen müssen berücksichtigt werden
6	Betriebsmittel-/Chemikalieneinsatz	Kein Chemikalieneinsatz, einzig relevantes Betriebsmittel ist die granuliert Aktivkohle	Chemikalieneinsatz für SWAN-Messung und Reinigung der Sonden, Sauerstoffbevorratung	Chemikalieneinsatz für SWAN-Messung und Reinigung der Sonden, Sauerstoffbevorratung
7	Arbeitsschutz	Wenige Punkte zu beachten	Viele Punkte zu beachten	Viele Punkte zu beachten
8	Wartungsfreundlichkeit	Wartungsfreundliche Ausführung	Wenig wartungsfreundliche Ausführung	Wenig wartungsfreundliche Ausführung
9	Prozesskomplexität	Mittlere Komplexität	Hohe Komplexität	Hohe Komplexität
Gesamteindruck des Betriebspersonals		<i>„Unkomplizierte und prozessstabile Filtertechnik, deren Handhabung bereits mit dem BIOFOR®-Filter bekannt war. Einziger Anspruch liegt im Spülprogramm und Kohlewechsel.“</i>	<i>„Komplexe und aufwändige Steuer- und Regelungstechnik, die viel Einarbeitung erfordert. Hoher Reinigungs- und Wartungsaufwand. Viele Überwachungsparameter. Mit der Zeit erfolgt die Durchführung von Arbeitsabläufen jedoch routinierter. Das Bilden von Kennzahlen wie Eintragungseffizienz ist gut dazu geeignet, die Anlage zu überwachen und Störungen frühzeitig zu erkennen.“</i>	
Fazit:		Hohe Akzeptanz	Anfangs erschwerte, aber mit der Zeit ausbaubare Akzeptanz	Anfangs erschwerte, aber mit der Zeit ausbaubare Akzeptanz

Aufgrund der Tatsache, dass das Betriebspersonal im Klärwerk Köln-Rodenkirchen bereits über langjährige Erfahrungen mit einer BIOFOR®-Filteranlage verfügt, waren mit dem Einsatz eines alternativen Filtermaterials (hier: granuliert Aktivkohle) die grundlegenden Funktionalitäten und neuralgischen Anlagenpunkte bereits bekannt. Charakteristische Betriebspunkte der Aktivkohlefiltration (V1-GAK), wie Inbetriebnahmespülungen, Spülprogramm und Aktivkohlewechsel stellen einen überschaubaren Aufwand dar.

Bei der Ozonung (V2-Ozon) verhält es sich hingegen anders. Es handelt sich für den Klärwerksbetrieb um eine relativ „neue“ Verfahrenstechnik. Der Einarbeitungsaufwand in die Steuerung und Regelung der verschiedenen Anlagenteile bedarf hohem Engagement und ist gleichzeitig sehr zeitintensiv. Während die Aktivkohlefiltration quasi im Automatikbetrieb ohne besonderen Überwachungsbedarf läuft, muss bei der Ozonung eine Vielzahl an Überwachungsparametern ständig im Blick behalten werden. Hinzu kommt ein hoher Reinigungsaufwand (wöchentlich) für die Sonden und ein Handling von diversen Chemikalien, die seitens des Arbeitsschutzes auch erhöhter Aufmerksamkeit bedürfen. Vor dem Hintergrund, dass im Klärwerk Köln-Rodenkirchen seit März 2017 bereits eine Ozonung erfolgreich betrieben wird, werden die Vorbehalte seitens des Betriebspersonals zunehmend leiser.

Das Kombinationsverfahren vereint sämtliche Aspekte der Aufwandspositionen beider Einzelverfahren und stellt damit die höchste Prozesskomplexität dar. Mit wachsender Betriebserfahrung wird die Durchführung der Arbeitsabläufe routinierter und der Blick für die relevanten Überwachungsparameter/Kennzahlen schärfer. Das Potenzial des Kombinationsverfahrens wird zwar gesehen, aber unter dem strengen Blick für den zugehörigen Energieverbrauch. Diesbezüglich wurde im Nachgang zu den Untersuchungen von RedOxA im Februar 2022 ein Kompressor nachgerüstet, der mittels Druckluft als eine Stickstoffquelle für den Ozonreaktor fungiert. Wenn der Sauerstoff nicht in der für die Ozonung passenden Qualität geliefert wird, kann die gezielte Verunreinigung des beaufschlagten Sauerstoffs mit Stickstoff den Energieverbrauch bei der Ozonerzeugung um bis zu 50% reduzieren.

Insgesamt genießt die Aktivkohlefiltration derzeit noch eine höhere Akzeptanz beim Betriebspersonal als die Ozonung. Der Umgang mit der anspruchsvolleren Ozonung bzw. dem Kombinationsverfahren stellt aber längst kein „Hexenwerk“ mehr dar.

6.4 Aussagen zum Gewässerzustand

6.4.1 Einstufung der Klärwerke Rodenkirchen und Stammheim gemäß WRRL

Beide Einleitungen, Rodenkirchen und Stammheim, werden für die WRRL im Teileinzugsgebiet Rheingraben-Nord unter der Planungseinheit PE_RHE_1500 geführt. Die Einleitungen erfolgen in den Wasserkörper 2_639268 „Bad Honnef, Landesgrenze bis Leverkusen“.

In dem Bewirtschaftungsplan 2022-2027 WRRL vom Dezember 2021 weist der Steckbrief den **ökologischen Zustand** für diesen Wasserkörper insgesamt und hinsichtlich der meisten Kriterien als „mäßig“ aus. Für das Makrozoobenthos (MZB) wird die Saprobie als „gut“ eingestuft, eine Versauerung wird für das MZB als „nicht relevant“ angesehen.

Das **ökologische Potential** dieses Wasserkörpers wird insgesamt als „mäßig“ eingestuft.

Bei den allgemeinen physikalisch-chemischen Qualitätskomponenten (ACP) werden die Kriterien für Sauerstoff und Wassertemperatur „nicht eingehalten“. Außerdem wird für einige sonstige Stoffe („Sonst. St. ges. n. verb. (OW)“) ein gesetzlich nicht verbindlicher Orientierungswert „nicht eingehalten“. Im Kriterium „Fische“ wird der

Wasserkörper als „mäßig“ gewertet. Weitere Kriterien zum ökologischen Potential werden als „eingehalten gut“ eingestuft bzw. variieren in der Wertung zwischen „gut“ bis „sehr gut“.

Bei den „Sonst. St. ges. n. verb. (OW)“ sind als typische Spurenstoffe für Kommunalabwasser Röntgenkontrastmittel (RKM) und Pharmaka, sowie deren Metabolite, auffällig.

Als RKM: Amidotrizoesäure, Iomeprol, und Iompamidol und Iopromid.

Als Pharmaka: Diclofenac, Gabapentin, Metformin, N-Guanylharnstoff, Valsartan und Valsartansäure.

Im Vorprojekt AdOx Köln wurden beim 1. Durchlauf des Screening **Röntgenkontrastmittel** im Ablauf beider Klärwerke gefunden. Röntgenkontrastmittel werden durch die beide betrachteten Verfahren, Ozonung und Adsorption, nicht bedeutsam eliminiert. Da für diese Stoffe weder eine Human- noch eine Ökotoxizität vorliegt, wurden Röntgenkontrastmittel für den 2. Teils des Screening (1. Meilensteintermin vom Oktober 2012) sowie in den halb- und großtechnischen Versuchsläufe nicht weiter analysiert (Förderantrag Phase-2 vom März 2013).

Das Verhältnis der Einleitungswassermenge zur mittleren Niedrigwasserführung des Gewässers wird im Ergebnisbericht der Bestandsaufnahme zum Rheingraben Nord von 2005 als < 0,5 % ausgewiesen, ist also gering. Eine Spurenstoffbehandlung für Stammheim könnte aber hinsichtlich der Fracht bedeutsam sein.

Der Entwurf des Planungseinheiten-Steckbriefes vom Dezember 2020 hatte für das GW Stammheim eine Programmaßnahme zur Spurenstoffbehandlung gelistet. Dazu haben sich die StEB Köln in einer Stellungnahme vom Juni 2021 positioniert. Eine Antwort auf die Stellungnahme steht noch aus.

In der Endfassung für den Zyklus 2022-2027 der WRRL vom Dezember 2021 wird für Stammheim keine Programmaßnahme zur Spurenstoffbehandlung gesetzt, gleichlautend zu den anderen Klärwerken in NRW am Rhein.

6.4.2 Belastung im Rhein oberhalb von Stammheim und durch die Einleitung des GWK

Zur Aufnahme der Belastung im Rhein oberhalb von Stammheim wurde vom LANUV in 2018 eine abflußkorrigierte Abschätzung der Jahresfrachten 2015-2017 für die Parameter des Vorprojektes vorgenommen. Von diesen Stoffen kann für einen Stoff, für Diclofenac, der Frachtanteil durch die Einleitung von Stammheim in den Rhein abgeschätzt werden (BAUR, et al., 2020).

Im Projekt RedOxA wurde der Versuch unternommen, Jahresfrachten auch für die über den Steckbrief der WRRL neu in den Fokus gekommenen Parameter Gabapentin, Metformin, N-Guanylharnstoff, Valsartan und Valsartansäure für den Dreijahreszeitraum 2018-2020 auszuweisen.

Die vom LANUV angewandten „LAWA-Methodik aus 2003“ setzt jedoch eine höhere Anzahl an Meßwerten voraus, als wie sie an der Meßstelle „WkSt Süd/Bad Honnef“ vorgefunden wurde. Ohne den Bezug zur Fracht im Gewässer kann für die neu in den Fokus gekommenen Stoffe kein Frachtanteil durch die Einleitung von Stammheim ausgewiesen werden.

Da eine Ausweitung auf weitere Stoffe mit der gewählten Methodik nicht möglich ist, wird das Resümee zur WRRL vom Vorprojekt unverändert übernommen:


„Einschätzung zu den Zielen der WRRL

An dem Rheinabschnitt „Bad Honnef, Landesgrenze bis Leverkusen“ kann die Überlastung für den gesetzlich nicht verbindlichen Orientierungswert des Parameters Diclofenac durch eine Spurenstoffbehandlung in Stammheim vermindert werden, aber nicht eingehalten werden. Um für den Wasserkörper eine bessere Einstufung nach WRRL zu erreichen ist es erforderlich, eine Spurenstoffbehandlung in Stammheim in eine länderübergreifende Bewirtschaftung einzubinden.“

6.5 Aussagen zur möglichen Umsetzung und Kostenbetrachtungen im GWK

Alle drei untersuchten Verfahren zur Spurenstoffbehandlung sind funktionell für Stammheim umsetzbar, die Einzelverfahren, Ozonung oder Adsorption, ebenso wie das Kombinationsverfahren, Ozonung und Adsorption. Die mögliche Etablierung einer 4. Reinigungsstufe im GWK Köln-Stammheim, sowie die zugehörige Verfahrensauswahl werden daher maßgeblich durch betriebswirtschaftliche Betrachtungen bestimmt. Diesbezüglich werden die beim Betrieb der Pilotanlage im Klärwerk Köln-Rodenkirchen ermittelten Kosten auf das GWK Köln-Stammheim übertragen und skaliert. Die Ergebnisse werden im Folgenden beschrieben. Qualitativ wiesen die Verfahren jeweils eine Mischung aus Vor- und Nachteile auf, siehe **Tabelle 24**:

Tabelle 24: Qualitativer Vergleich der Verfahrensvarianten

	V1- GAK		V2-Ozon		V3-Kombi	
Elimination	+	Stoffspezifisch nachgewiesene Elimination	+	Stoffspezifisch nachgewiesene Elimination	+	Stoffspezifisch nachgewiesene Elimination
	---	Elimination abhängig vom Beladungsgrad	++	Stabile Elimination, die „auf Strich“ gefahren werden kann	++	Stabile Elimination, die „auf Strich“ gefahren werden kann
Flexibilität	+	Standzeit anpassbar für gut adsorbierende Stoffe	+	Ozondosis einstellbar für gut ozonierbare Stoffe	+++	Anteile Oxidation und Adsorption flexibel aufteilbar bei neuen Anforderungen 
Ökotoxizität	+	Nicht ökotoxisch	+	Nicht ökotoxisch	+	Nicht ökotoxisch
Überwachung	---	Onlineüberwachung nur bei geringen BV	+	Onlineüberwachung über eta-SAK möglich	+	Onlineüberwachung über eta-SAK möglich
	+	Geringer Meßtechnik-aufwand	--	Hoher Meßtechnik-aufwand	--	Hoher Meßtechnik-aufwand
Transformationsprodukte	+	Keine Bildung von Transformationsprodukten	-	Bildung von Transformationsprodukten möglich	-	Bildung von Transformationsprodukten möglich
Betriebsmittel	---	Hoher Ressourcenverbrauch (Aktivkohlewechsel)	+	Geringer Ressourcenverbrauch (Blähton)	--	Mäßiger Ressourcenverbrauch (Aktivkohlewechsel)
	-	Beschickung energieintensiv	--	Beschickung energieintensiv	--	Beschickung energieintensiv
	-	Adsorption mit mäßigem Energieverbrauch	--	Ozonung energieintensiv	--	Ozonung energieintensiv
	+	Kein Sauerstoffverbrauch	---	Kontinuierlicher Sauerstoffverbrauch	--	Kontinuierlicher Sauerstoffverbrauch
Wartung	+	Geringer bis mäßiger Wartungsaufwand	-	Hoher Wartungsaufwand	-	Hoher Wartungsaufwand
Personalaufwand	+	Geringer bis mäßiger Personalaufwand	--	Mäßiger bis hoher Personalaufwand	--	Mäßiger bis hoher Personalaufwand
Arbeitsschutz	+	Wenige arbeitsschutzrelevante Aspekte	-	Viele arbeitsschutzrelevante Aspekte	-	Viele arbeitsschutzrelevante Aspekte
Investitionskosten	-	Mäßiger Invest	---	Hoher Invest	---	Hoher Invest
Jahreskosten	+	Unter Umständen vorteilhaft	++	Tendenziell vorteilhaft	--	2020 teurer als die Einzelverfahren

Jahreskosten für den Kostenstand 2020

Hinsichtlich der Investitionskosten zum Umbau der BIOFOR®-Filteranlage auf eine Spurenstoffelimination im Teilstrombetrieb (Behandlung von 2,6 m³/s) wird angenommen, daß die Gebäudesubstanz mit einbezogen werden kann. Die Aufwendungen zur Instandsetzung für die in den 90er Jahren errichtete und seit 2006 außer Betrieb befindlichen Maschinen- und Elektrotechnik können ohne Vorplanung nur sehr grob abgeschätzt (siehe **Tabelle 25**).

Tabelle 25: Grobe Schätzung der Investitionskosten einer 4. Reinigungsstufe im GWK Stammheim

Verfahren	Invest	Abschreibungsdauer	Abschreibung Afa (linear)
V1 - GAK	12,5 Mio. €	15 Jahre	0,83 Mio. €/a
V2 - Ozon	27,5 Mio. €	15 Jahre	1,83 Mio. €/a
V3 - Kombi	27,5 Mio. €	15 Jahre	1,83 Mio. €/a

Eine Kostenschätzung für den Investitionsaufwand kann nur eine reguläre Vorplanung ergeben.

Im Vergleich des Kombinationsverfahrens mit den Einzelverfahren ergeben sich mit den Betriebskosten daraus folgende Kosten und spezifischen Kosten (**Bild 93**):

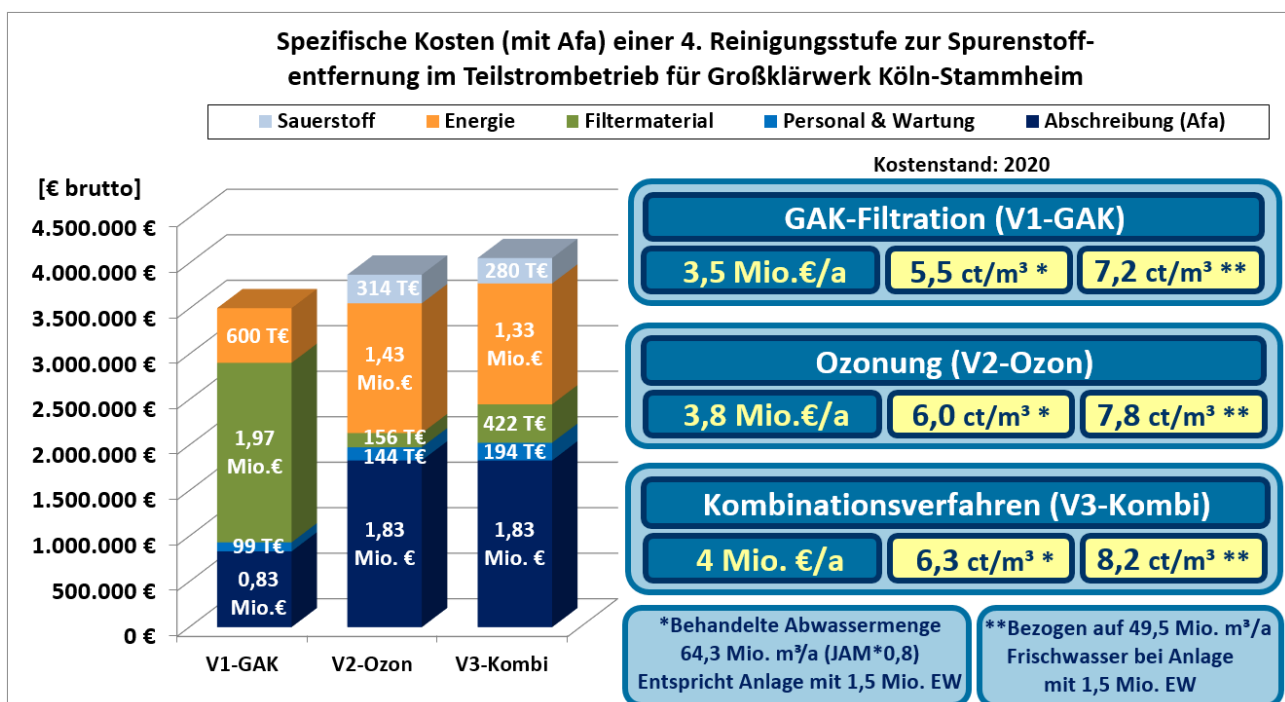
**Bild 93: Spezifische Kosten einer 4. Reinigungsstufe im GWK Stammheim**

Bild 93 zeigt, dass unter den aktuellen Rahmenbedingungen das Einzelverfahren (V1-GAK) der Aktivkohlefiltration mit berechneten Jahreskosten von ca. 3,5 Mio. €/a (Behandlungskosten von 5,5 ct/m³ Abwasser bzw. abrechenbare Kosten von 7,2 ct/m³ Frischwasser) die günstigste Variante darstellt. Das Einzelverfahren (V2-Ozon) der Ozonung ist mit ca. 3,8 Mio. €/a (Behandlung 6,0 ct/m³ bzw. abrechenbar 7,8 ct/m³) etwa 9% teurer und das Kombinationsverfahren (V3-Kombi) mit ca. 4,0 Mio. €/a (Behandlung 6,3 ct/m³ bzw. abrechenbar 8,2 ct/m³) um 14% teurer als die Aktivkohlefiltration. Dabei werden verfahrensspezifische Unterschiede ersichtlich. V1-GAK ist mit seinem größten Kostenblock, dem Filtermaterialwechsel (Aktivkohle), sehr betriebsmittellastig

bei vergleichsweise moderater Abschreibung und moderatem Energieverbrauch. Dem gegenüber sind V2-Ozon und V3-Kombi etwa 2,2- bis 2,4-fach energie-lastiger bei mehr als doppelt so hoher Abschreibung. Die Betriebsmittel für den Filtermaterialwechsel stellen hier jedoch einen 80% - 90% geringeren Kostenanteil dar, während zusätzlich noch ein Anteil auf die für die Ozonerzeugung erforderliche Sauerstofflieferung entfällt. Im Vergleich zwischen V2-Ozon und V3-Kombi fällt auf, dass das Kombiverfahren teurer im Filtermaterialeinsatz (+170%) (hier Aktivkohle statt Blähton) und Personal-aufwand (+34%) ist, aber aufgrund des reduzierten erforderlichen Oxidationsaufwandes Einsparungen beim Energiebedarf (-7%) und Sauerstoffbedarf (-11%) erzielt. Die erzielten Einsparungen des Kombinationsverfahrens können aber nicht die höheren Beschaffungskosten für die Aktivkohle kompensieren, wodurch V3-Kombi insgesamt unter den Randbedingungen vom Stand 2020 keinen Kostenvorteil gegenüber den anderen beiden Einzelvarianten gewinnt.

In **Tabelle 26** werden die Jahreskosten der drei Verfahrensvarianten unter Einbeziehung der aktuellen Rahmenbedingungen und Kostenfaktoren (2020) für das Großklärwerk Köln-Stammheim beziffert und miteinander verglichen.

Tabelle 26: Jahreskostenvergleich für 4. Reinigungsstufe im GWK Stammheim (Kostenfaktoren 2020)

Reinigungsverfahren	Großklärwerk Köln-Stammheim Hochskalierte Filteranlage (1,5 Mio. EW)		
	V1-GAK (GAK-Filtration)	V2-Ozon (Ozonung)	V3-Kombi (Ozon + GAK)
Abschreibung (Afa)	0,83 Mio. €/a	1,83 Mio. €/a	1,83 Mio. €/a
Spez. Betriebskosten	2,7 Mio. €/a	2,0 Mio. €/a	2,2 Mio. €/a
Afa + spez. Betriebskosten	3,5 Mio. €/a	3,8 Mio. €/a	4,0 Mio. €/a
Kosten pro m ³ behandeltes Abwasser mit Afa	5,5 ct/m ³	6,0 ct/m ³	6,3 ct/m ³
Kosten pro m ³ Frischwasser- bezug mit Afa	7,2 ct/m ³	7,8 ct/m ³	8,2 ct/m ³

Es wird ersichtlich, dass sich unter den aktuellen Rahmenbedingungen für das Großklärwerk Köln-Stammheim die GAK-Filtration mit Jahreskosten von ca. 3,5 Mio. €/a brutto wirtschaftlicher gestaltet als die Ozonung oder das Kombinationsverfahren, die bei Jahreskosten in Höhe von ca. 3,8 Mio. €/a brutto bzw. 4,0 Mio. €/a liegen. Abweichungen sind aufgrund sich ändernder Marktpreise im Bereich Energie, Logistik und Aktivkohleherstellung denkbar. Die zuvor beschriebene Sensitivitätsanalyse der Betriebskosten (**Bild 95**) deutet darauf hin, dass die Ozonung weniger stark empfindlich auf diverse Kostensteigerungen reagiert, wohingegen sich in der Regel beim Kombinationsverfahren kein betriebswirtschaftlicher Kostenvorteil ergibt. Dennoch wird unter Berücksichtigung weiterer qualitativer Aspekte (**Tabelle 24**) das Kombinationsverfahren als Vorzugsvariante empfohlen.

Ungeachtet von der Verfahrensauswahl werden mit einer 4. Reinigungsstufe im Großklärwerk Köln-Stammheim mit dem Stand von 2020 Mehrkosten in Höhe von 5,5 bis 8,2 ct/m³ für die Abwassergebühr prognostiziert.

Sensitivitätsbetrachtung zu den Betriebskosten

Vor dem Hintergrund, dass sich die Energie- und Logistikpreise seit 2020 massiv verändert haben und weiterhin starken Preisfluktuationen ausgesetzt sind, bietet sich die Betrachtung von Szenarien zur Kostensensitivität. Wie sich der Verfahrenvergleich zukünftig unter veränderten Rahmenbedingungen darstellen kann, wird in **Bild 94** verdeutlicht.

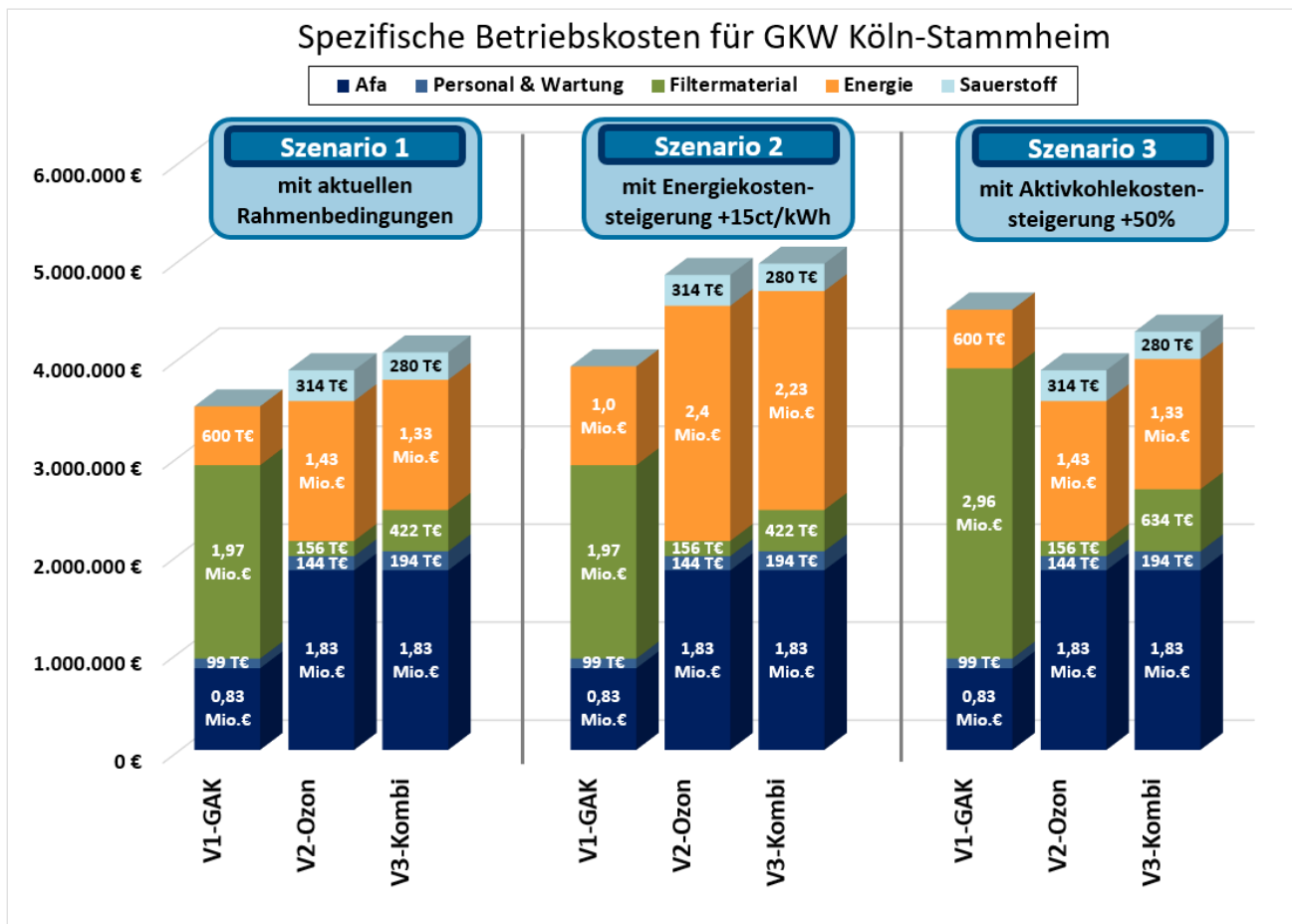


Bild 94: Szenarien für Betriebskostenentwicklung einer 4. Reinigungsstufe im GWK Köln-Stammheim

Eine Energiekostensteigerung um beispielsweise +15 ct/kWh (Szenario 2) erhöht die Jahreskosten der energieintensiven Verfahren V2-Ozon und V3-Kombi um 24% bis 28% gegenüber der vergleichsweise günstigeren Variante V1-GAK. Dagegen führt eine Kostensteigerung für Aktivkohle um beispielsweise +50% (Szenario 3) zu einer Erhöhung der Jahreskosten der betriebsmittellastigen V1-GAK, was diese Variante um bis zu 16% teurer erscheinen lässt, als die Verfahren V2-Ozon und V3-Kombi. Es wird ersichtlich, dass je nach Entwicklung eines Kostenfaktors das eine oder das andere Verfahren betriebswirtschaftlich günstiger ausfällt.

Die Ergebnisse weiterer Sensitivitätsbetrachtungen können **Bild 95** entnommen werden. Dabei wurden unterschiedliche Szenarien unter Veränderung der Energiekosten und des Aktivkohlepreises betrachtet. Zudem wurde für das Kombinationsverfahren V3-Kombi eine Unterscheidung getroffen zwischen dünnem Zulaufabwasser (wie 2021 ermittelt) mit einer erforderlicher Ozondosis von 3,0 mg O₃/l und dickerem Zulaufabwasser (wie es 2018 anstand) mit einer erforderlichen Ozondosis von 3,6 mg O₃/l.

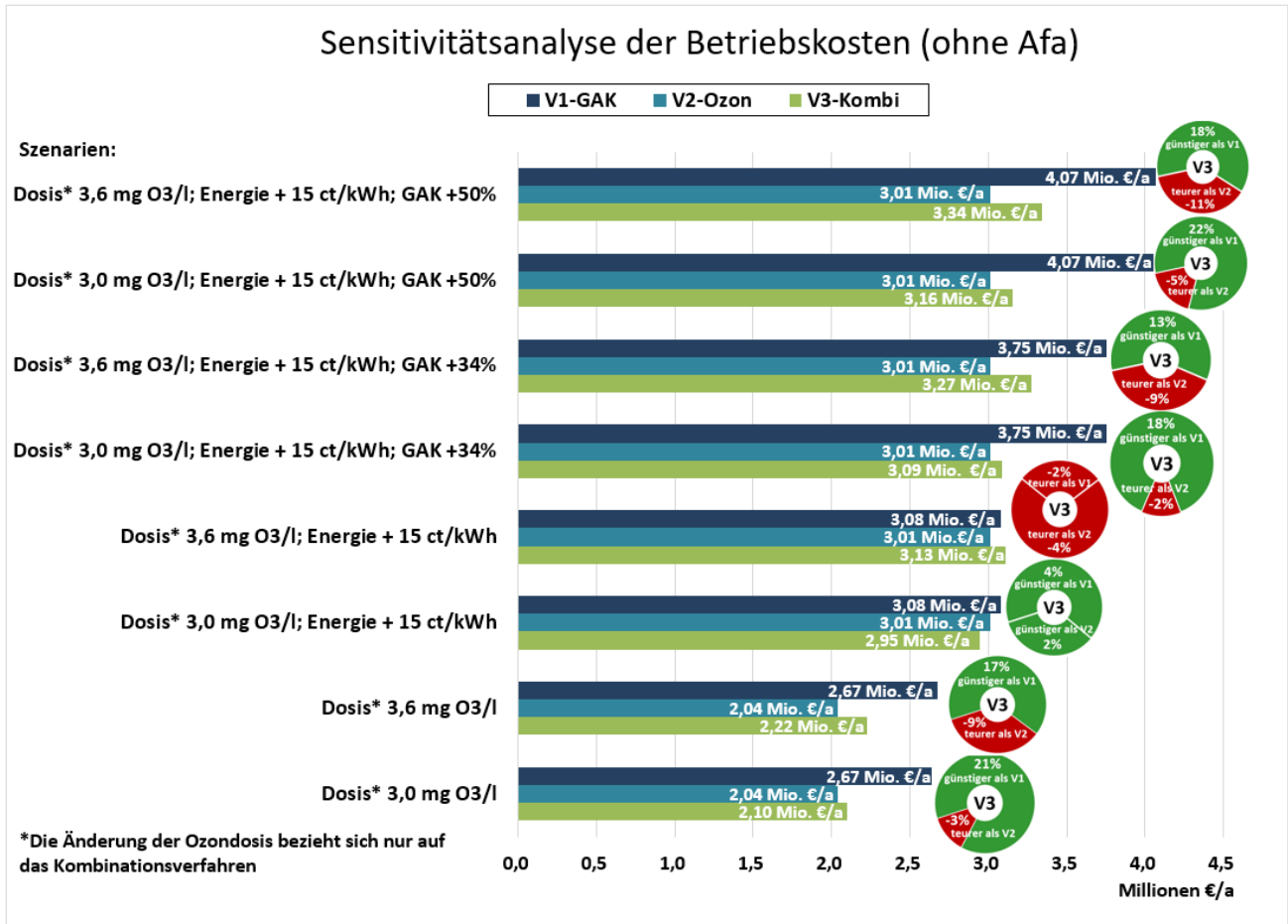


Bild 95: Sensitivitätsbetrachtung der Betriebskosten

Die Sensitivitätsbetrachtung zeigt, dass jede Verfahren je nach Rahmenbedingungen Kostenvorteile gegenüber den anderen beiden Verfahren bieten kann.

Die Unterschiede für die Betriebskosten der betrachteten Szenarien von 2,0-4,1 Mio. €/a fallen mit 2,1 Mio €/a deutlicher aus als die Spanne von 0,7 Mio €/a für Betriebskosten der Verfahren von 2,0-2,7 Mio €/a zum Kostenstand 2020.

Unter diesem Aspekt empfiehlt sich von diesen drei Verfahren jenes, welches sich am flexibelsten auf Änderungen der Rahmenbedingungen anpassen kann - die Kombination aus Ozonung mit Adsorption.

7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

7.1 Zusammenfassung

Projektbeschreibung

Mit der Machbarkeitsstudie „RedOxA“ ergänzen die StEB Köln die Untersuchungen ihres Vorprojekts „AdOx Köln“ dahingehend, die Verfahrensvariante einer Kombination aus Ozonung und nachgeschalteter Aktivkohlefiltration auf Eignung für den Einsatz im Großklärwerk Köln-Stammheim zu betrachten. Als Grundlage für eine optimale verfahrenstechnische Lösung zur Umrüstung der vorhandenen BIOFOR®-Filteranlage im GWK Köln-Stammheim auf Spurenstoffelimination wurden diesbezüglich Erkenntnisse in den Bereichen Wirksamkeit, Kosteneffizienz und Betriebstauglichkeit gesammelt und bewertet. Die praktische Erprobung geeigneter Verfahren konnte aus Kostengründen jedoch nicht direkt im GWK Köln-Stammheim durchgeführt werden, sondern fand mit einer Pilotanlage auf dem kleineren Kölner Außenklärwerk Köln-Rodenkirchen statt.

Betriebserfahrungen

Aufgrund der mittlerweile mehrjährigen Erfahrung des Betriebspersonals der Kläranlage Köln Rodenkirchen mit dem Betrieb der Einzelverfahren (1) GAK-Filtration und (2) Ozonung, brachte die Umstellung auf das Kombinationsverfahren keine Umstellung bzw. Zusatzbelastung mit sich. Insgesamt kann man sagen, dass die GAK-Filtration, aufgrund der langjährigen Erfahrung mit der BIOFOR-Filteranlage und den dadurch möglichen Transfer der Betriebserfahrungen, seit Beginn der großtechnischen Untersuchungen von „AdOx Köln“ in 2017 quasi auf Automatikbetrieb ohne besonderen Überwachungsbedarf lief. Im Betrieb der Ozonung mussten hingegen stetig eine Vielzahl von Überwachungsparametern im Blick behalten werden. Bei einer Steuerung und Regelung der Anlage nach eta SAK₂₅₄ kommt außerdem ein Kontrollintervall der Spektralsonden von ca. einmal pro Woche hinzu. Bei der Feststellung von optischen Verschmutzungen wurden diese händisch gereinigt (mit einfachem „drüberwischen“ oder mit schwacher Salzsäure, je nach Verschmutzungsgrad). Die SAK₂₅₄-Messungen der online-Sonden wurden in regelmäßigen Abständen mit Labormessungen zu vergleichen, um einen Sondendrift und somit fehlerhafte Messungen frühzeitig festzustellen. Diese Qualitätssicherung ist entscheidend für den Betrieb der Ozonanlage, sofern die Regelung nach eta SAK₂₅₄ erfolgen soll. Hier wird empfohlen, die eta SAK₂₅₄-Regelung über eine Sonde, sowohl für den Zulauf als auch Ablauf der Ozonung, durchzuführen und eine wechselnde Beschickung zu installieren. Die Betriebserfahrung aus „RedOxA“ hat gezeigt, dass unter Einsatz von zwei Sonden selbst ein geringes Driften der Messwerte in „verschiedene“ Richtungen (z.B. Sonde 1: + 4 % Abweichung; Sonde 2: - 5 % Abweichung) zur starken Abweichung des eta SAK₂₅₄ führen können. Somit wird das Ozon zwar bedarfsgerecht zudosiert, jedoch wird damit nicht die gewünschte Dosis erzielt (Überdosierung).

Insgesamt war der Einarbeitungsaufwand in die Regelung und Steuerung zu Beginn der Untersuchungen von „AdOx Köln“ mit hohem Engagement des Betriebspersonals verbunden und war zeitgleich sehr zeitintensiv. Hier empfiehlt es sich, in eine Betriebsbegleitung für den Einfahrbetrieb einer Ozonanlage von mehreren Monaten von einem/einer externen Experten/Expertin zu investieren, um das Betriebspersonal auf Kläranlagen zu entlasten und das Know-how so zu übertragen. Nach Gewöhnung an die neue Technik genossen jedoch sowohl die Aktivkohlefiltration als auch die Ozonung hohe Akzeptanz beim Betriebspersonal auf der KA Köln-Rodenkirchen. Hierzu trug die Tatsache bei, dass durch die vorgeschaltete Ozonung deutlich flexibler auf verschiedene Zufluß-Situationen reagiert werden konnte. Bei der GAK-Filtration als Einzelverfahren konnten Einbußen in der Eliminationsrate vor allem bei Regewetter verzeichnet werden. Die Vorschaltung der Ozonung glich diese negativen Effekte aus und vergleichmäßigte insgesamt die Spurenstoffelimination unabhängig von der jeweiligen Zufluß-Situation.

Die eingesetzte Aktivkohle auf Braunkohlebasis zeigte bis zum Schluß - am 1. März 2022 wurden 100.000 BV erreicht – ein mechanisch noch ausreichend stabiles Korn. Die Eigenschaft als Filtermaterial für den Aufstrom-Betrieb war bis zum Schluß uneingeschränkt gut. Zum Ende der Betriebszeit konnte bei 89.000 BV kein Austrag von Aktivkohle festgestellt.

Ergebnisse der Spurenstoffelimination

Die Untersuchungsergebnisse zeigten unter Einsatz des Kombinationsverfahrens Ozonung und nachgeschalteter Aktivkohlefiltration eine deutliche Verbesserung der Eliminationsrate gegenüber Spurenstoffen, verglichen mit den Einzelverfahren. Aufgrund der hohen Anzahl an durchgesetzten Bettvolumen in der Aktivkohle von ca. 86.000 BV war die Adsorptionskapazität der Aktivkohle nicht mehr ausreichend, um das festgesetzte Reinigungsziel von 80 % gegenüber sechs Leitsubstanzen (Carbamazepin, Diclofenac, Clarithromycin, Metoprolol, Sulfamethoxazol und 1 H-Benzotriazol) zwischen Zulauf Biologie und Ablauf 4. Reinigungsstufe zu erreichen. Nichtsdestoweniger zeigte die Aktivkohle sowohl für die Leitsubstanzen als auch für einzelne Stoffe trotz des hohen Alters überraschend gute Eliminationsraten. So wurden die sechs Leitsubstanzen im Mittel zu 40 % eliminiert. Die Elimination von Diclofenac in der Aktivkohle lag bei ca. 60 %. Insgesamt konnte beobachtet werden, dass die Adsorptionsrate zwischen 2018 und 2021 (zwischen 40.500 und 86.000 BV) nicht mehr so stark abnahm, wie zu Beginn der Untersuchungen in 2017 (zwischen 5.000 und 15.000 BV). Hier wird vermutet, dass der Filter eine gewisse biologische Aktivität aufweist, die zum Abbau der Spurenstoffe beiträgt. Außerdem konnte für den bekannterweise schlecht adsorbierbaren Stoff Sulfamethoxazol ab etwa 15.000 BV fast durchgängig eine Desorption beobachtet werden. Die Desorption kann das Resultat einer Adsorptionskonkurrenz sein: gut adsorbierbare Stoffe in der Wasserphase wie z.B. Diclofenac verdrängen die bereits adsorbierten, schlecht adsorbierbaren Stoffe wie Sulfamethoxazol, sodass auch aufgrund dessen die Eliminationsrate von gut adsorbierbaren Stoffen eine gewisse Stagnation aufweisen könnte.

Die Ergebnisse zeigten weiterhin, dass die Adsorption von Aktivkohle stark von der Zufluß-Situation abhängt. Bei Regenwetterzufluß wurde eine deutlich schlechtere Elimination festgestellt. So stieg die Elimination der o.g. Leitsubstanzen unter Ausschluß von Regenwetter von mittleren 40 % auf in etwa 46 % an. Hier zeigte die Vorschaltung der Ozonung einen positiven Effekt. Durch die Regelung der Anlage nach eta SAK₂₅₄ und die damit verbundene je nach Zulaufsituation bedarfsgerechte Ozondosierung, wurde die Spurenstoffelimination vergleichmäßigt. Damit wurde die schlechtere Adsorptionsrate der Aktivkohle bei Regenwetter zum Teil ausgeglichen. Insgesamt konnte mit der Ozonung als Einzelverfahren bei spezifischen Ozondosen von $> 0,47 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ das Eliminationsziel erreicht werden. Unter Nachschaltung der Aktivkohlefiltration konnte, trotz des sehr hohen Alters der GAK, die Dosis auf etwa $0,34 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ reduziert werden. Bei Betrachtung der GAK-Filtration als Einzelverfahren ergab sich, bezogen auf das Reinigungsziel einer 80 %igen Elimination der sechs Leitsubstanzen vom Zulauf der Biologie bis zum Ablauf der 4. Reinigungsstufe, ein Austauschintervall von etwa 14.000 BV. Die Bettvolumen beziehen sich jedoch auf einen Einzelfilter. Die Parallelschaltung von mehreren GAK-Filtern führt, je nach Eliminationsziel und Aktivkohletyp, zu einer Erhöhung des Austauschintervalls von 25 – 50% ((BAUR, et al., 2020); (MCARDELL, et al., 2020)). Unter Vorschaltung der Ozonung kann das Austauschintervall der Aktivkohle, je nach Ozondosis, maßgeblich beeinflusst werden. (MCARDELL, et al., 2020) beobachteten im Rahmen von Untersuchungen auf der KA Glarnerland, dass das Reinigungsziel, welches in der Schweiz gesetzlich gefordert ist, bei spezifischen Ozondosen von $0,2 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ und 50.000 BV in der nachgeschalteten Aktivkohlefiltration erreicht werden konnte. Die im Rahmen von RedOxA ermittelte minimale spezifische Ozondosis zur Erreichung des Eliminationszieles von $0,34 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ zeigt somit, dass das Austauschintervall der Aktivkohle deutlich verlängert werden kann (von 14.000 BV auf $> 86.000 \text{ BV}$).

Ein weiterer Vorteil der Kombination aus Ozon und Aktivkohle ist die Verringerung der Bildung von Transformations- und Oxidationsnebenprodukten. So ist die Bildung des kanzerogenen Bromats deutlich von der Ozondosis abhängig. Werden im Kombinationsverfahren nun also geringere Ozondosen eingesetzt als im Einzelverfahren kommt es erwartungsgemäß auch zu einer geringeren Bildung von Bromat. Da Bromat nicht an Aktivkohle adsorbiert ist eine Entfernung durch die nachgeschaltete BAK jedoch nicht möglich. (SAUTER, et al., 2021) konnten zudem zeigen, dass weitere Oxidationsnebenprodukte wie NDMA und Aldehyde, die in der Ozonung gebildet wurden, durch einen nachgeschalteten Aktivkohlefilter wieder eliminiert wurden. Da im Rahmen von RedOxA außer Bromat keine weiteren Oxidationsneben- oder Transformationsprodukte untersucht wurden, kann bezüglich ihrer potenziellen Bildung in der Ozonanlage oder Entfernung in der nachgeschalteten Aktivkohlefiltration keine Aussage getroffen werden.

Kosten bei Skalierung für das GWK Stammheim

In 2021 haben sich die Kosten für den Strombezug, Herstellung und Logistik von Aktivkohle turbulent entwickelt. Mit dem Kostenstand von 2020 stellt die Adsorption an Kornaktivkohle mit abwassergebührenrelevant $7,2 \text{ ct/m}^3$ das günstigere Verfahren dar, als eine Ozonung mit $7,8 \text{ ct/m}^3$ oder die Kombination aus beiden mit $8,2 \text{ ct/m}^3$. In der Sensitivätsbetrachtung für absehbare Kostensprünge kann jedes der Einzelverfahren sowie das Kombinationsverfahren die günstigste Lösung darstellen. Die Schwankung zwischen den betrachteten Szenarien ist deutlich größer, als die Spanne zwischen den Verfahren zum Kostenstand 2020.

Von daher empfiehlt sich das Kombinationsverfahren als das Verfahren, welches sich für die jeweilige Kostenlage betrieblich auf das Optimum einstellen kann.

7.2 Ausblick

Das Kombinationsverfahren aus Ozonung und nachgeschalteter Aktivkohlefiltration stellt gerade für große Kläranlagen (GK 5) ein interessantes Verfahren zur Spurenstoffelimination dar. Ein großer Vorteil der Kombination, ist die Betriebskostensparnis, welche aus geringeren benötigten spezifischen Ozondosen und gleichzeitig einer deutlichen Verlängerung des Austauschintervalls der Aktivkohle resultiert. Bei Änderung der Kosten für Strom und Aktivkohle kann das preisliche Optimum aus Ozondosis und Standzeit der Aktivkohle betrieblich nachgefahren werden.

Zudem kann durch die vorgeschaltete Ozonung und die bedarfsgerechte Ozondosierung flexibel auf verschiedene Zufluß-Situationen reagiert und so z.B. die schlechtere Adsorptionsrate der Aktivkohle bei Regenwetterzufluß ausgeglichen werden. Diese erhöhte Betriebssicherheit und Flexibilität führt außerdem dazu, dass im Falle zukünftiger Änderungen bezüglich der Anforderungen an die Reinigungsleistung von 4. Reinigungsstufen (z.B. Änderung der Leitsubstanzen), das Eliminationsziel durch einfache betriebliche Anpassungen (z.B. Erhöhung der Ozondosis) erreicht werden kann.

An dieser Stelle ist jedoch zu erwähnen, dass die fehlende gesetzliche Regelung und somit das fehlende Reinigungsziel sowohl die Planung als auch den Betrieb von 4. Reinigungsstufen erschwert.

Insgesamt ergeben sich aus dem Projekt RedOxA noch folgende Fragestellungen, die im Rahmen weiterer Untersuchungen und im Prozeß der gesetzlichen Regelung berücksichtigt werden sollten:

Festlegung eines Reinigungszieles

Es sollte eine allgemein gültige Festlegung für Reinigungsziel, Leitsubstanzen und Zufluß-Situation erfolgen, auf welche sich das Eliminationsziel bezieht (RW / TW). Bei Bezug des Reinigungszieles auf den Zulauf der Biologie und den Ablauf der 4. Reinigungsstufe ist zu beachten, dass die Eliminationsrate in der biologischen Stufe starken Schwankungen unterliegt. Bezogen auf die sechs Leitsubstanzen schwankt die Eliminationsrate in der Kläranlage Köln Rodenkirchen zwischen $< -100\%$ und 80% . Wenn das geforderte Reinigungsziel nur bei einer bestimmten Zufluß-Situation nachgewiesen werden muss (z.B. nur bei Trockenwetter), muss klar definiert werden, nach welchen Kriterien Regenwetter und Trockenwetter unterschieden werden. Hierbei haben die Untersuchungen auf der KA Köln Rodenkirchen gezeigt, dass die der KA zufließende Wassermenge nicht optimal geeignet ist, um einen Regenwetter- von einem Trockenwetterzufluß abzugrenzen. Aufgrund der Durchmischung des Abwassers im Rahmen des Klärprozesses und der hydraulischen Aufenthaltszeit in der Kläranlage, kann es passieren, dass ein Regenwetterereignis, welches anhand der Durchflußmessung im Zulauf zur Kläranlage detektiert wird, erst viele Stunden später im Ablauf der KA bzw. Zulauf zur 4. Reinigungsstufe zu verzeichnen ist. Somit kann es unter Umständen passieren, dass das Eliminationsziel nicht erreicht wird, weil der Ablauf der 4. Stufe noch im Trockenwetterfall beprobt wird, aber bei zeitgleicher Beprobung des Zulaufs zur Biologie bereits schon ein Regenwetterzufluß mit verdünnten Konzentrationen vorliegt. Eine Verlängerung des Probenahmezeitraumes auf z.B. 72 h-Mischproben vergleichmäßig zwar diesen Effekt, jedoch ist hierbei zu beachten, dass das Abwasser vor allem im Zulauf zur biologischen Stufe noch stark biologisch aktiv ist. Bei so langen Probenahmezeiten kann es deshalb zum biologischen Abbau von Spurenstoffen in der Probe kommen, was die Eliminationsergebnisse ebenfalls verfälschen könnte. Entsprechende Untersuchungen wurden im Rahmen des Projektes RedOxA jedoch nicht durchgeführt. Daher kann auf Grundlage der in diesem Bericht aufgeführten, Untersuchungsergebnisse keine abschließende Empfehlung zur Probenahmeart getroffen werden. Eine Möglichkeit wäre jedoch, 24 h-Mischproben bei „stabilem Trockenwetter“, sowohl im Zulauf zur Biologie als auch im Zulauf zur 4. Reinigungsstufe zu nehmen. Eine Abgrenzung von stabilem Trockenwetter könnte anhand der Leitfähigkeit anlagen-spezifisch erfolgen (z.B. für KA Rodenkirchen: LF im Zulauf Biologie und Zulauf 4. Stufe liegt für die Probenahmezeit von 24h dauerhaft bei $> 130\text{ mS/m}$)

Überwachung der Spurenstoffelimination im Ablauf der GAK-Filtration:

Derzeit erfolgt die Überwachung der Spurenstoffeliminationsrate in GAK-Filtern anhand der Analytik von Einzelstoffen. Hierbei ist jedoch problematisch, dass die Adsorptionsrate von Aktivkohle, auch bei Vergleichmäßigung durch eine vorgeschaltete Ozonung, stark von der Zufluß-Situation abhängt (schlechtere Adsorption bei verdünnten Konzentrationen (Regenwetter)). Bei einer beispielhaften Probenahmeanzahl von sechs Proben pro Jahr (Arbeitspapieres zur Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg (UM BW, 2018)) kann es demnach vorkommen, dass das Reinigungsziel vereinzelt nicht erreicht wird. Hier stellt sich die Frage, wie zukünftig mit solchen Eliminationsraten umgegangen werden soll, um einen unnötig frühzeitigen Austausch der Aktivkohle zu vermeiden. Eine klare Festlegung der Zufluß-Situation, bei der das Reinigungsziel eingehalten werden soll, und die zugehörige Definition zwischen RW und TW (s.o.) würde dieser Problematik zum Teil Abhilfe leisten. Wünschenswerter wäre es jedoch, ähnlich wie bei der Ozonung oder bei dem PAK-Verfahren, den online-SAK₂₅₄ als Betriebsüberwachungsparameter einsetzen zu können. Derzeit liegen hierzu jedoch noch nicht genügen Erkenntnisse vor, sodass die online Überwachung des Ablaufs von GAK-Filtern zukünftig untersucht werden sollte. Die Echtzeitüberwachung hätte den Vorteil, ein optimales und bedarfsgerechtes Filtermanagement für verschiedene Zufluß-Situationen entwickeln zu können (s. auch nächsten Punkt „Ermittlung eines optimalen Filtermanagements“).

Ermittlung eines optimalen Filtermanagements:

Bisherige Forschungsprojekte betrachteten GAK-Filter als Einzelfilter. Es liegen einige Modellierungen vor, wie sich eine Parallelschaltung von mehreren GAK-Filtern auf die Ausnutzung von Aktivkohle auswirkt ((BENSTÖM, 2017); (BAUR, et al., 2020); (MCARDELL, et al., 2020)). Die Validierung der Modellierungen für einen Realbetrieb von mehreren parallelgeschalteten Aktivkohlefiltern liegt jedoch noch nicht vor, da sich die meisten GAK-Anlagen derzeit noch in Planung oder im Bau befinden. Im späteren Betrieb sollte das Ziel eines optimalen Filtermanagements zur besseren Ausnutzung der Aktivkohle verfolgt werden. Hierbei sollten verschiedene Zuflüsse wie Regenwetter oder tagesbedingte Schwankungen mitberücksichtigt werden und bei Bedarf einzelne Aktivkohlefilter je nach Zufluß-Situation z.B. zu- oder abgeschaltet werden können. Auch hier empfiehlt es sich, zur Unterstützung des Betriebspersonals auf Kläranlagen, in eine Betriebsbegleitung zur Ermittlung eines optimalen Filtermanagements durch externe Experten/Expertinnen zu investieren. Zudem sollte die Entwicklung einer automatischen Methode für den Austausch der Kohle entwickelt werden, die bereits bei der Planung von GAK-Anlagen mitberücksichtigt werden sollte. Vor allem für Kläranlagen mit vielen Filterzellen (wie z.B. das GWK Stammheim mit 48 Filterzellen) ist ein störungsfreier Austausch der Aktivkohle essentiell für den Betrieb und die Akzeptanz der 4. Reinigungsstufe. Auch hier besteht noch Untersuchungsbedarf.

Weitere Untersuchungen an der Ozonung

Die Ermittlung der optimalen Kombination für die Verschaltung der drei Begasungskompartiment kann ohne Spurenstoffanalytik durchgeführt werden. Sie ist als StEB-interne Untersuchung vorgesehen und wurde daher bislang zurückgestellt.

Ebenso ist zur Skalierung des Ozonungsreaktors von Rodenkirchen auf Stammheim eine StEB-interne Untersuchung vorgesehen, wie sich die Ausweitung der Tiefe der Ozonungskammer auf die bislang hohe Eintragungseffizienz für Ozon auswirkt.

Wirtschaftliche Faktoren

Die Wertung für Umweltschadenskosten durch zusätzliche **CO₂-Äquivalente** einer Spurenstoffbehandlung übersteigt den Rahmen von RedOxA als Machbarkeitsstudie. Sie soll im Weiteren durchgeführt werden. Durch die im Koalitionsvertrag der Bundesregierung angekündigte Novelle des Abwasserabgabengesetzes wird eine Wertung der Umweltschadenskosten von Spurenstoffen über die **Abwasserabgabe** für diese Legislaturperiode erwartet. In den Kosten für die Behandlung der Spurenstoffe ist die revidierte Abwasserabgabe dann gegenzurechnen.

8 VERZEICHNISSE

8.1 Verzeichnis der Bilder

Bild 1:	Projekthistorie der Kölner Forschungsvorhaben	8
Bild 2:	Luftbildaufnahme des Großklärwerks (GWK) Köln-Stammheim	10
Bild 3:	Luftbildaufnahme des Klärwerks Köln-Rodenkirchen	11
Bild 4:	Aufbau einer Ozonung zur weitergehenden Abwasserbehandlung (ABEGGLEN, et al., 2012)	18
Bild 5:	Pilotanlage im Klärwerk Köln-Rodenkirchen (links: Seitenansicht, rechts: schräge Draufsicht)	23
Bild 6:	Verfahrensschema der Pilotanlage im Klärwerk Köln-Rodenkirchen VOR dem Umbau	23
Bild 7:	Verfahrensschema der Pilotanlage im Klärwerk Köln-Rodenkirchen NACH dem Umbau	24
Bild 8:	Wirbelbetteffekt im GAK-Filter durch Mitriss von Luftlinsen	26
Bild 9:	Abwasser-Geysir aus Entlüftungsleitung	27
Bild 10:	Messtopf für Online-Sonden	27
Bild 11:	Schema IC (und Nachsäulenderivatisierung); Darstellung verändert nach (DIN EN ISO 11206, 2013), (EITH, et al., 2007)	32
Bild 12:	Versuchsphasen der großtechnischen BAK-Anlage auf der KA Rodenkirchen	38
Bild 13:	Verfahrensschema der großtechnischen Anlage auf der KA Rodenkirchen mit Angabe der Probenahmestellen	39
Bild 14:	Durchgesetzte Bettvolumen des GAK-Filters (2017 bis 2021)	42
Bild 15:	Berechnung der Spurenstoffelimination (Beispielrechnung)	45
Bild 16:	Leseschlüssel für Box-Whisker-Diagramme	46
Bild 17:	Standardparameter im Zulauf der Kläranlage im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021)	47
Bild 18:	Spurenstoffkonzentration im Zulauf der Kläranlage im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021)	48
Bild 19:	Spurenstoffkonzentration im Zulauf der Kläranlage (nur in RedOxA (2021) gemessen)	48
Bild 20:	Standardparameter im Zulauf der Versuchsanlage im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021)	49
Bild 21:	Spurenstoffkonzentration im Zulauf der Versuchsanlage im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021)	49
Bild 22:	Spurenstoffkonzentration im Zulauf der Versuchsanlage (nur in RedOxA (2021) gemessen)	50
Bild 23:	Standardparameter im Zulauf der Versuchsanlage unterteilt in RW und TW, im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021)	51
Bild 24:	Spurenstoffkonzentration im Zulauf der Versuchsanlage unterteilt in RW und TW, im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021)	52
Bild 25:	SAK _{254,korr} -Messung im Zu- und Ablauf der Ozonanlage, eta SAK ₂₅₄ , Produktgasfracht und Leifähigkeit für den Zeitraum vom 10.08.2021 bis 16.08.2021	55
Bild 26:	Eintragseffizienz über Produktgasfracht für den gesamten Untersuchungszeitraum	56
Bild 27:	Häufigkeitsverteilung Eintragseffizienz für den gesamten Untersuchungszeitraum	56
Bild 28:	Eintragseffizienz über Ozondosis für den gesamten Untersuchungszeitraum	56
Bild 29:	Ozon-Eintragseffizienz über Ozondosis / Ozoneintrag für den Zeitraum 08.09.21 bis 11.09.21	56
Bild 30:	Mittlere Elimination ausgewählter Standardparameter in der Ozonung (Fehlerbalken geben Min- und Max-Wert an)	57

Bild 31:	links: Nitritkonzentration im Zu- und Ablauf der Ozonung (n=22); rechts: Nitritkonzentration im Zu- und Ablauf der Ozonung mit Darstellung der spezifischen Ozonkonzentration und Anteil der Nitritoxidation an der spezifischen Ozondosis	58
Bild 32:	LC-OCD-Chromatogramm im Zu- und Ablauf der Ozonung (Probenahmetag 16.08.2021)	60
Bild 33:	SAK ₂₅₄ -Chromatogramm im Zu- und Ablauf der Ozonung (Probenahmetag 16.08.2021)	60
Bild 34:	Bromidkonzentration im Zulauf und Bromatkonzentration im Ablauf der Ozonanlage im Vergleich AdOx (2018) und RedOxA (2021)	61
Bild 35:	Bromidkonzentration im Zu- und Ablauf und Bromatkonzentration im Ablauf der Ozonung mit Darstellung der Wassermenge und spezifischen Ozondosis	62
Bild 36:	Bromatausbeute über spezifische Ozondosis aus verschiedenen Studien mit Erwartungsbereich (* Bromidkonzentrationen siehe Anhang 9.5; nicht gefüllte Werte liegen unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze; nach (MARKUS, 2021))	63
Bild 37:	Bromatkonzentration (links) und Bromatausbeute (rechts) über spez. nitritkorrigierte Ozondosis zusammengefasst für die KA Köln-Rodenkirchen (nicht gefüllte Punkte liegen unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze)	64
Bild 38:	Elimination von Standardparametern und Spurenstoffen in Abhängigkeit der spezifische Ozondosis und Regelung nach etaSAK _{254,korr} (gestreifte Balken = mindestens ein Wert im Ablauf < BG; * mindestens ein Wert im Zulauf < BG)	65
Bild 39:	Spurenstoffelimination in Abhängigkeit der spezifische Ozondosis und Regelung nach etaSAK _{254,korr} (gestreifte Balken = mindestens ein Wert im Ablauf < BG; * mindestens ein Wert im Zulauf < BG)	66
Bild 40:	Elimination ausgewählter Spurenstoffe in Abhängigkeit der spezifischen, nitritkorrigierten Ozondosis (D _{DOC,korr}), rote Kreuze kennzeichnen Eliminationen bis unter die BG, negative Eliminationen werden im Anhang gezeigt. Ergänzend werden in Anhang 9.5 weitere Spurenstoffe dargestellt	67
Bild 41:	Mittlere Elimination der Spurenstoffe in Abhängigkeit der spezifischen nitritkorrigierten Ozondosis (D _{DOC,korr}) ohne Nachbehandlung	68
Bild 42:	Elimination von CSB _{filtr} in Abhängigkeit der BV und der Leitfähigkeit im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV)	69
Bild 43:	Elimination von DOC in Abhängigkeit der BV und der Leitfähigkeit im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV)	69
Bild 44:	Elimination von SAK ₂₅₄ in Abhängigkeit der BV und der Leitfähigkeit im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV)	70
Bild 45:	Elimination von Diclofenac in Abhängigkeit der BV und der Leitfähigkeit im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV)	71
Bild 46:	Elimination von 1H-Benzotriazol in Abhängigkeit der BV und der Leitfähigkeit im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV)	71
Bild 47:	Elimination von Sulfamethoxazol in Abhängigkeit der BV im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV)	72
Bild 48:	Elimination der Leitsubstanzen nach KomS NRW in Abhängigkeit der BV und der Leitfähigkeit im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV)	72
Bild 49:	Elimination von Standardparametern und Spurenstoffen im GAK-Filter (Status Quo) und im BAK-Filter (PL + BAK)	75
Bild 50:	LC-OCD-Chromatogramm im Zulauf und Ablauf BAK (Probenahmetag 16.08.2021)	76
Bild 51:	SAK ₂₅₄ -Chromatogramm im Zulauf und Ablauf BAK (Probenahmetag 16.08.2021)	76

Bild 52:	Konzentration der unterschiedlichen DOC-Fraktionen im Zulauf der BAK (PN-F) und Ablauf der BAK (Betriebsein-stellungen nur Prozessluft), n=3	76
Bild 53:	Elimination ausgewählter Standardparameter im GAK-Filter bei unterschiedlichen Zuflüssen (Ablauf NK = Status Quo, mit Prozessluftbegasung und mit vorozoniertem Abwasser), Zulaufkonzentrationen in Balken in [mg/l]	77
Bild 54:	Elimination ausgewählter Standardparameter durch Ozonung (Einzelverfahren) und BAK (Kombination Ozonung und GAK).....	78
Bild 55:	Elimination von SAK _{254,korr} in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis.....	79
Bild 56:	Elimination von SAK _{254,korr} in der BAK in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis.....	79
Bild 57:	Elimination von CSB _{filtr} in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis.....	80
Bild 58:	Elimination von CSB _{filtr} in der BAK in Abhängigkeit der Ozondosis	80
Bild 59:	Elimination von DOC in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis.....	80
Bild 60:	Elimination von DOC in der BAK in Abhängigkeit der Ozondosis	80
Bild 61:	LC-OCD-Chromatogramm im Zulauf Ozonung und Ablauf BAK	81
Bild 62:	SAK ₂₅₄ -Chromatogramm im Zulauf Ozonung und Ablauf BAK	81
Bild 63:	Konzentration der unterschiedlichen DOC-Fraktionen im Zulauf und Ablauf der Ozonung sowie Ablauf der BAK (Absolutwerte, n=6, Fehlerbalken zeigen Min- und Max-Wert).....	82
Bild 64:	Spurenstoffelimination nur in der GAK mit mittlerer Zulaufkonzentration (Valsartan Status Quo: n=2).....	84
Bild 65:	Spurenstoffelimination in der Ozonung und in der BAK bei unterschiedlichen Ozoneinstellungen.....	86
Bild 66:	Elimination von Diclofenac in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis.....	87
Bild 67:	Elimination von Diclofenac in der BAK in Abhängigkeit der Ozondosis.....	87
Bild 68:	Elimination von Sulfamethoxazol in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis.....	88
Bild 69:	Elimination von Sulfamethoxazol in der BAK in Abhängigkeit der Ozondosis	88
Bild 70:	Elimination von 1H-Benzotriazol in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis.....	88
Bild 71:	Elimination von 1H-Benzotriazol in der BAK in Abhängigkeit der Ozondosis.....	88
Bild 72:	Mittlere Elimination der sechs Leitsubstanzen nach KomS NRW in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis	89
Bild 73:	Mittlere Elimination der sechs Leitsubstanzen nach KomS NRW in der BAK in Abhängigkeit der Ozondosis.....	89
Bild 74:	Sieb mit Aktivkohle vor Einbau der Entlüftungsleitung	90
Bild 75:	Sieb ohne Aktivkohle nach Einbau der Entlüftungsleitung.....	90
Bild 76:	Elimination des SAK _{254,korr} in der Ozonanlage, dem BAK/GAK-Filter.....	91
Bild 77:	Elimination des CSB _{filtriert} in der Ozonanlage, dem BAK/GAK-Filter	92
Bild 78:	Elimination von Diclofenac in der Ozonanlage, dem BAK/GAK-Filter.....	93
Bild 79:	Elimination von Sulfamethoxazol in der Ozonanlage, dem BAK/GAK-Filter.....	93
Bild 80:	Elimination von 1H-Benzotriazol in der Ozonanlage, dem BAK/GAK-Filter.....	94
Bild 81:	Mittlere Elimination der Leitsubstanzen nach KomS NRW in der Ozonanlage, dem BAK/GAK-Filter.....	94

Bild 82:	Zusammenfassende Darstellung der unterschiedlichen DOC-Fractionen für den gesamten Untersuchungszeitraum und unterschiedliche Betriebseinstellungen (Absolutwerte)	95
Bild 83:	Vergleich der mittleren Spurenstoffelimination durch die Ozonung (0,06 – 0,66 mgO ₃ /mgDOC), die Aktivkohleadsorption (4.800 – 40.500 BV) und die Kombination BAK (0,15 – 0,6 mgO ₃ /mgDOC und 74.000 – 86.000 BV; Einfärbung der Datenpunkte).....	97
Bild 84:	Rahmendaten zum Stufenversuch (Ist-Ozoneintrag, Soll-Ozoneintrag, Ist-Dosis, Wassermenge im Ablauf, Leitfähigkeit).....	99
Bild 85:	Bromid- und Nitritkonzentration im Zulauf und Bromatkonzentration im Ablauf der Ozonung (Stufenversuch).....	100
Bild 86:	Spurenstoffkonzentration im Zulauf zur Ozonung (Stufenversuchs)	100
Bild 87:	Spurenstoffelimination in Abhängigkeit der Ozondosis.....	101
Bild 88:	Mittlere Elimination der sechs Leitsubstanzen nach KomS.NRW in Abhängigkeit verschiedener Bezugsgrößen.....	102
Bild 89:	Spurenstoffelimination in Abhängigkeit des etaSAK _{254,korr} (berechnet aus den Laborwerten des SAK ₂₅₄).....	103
Bild 90:	Vergleich der Spurenstoffelimination in der Kläranlage bei RW, TW und Gesamtzufluss („Alle“=RW+TW; davon n _{AdOx} =35; n _{RedOxA} =10)	104
Bild 91:	Mittlere Elimination der Leitsubstanzen nach KomS NRW in der GAK	105
Bild 92:	Mittlere Elimination der Leitsubstanzen nach KomS NRW in der Ozonung im Vergleich mit Blähton und Aktivkohle als Nachbehandlung.....	106
Bild 93:	Spezifische Kosten einer 4. Reinigungsstufe im GWK Köln-Stammheim	112
Bild 94:	Szenarien für Betriebskostenentwicklung einer 4. Reinigungsstufe im GWK Köln-Stammheim	114
Bild 95:	Sensitivitätsbetrachtung der Betriebskosten.....	115
Bild 96:	Standardparameter im Zulauf der Kläranlage im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021), Alle Probenahmen	133
Bild 97:	Standardparameter im Zulauf der Versuchsanlage im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021), Alle Probenahmen.....	137
Bild 98:	Standardparameter im Zulauf zur Versuchsanlage bei TW im Vergleich AdOx (2018) und RedOxA (2021).....	139
Bild 99:	Spurenstoffe im Zulauf zur Versuchsanlage bei TW im Vergleich AdOx (2018) und RedOxA (2021)	139
Bild 100:	Standardparameter im Zulauf zur Versuchsanlage bei RW im Vergleich AdOx (2018) und RedOxA (2021).....	140
Bild 101:	Spurenstoffe im Zulauf zur Versuchsanlage bei RW im Vergleich AdOx (2018) und RedOxA (2021)	140
Bild 102:	Berechnungsschema für verschiedene Rahmengrößen der Ozonanlage (Nach (PINNEKAMP, et al., 2015)).....	140
Bild 103:	Vergleich von SAK _{254,korr} – online und Labor	142
Bild 104:	Vergleich von etaSAK _{254,korr} – online und Labor	142
Bild 105:	Vergleich Ist- und Sollwert etaSAK _{254,korr} (online und Labor), rote Werte sind Mindestdosierung	142
Bild 106:	Vergleich Spurenstoffelimination (Mittelwert der Leitsubstanzen nach KomS NRW) mit der spezifischen Ozondosis und etaSAK _{254,korr} (online und Labor).....	143
Bild 107:	Vergleich von etaSAK _{254,korr} (online und Labor) mit der Ozondosis (mgO ₃ /l)	144
Bild 108:	Vergleich von etaSAK _{254,korr} (online und Labor) mit der spezifischen Ozondosis (mgO ₃ /mgDOC).....	144

Bild 109: Abweichung der SAK254-Online-Messung von den Laborwerten a) PN-F, b) PN-D, c) etaSAK und d) prozentuale Abweichungen PN-F, PN-D und etaSAK.....	146
Bild 110: Zusammenfassung der prozentualen Abweichungen.....	146
Bild 111: Abweichung der SAK254-Online-Messung von den Laborwerten a) PN-F, b) PN-D, c) etaSAK und d) prozentuale Abweichungen PN-F, PN-D und etaSAK.....	148
Bild 112: Zusammenfassung der prozentualen Abweichungen.....	148
Bild 113: Elimination ausgewählter Spurenstoffe in Abhängigkeit der spezifischen, nitritkorrigierten Ozondosis ($D_{DOC,korr}$), rote Kreuze kennzeichnen Eliminationen bis unter die BG.....	151
Bild 114: Elimination ausgewählter Spurenstoffe in Abhängigkeit der spezifischen, nitritkorrigierten Ozondosis ($D_{DOC,korr}$), rote Kreuze kennzeichnen Eliminationen bis unter die BG.....	152
Bild 115: Elimination von P_{ges} in Abhängigkeit der BV im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV).....	154
Bild 116: Elimination von TN_b in Abhängigkeit der BV im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV).....	154
Bild 117: Elimination von Trübung in Abhängigkeit der BV im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV).....	155
Bild 118: Elimination von Carbamazepin in Abhängigkeit der BV im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV).....	155
Bild 119: Elimination von Clarithromycin in Abhängigkeit der BV im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV).....	155
Bild 120: Elimination von Ibuprofen in Abhängigkeit der BV im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV).....	156
Bild 121: Elimination von 4- und 5-Methylbenzotriazol in Abhängigkeit der BV im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV).....	156
Bild 122: Elimination von Metoprolol in Abhängigkeit der BV im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV).....	156
Bild 123: Elimination von TN_b in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis.....	158
Bild 124: Elimination von TN_b in der BAK in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis.....	158
Bild 125: Elimination von Redox Potential in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis.....	158
Bild 126: Elimination von Redox Potential in der BAK in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis.....	158
Bild 127: Elimination von Carbamazepin in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis.....	159
Bild 128: Elimination von Carbamazepin in der BAK in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis.....	159
Bild 129: Elimination von Clarithromycin in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis.....	159
Bild 130: Elimination von Clarithromycin in der BAK in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis.....	159
Bild 131: Elimination von Ibuprofen in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis.....	160
Bild 132: Elimination von Ibuprofen in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis.....	160
Bild 133: Elimination von Ciprofloxacin in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis.....	160
Bild 134: Elimination von Ciprofloxacin in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis.....	160

Bild 135: Elimination von Candesartan in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis..... 161

Bild 136: Elimination von Candesartan in der BAK in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis..... 161

Bild 137: Elimination von Losartan in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis..... 161

Bild 138: Elimination von Losartan in der BAK in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis..... 161

Bild 139: Elimination von Valsartan in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis..... 162

Bild 140: Elimination von Valsartan in der BAK in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis 162

Bild 141: Elimination von 4- und 5-Methylbenzotriazol in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis 162

Bild 142: Elimination von 4- und 5-Methylbenzotriazol in der BAK in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis..... 162

Bild 143: Elimination von N-Guanylarnstoff in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis..... 163

Bild 144: Elimination von N-Guanylarnstoff in der BAK in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis..... 163

Bild 145: Mittlere Elimination der sechs Leitsubstanzen nach KomS NRW in der BAK in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis 163

Bild 146: Elimination verschiedener Standardparameter in der Ozonanlage, dem BAK/GAK-Filter 165

Bild 147: Elimination verschiedener Spurenstoffe in der Ozonanlage, dem BAK/GAK-Filter..... 166

Bild 148: Mittlere Spurenstoffelimination in der Ozonanlage, dem BAK/GAK-Filter..... 167

8.2 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1:	Eliminationsrate kommunaler Kläranlagen ohne gezielte Spurenstoffelimination für beispielhafte Spurenstoffe (ABEGGLEN, et al., 2012)	13
Tabelle 2:	Empfohlene Auswahl an Leitsubstanzen.....	15
Tabelle 3:	Dimensionierungsempfehlungen für GAK-Filter (pro Zelle) nach (FUNDNEIDER, 2020), (KOM-M NRW, 2015), (BÖHLER, et al., 2020) und (DWA-Themenband, 2019).....	17
Tabelle 4:	Eliminationsrate gegenüber von Spurenstoffen – Einzelverfahren und Kombination*	20
Tabelle 5:	Gegenüberstellung von BAK-Anlagen zur weitergehenden Abwasserreinigung (Auswahl)*	21
Tabelle 6:	Übersicht der Probenahme und Analytik.....	28
Tabelle 7:	Analytische Methoden zur Bestimmung von Standardparametern.....	30
Tabelle 8:	HPLC Gradient für die Analytik der Pharmaka und Benzotriazole	34
Tabelle 9:	Analysierte Pharmaka und Benzotriazole mit ihren Quantifizierungsmassen und internen Standards (LC-HRMS).....	34
Tabelle 10:	Analysierte Pharmaka mit ihren Quantifizierungsmassen und internen Standards (LC-MS/MS)	34
Tabelle 11:	Einstellungen für das Temperaturprogramm nach Methode B; Flussrate: 200 mL/min	36
Tabelle 12:	Wertung der Stoffrelevanz unter Berücksichtigung der Empfehlung nach (KomS NRW, 2016).....	36
Tabelle 13:	Übersicht der ausgewählten Leitsubstanzen.....	37
Tabelle 14:	Identifizierte Versuchsphasen der großtechnischen Ozonanlage, Mittelwerte und Standardabweichungen berechnen sich aus 15 min Onlinemesswerten.....	40
Tabelle 15:	Charakteristika der Probenahmetage mit Angabe der jeweils analysierten Parameter	41
Tabelle 16:	Ablauf der automatischen Spülung des GAK-Filters und Matrix der Wasserspülung	43
Tabelle 17:	Übersicht der Ozoneinstellung und Probenahmezeiträume des Stufenversuchs.....	44
Tabelle 18:	Sollwerteneinstellung, Rahmenbedingung sowie Ist-Werte der Ozonanlage an den Probenahmetagen.....	54
Tabelle 19:	Elimination verschiedener Parameter im Aktivkohlefilter im GAK-Betrieb und im BAK-Betrieb mit Prozessluft	74
Tabelle 20:	Ergebnisse der Untersuchungen zur östrogenen Aktivität.....	82
Tabelle 21:	Vergleichende Bewertung der Ergebnisse „AdOx Köln“ und „RedOxA“	96
Tabelle 22:	Spurenstoffelimination in der Ozonanlage und der BAK (O3+BAK) mit Standardabweichung, (n=22, n _{NN-Guanylharnstoff} = 5)	98
Tabelle 23:	Einschätzung seitens des Betriebspersonals.....	108
Tabelle 24:	Qualitativer Vergleich der Verfahrensvarianten	111
Tabelle 25:	Grobe Schätzung der Investitionskosten einer 4. Reinigungsstufe im GWK Stammheim	112
Tabelle 26:	Jahreskostenvergleich für 4. Reinigungsstufe im GWK Stammheim (Kostenfaktoren 2020)	113
Tabelle 27:	Standardparameter und Spurenstoffe im Zulauf zur Kläranlage im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021).....	132
Tabelle 28:	Standardparameter und Spurenstoffe im Zulauf zur Kläranlage im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021) (nur Trockenwetter)	134
Tabelle 29:	Standardparameter und Spurenstoffe im Zulauf zur Kläranlage im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021) (nur Regenwetter).....	135
Tabelle 30:	Standardparameter und Spurenstoffe im Zulauf zur Versuchsanlage im Vergleich AdOx (2018) und RedOxA (2021)	136

Tabelle 31:	Standardparameter und Spurenstoffe im Zulauf zur Versuchsanlage im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021) (nur Trockenwetter)	138
Tabelle 32:	Standardparameter und Spurenstoffe im Zulauf zur Versuchsanlage im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021) (nur Trockenwetter)	139
Tabelle 33:	Berechnung $D_{DOC,corr}$ für die Probenahmetage und Berechnung des Anteils der Ozondosis der für die Nitritoxidation aufgewendet wird	141
Tabelle 34:	Vergleich zwischen SAK-Online und SAK-Labormessungen (Regenwettertage sind blau hervorgehoben).....	144
Tabelle 35:	Vergleich zwischen SAK-Online und SAK-Labormessungen	147
Tabelle 36:	Zugehörige Bromidkonzentrationen zur Ermittlung der molaren Bromatausbeute	148
Tabelle 37:	Spurenstoffelimination in Abhängigkeit der spezifische Ozondosis und Regelung nach $\eta_{SAK_{254,corr}}$	149
Tabelle 38:	Negative Eliminationen in der Ozonanlage	153
Tabelle 39:	Elimination verschiedener Parameter im Aktivkohlefilter im GAK-Betrieb (n=3).....	153
Tabelle 40:	Elimination im Kombinationsverfahren	156
Tabelle 41:	Negative Eliminationen in der Ozonanlage	163
Tabelle 42:	Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse des Aktivkohlesaustrags.....	164
Tabelle 43:	Betriebsdaten für die Filtration	168
Tabelle 44:	Betriebsdaten für beispielhafte Betriebsphasen der Ozonung, Teil 1	169
Tabelle 45:	Betriebsdaten für beispielhafte Betriebsphasen der Ozonung, Teil 2.....	170

8.3 Verzeichnis der Abkürzungen

Abkürzung	Erläuterung	Einheit
AFS	Abfiltrierbare Stoffe (entspricht TSS = engl.: total suspended solids)	[mg/l]
AKW	Außenklärwerk	
ATE	Atenolol (Betablocker)	[ng/l]
Bd,aM	Tagesfracht im Jahresmittel	[kg/d]
BG	Bestimmungsgrenze	[ng/l] oder [mg/l]
BAK	Biologisch aktivierte Aktivkohle	
BIOFOR	engl.: BIOlogical-Fixed-Oxygen-Reactor	
BSB ₅	Biochemischer Sauerstoffbedarf über 5 Tage	[mg/l]
CTM	Clarithromycin (Antibiotikum)	[ng/l]
1H-BTZ	1H-Benzotriazol (Korrosionsschutzmittel)	[ng/l]
Methyl-BTZ	Methyl-Benzotriazol (Korrosionsschutzmittel)	[ng/l]
Bio NB	Biologische Nachbehandlung	
BV	(engl. Bed volumes) = durchgesetzte Bettvolumina	[m ³ Abwasser / m ³ GAK]
C	Konzentration	
CBZ	Carbamazepin (Antiepileptikum)	[ng/l]
CFD	Computational Fluid Dynamics	
CSB _{filtr}	Chemischer Sauerstoffbedarf der filtrierten Probe	[mg/l]
CSB _{gesamt}	Chemischer Sauerstoffbedarf der homogenisierten Probe	[mg/l]
CSB _{sed}	Chemischer Sauerstoffbedarf der abgesetzten Probe	[mg/l]
DCF	Diclofenac (Nichtopioid- Analgetikum / Nichtsteroidales Antirheumatikum)	[ng/l]
DEV	Deutsche Einheitsverfahren	
DOC	(engl.: dissolved organic carbon); Gelöster organischer Kohlenstoff	[mg/l]
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.	
E2-ac	Estradiol-Acetat	[ng/l]
EAWAG	Wasserforschungsinstitut des ETH-Bereichs, Dübendorf, Schweiz	
EBCT	(engl.: Empty Bed Contact Time) = Leerrohrkontaktzeit	[min]
ELWAS	<u>E</u> lektronisches <u>W</u> asserwirtschaftliches <u>V</u> erbund <u>S</u> ystem für die Wasserwirtschaftsverwaltung in NRW (Fachinformationssystem)	

Abkürzung	Erläuterung	Einheit
G _x	Verdünnungsstufe (G-Wert), bei der ein Effektlevel das erste Mal unterschritten wurde	-
GAK	Granulierte Aktivkohle	[mg/l]
GKW	Großklärwerk	
GT	Großtechnische Versuchsanlage	
HPLC-MS ⁿ	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie gekoppelt mit der Massenspektrometrie	
Hydro-Ing.	Hydroingenieure Planungsgesellschaft für Siedlungswasserwirtschaft	
IBU	Ibuprofen (Antirheumatikum)	[ng/l]
ISA	Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen	
ISV	Index Schlammvolumen	[ml/g]
JD	Jahresdurchschnittswert	
K	Freundlich-Koeffizient	
KA	Kläranlage	
KomS NRW	Kompetenzzentrum Spurenstoffe Nordrhein-Westfalen	
KRO	Außenklärwerk Köln Rodenkirchen	
KW	Kalenderwoche	
k. A.	keine Angabe	
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz	
LC-MS	(engl.: liquid chromatography-mass spectrometry); Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie	
LF	Elektrische Leitfähigkeit	[mS/cm; mS/m, S/m]
Mesh	Amerikanisches Maß zur Angabe der Körnung granulierter Aktivkohle	
MET	Metoprolol (Betablocker)	[ng/l]
MW	Mittelwert	
24h-MP	Mischprobe entnommen über 24 Stunden	
NO ₂ -N	Nitrit-Stickstoff	
MKULNV	Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen	
MS	Massenspektrometrie	
MULNV	Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz	
N	Freundlich-Exponent	
NPX	Naproxen (Antirheumatikum)	[ng/l]
NTU	(engl.: nephelometric turbidity unit); Einheit der Trübung	[NTU]

Abkürzung	Erläuterung	Einheit
n. a.	nicht auswertbar	
n. n.	nicht benannt	
n. v.	nicht verfügbar	
N4-SMX	N4-Acetylsulfamethoxazol (Hauptmetabolit von Sulfamethoxazol)	[ng/l]
OH•	Hydroxylradikal	
O ₃	Ozon / Ozonanlage	
OW	Orientierungswert (ökotoxikologisch abgeleiteter Konzentrationswert)	
PAK	Pulverisierte Aktivkohle	[mg/l]
P _{ges}	Gesamter Phosphor	[mg/l]
PLS	Prozessleitsystem	
PN	Probenahme	
PRTR	Pollutant Release and Transfer Register	
PW	Präventivwert (aus dem Trinkwasserschutz abgeleiteter Konzentrationswert)	
qSp	Qualifizierte Stichprobe	
R ²	Bestimmtheitsmaß	
SP	Stichprobe	
RSSCT	(engl.: rapid small scale column test); Kleinfilterschnelltest	
STS	Suspected Target Screening	
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient, sofern nicht anders angegeben bei einer Messwellenlänge von 254 nm, unfiltriert und ohne Trübungskorrektur, Bezeichnung im Projekt: „gesamter SAK“	[1/m]
SMX	Sulfamethoxazol (Antibiotikum)	[ng/l]
SOT	Sotalol (Betablocker)	[ng/l]
StEB Köln	Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR	
TOC	(engl.: total organic carbon); Gesamter organischer Kohlenstoff	[mg/l]
TP	Transformationsprodukt	
UQN	Umweltqualitätsnorm	
VA	Versuchsanlage	
VK	Variationskoeffizient, „Standardabweichung der Stichprobe/Mittelwert“	[%_Mittelwert]
WBV	Wasser- und Bodenverband	
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie	

9 ANHANG

9.1 Ergänzende Auswertungen Zulauf Kläranlage (PN-G)

9.1.1 Alle Probenahmen

Tabelle 27: Standardparameter und Spurenstoffe im Zulauf zur Kläranlage im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021)

			Mittelwert	Anzahl	Min	Max	Standard- abweichung	Variations- koeffizient
pH-Wert	[-]	RedOxA	8,1	10	7,7	8,3	0,2	3%
		AdOx	8,0	75	6,3	8,4	0,3	3%
El. Leitfähigkeit	[mS/m]	RedOxA	149	10	27	231	68	45%
		AdOx	170	76	21	231	48	28%
AFS	[mg/L]	RedOxA	218	7	41	458	142	65%
		AdOx	338	67	31	658	125	37%
Trübung	[NTU]	RedOxA	nicht bestimmt					
		AdOx	147	5	57	190	56	38%
SAK ₃₆₆	[1/m]	RedOxA	60	9	15	108	28	46%
		AdOx	84	75	2	145	30	36%
SAK ₂₅₄	[1/m]	RedOxA	125	9	39	200	50	40%
		AdOx	171	75	10	271	58	34%
SAK ₅₅₀	[1/m]	RedOxA	35	9	8	68	18	50%
SAK _{254,korr}	[1/m]	RedOxA	90	9	31	132	33	36%
CSB _{hom}	[mg/L]	RedOxA	400	9	85	643	168	42%
		AdOx	626	75	17	1120	247	39%
CSB _{fil}	[mg/L]	RedOxA	88	9	36	146	34	39%
		AdOx	156	75	17	374	70	45%
DOC	[mg/L]	RedOxA	33	9	11	63	15	46%
		AdOx	56	75	7	131	26	45%
TNb	[mg/L]	RedOxA	48	9	19	91	25	53%
		AdOx	71	66	7	121	28	39%
P _{Gesamt}	[mg/L]	RedOxA	6,6	9	1,0	12,2	3,1	47%
		AdOx	9,8	66	0,1	19,8	3,8	39%
RedOx Potential	[mg/L]	RedOxA	328	10	291	372	24	7%
Carbamazepin (2667)	[ng/L]	RedOxA	615	10	82	1570	424	69%
		AdOx	1248	34	5	5640	977	78%
Diclofenac (2639)	[ng/L]	RedOxA	2270	10	609	3070	869	38%
		AdOx	4410	33	1020	15700	2992	68%
Metoprolol (2656)	[ng/L]	RedOxA	1540	10	122	3740	1148	75%
		AdOx	3892	35	831	8080	1777	46%
Sulfamethoxazol (2691)	[ng/L]	RedOxA	425	10	10	1030	328	77%
		AdOx	1287	25	245	2640	692	54%
Clarithromycin (2918)	[ng/L]	RedOxA	97	10	27	194	53	55%
		AdOx	350	24	5	1450	365	104%
Ibuprofen (2637)	[ng/L]	RedOxA	15016	10	934	28900	9537	64%
		AdOx	47517	35	9380	362000	59021	124%
Ciprofloxacin (2384)	[ng/L]	RedOxA	252	10	97	586	164	65%
Valsartan (4223)	[ng/L]	RedOxA	7210	10	2330	12800	3118	43%
Losartan (4331)	[ng/L]	RedOxA	293	9	10	593	224	77%
Candesartan (4220)	[ng/L]	RedOxA	2951	10	416	7800	2449	83%
Galaxolid (2703)	[ng/L]	RedOxA	1982	10	510	3600	1020	51%
	[ng/L]	RedOxA	2981	10	636	9420	2433	82%

		AdOx	4552	34	5	13600	2896	64%
1-H-Benzotriazol (4097)	[ng/L]	RedOxA	6378	10	2010	9560	2363	37%
		AdOx	26488	33	6760	133000	26177	99%
Guanylharnstoff (4349)	[ng/L]	RedOxA	3510	4	500	6780	3106	88%

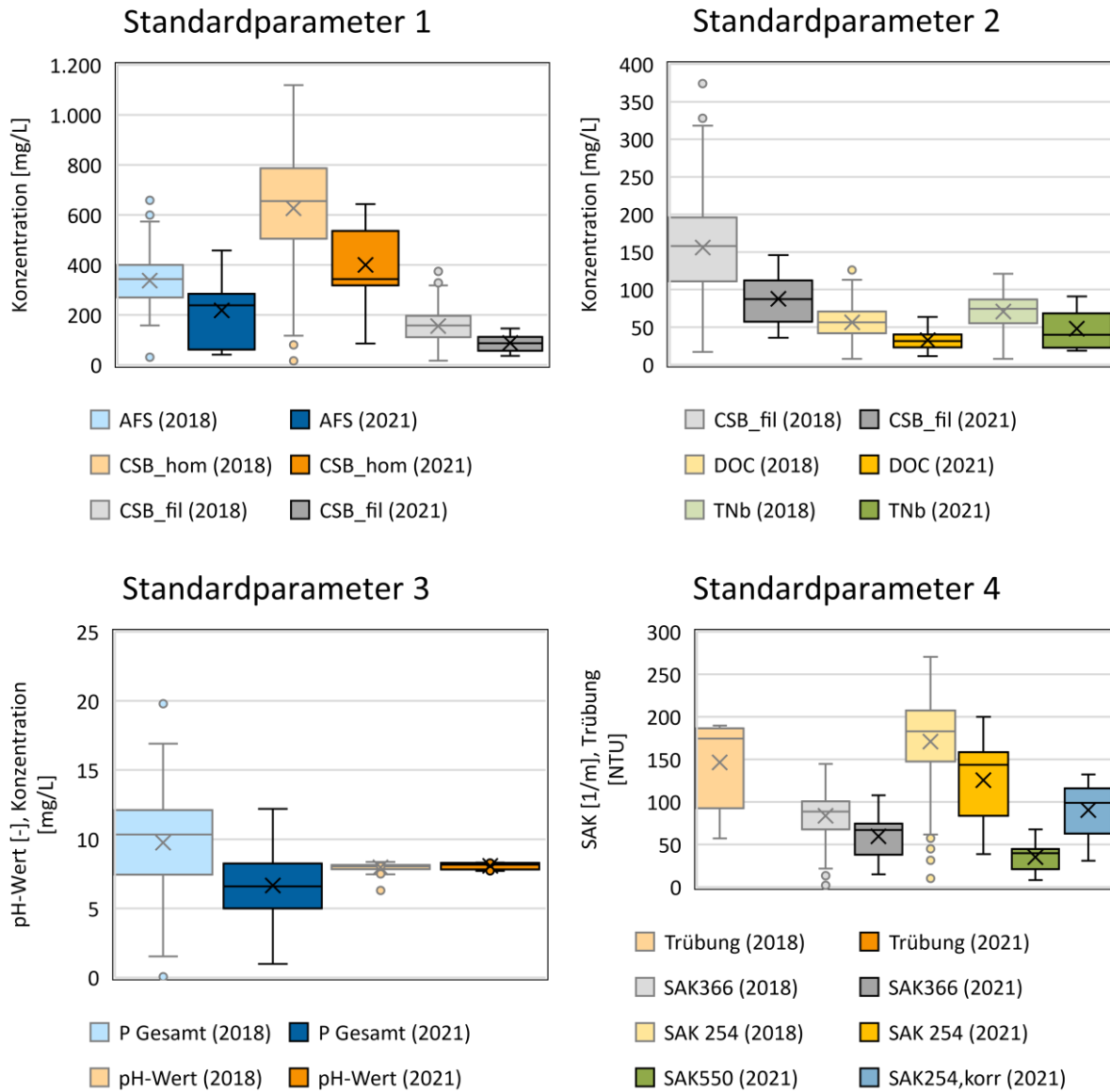


Bild 96: Standardparameter im Zulauf der Kläranlage im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021), Alle Probenahmen

9.1.2 Trockenwetter

Tabelle 28: Standardparameter und Spurenstoffe im Zulauf zur Kläranlage im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021) (nur Trockenwetter)

			Trockenwetter (LF > 100mS/m)					
			Mittelwert	Anzahl	Min	Max	Standard-abweichung	Variations-koeffizient
pH-Wert	[-]	RedOxA	8,1	6	7,7	8,3	0,3	3%
		AdOx	8,0	48	6,3	8,3	0,3	4%
El. Leitfähigkeit	[mS/m]	RedOxA	167	6	96,4	231	56,7	34%
		AdOx	185	49	81	231	34	18%
AFS	[mg/L]	RedOxA	291	4	184	458	118	41%
		AdOx	367	42	188	658	109	30%
Trübung	[NTU]	RedOxA	nicht bestimmt					
		AdOx	143	3	57	190	75	52%
SAK ₃₆₆	[1/m]	RedOxA	69	6	45	108	22	32%
		AdOx	91	49	2	131	24	26%
SAK ₂₅₄	[1/m]	RedOxA	142	6	95	200	35	25%
		AdOx	186	49	10	258	44	24%
SAK ₅₅₀	[1/m]	RedOxA	41	6	25	68	15	37%
SAK _{254,korr}	[1/m]	RedOxA	101	6	70	132	21	21%
CSB _{hom}	[mg/L]	RedOxA	449	6	315	643	140	31%
		AdOx	675	49	17	1050	198	29%
CSB _{fil}	[mg/L]	RedOxA	91	6	52	115	22	25%
		AdOx	164	49	17	374	57	34%
DOC	[mg/L]	RedOxA	30	6	19	43	8	26%
		AdOx	58	49	7	98	19	32%
TNb	[mg/L]	RedOxA	55	6	25	91	25	45%
		AdOx	75	41	7	121	24	32%
P _{Gesamt}	[mg/L]	RedOxA	7,6	6	5,9	12,2	2,3	30%
		AdOx	10,9	41	0,1	19,8	3,5	32%
RedOx Potential	[mg/L]	RedOxA	330	6	307	372	25	7%
Carbamazepin (2667)	[ng/L]	RedOxA	770	6	323	1570	426	55%
		AdOx	1348	25	5	5640	1029	76%
Diclofenac (2639)	[ng/L]	RedOxA	2321	6	943	3070	825	36%
		AdOx	4520	25	1490	15700	3146	70%
Metoprolol (2656)	[ng/L]	RedOxA	1896	6	456	3740	1218	64%
		AdOx	4310	26	1290	8080	1506	35%
Sulfamethoxazol (2691)	[ng/L]	RedOxA	507	6	62	1030	360	71%
		AdOx	1429	18	367	2640	681	48%
Clarithromycin (2918)	[ng/L]	RedOxA	103	6	31	142	40	38%
		AdOx	338	21	5	1450	349	103%
Ibuprofen (2637)	[ng/L]	RedOxA	17380	6	8480	28900	8595	49%
		AdOx	55507	26	9380	362000	66515	120%
Ciprofloxacin (2384)	[ng/L]	RedOxA	302	6	112	586	191	63%
Valsartan (4223)	[ng/L]	RedOxA	7495	6	4260	9930	2170	29%
Losartan (4331)	[ng/L]	RedOxA	318	6	10	593	241	76%
Candesartan (4220)	[ng/L]	RedOxA	2268	6	606	3370	990	44%
Galaxolid (2703)	[ng/L]	RedOxA	1968	6	510	3100	968	49%
4- und 5- Methyl- Benzotriazol (4101)	[ng/L]	RedOxA	3713	6	1110	9420	2936	79%
		AdOx	4775	25	5	10700	2593	54%
1-H-Benzotriazol (4097)	[ng/L]	RedOxA	6943	6	4640	9510	1769	25%
		AdOx	28213	24	6760	133000	29097	103%
Guanylharnstoff (4349)	[ng/L]	RedOxA	4513	3	1240	6780	2904	64%

9.1.3 Regenwetter

Tabelle 29: Standardparameter und Spurenstoffe im Zulauf zur Kläranlage im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021) (nur Regenwetter)

		Regenwetter (LF < 100mS/m)						
			Mittelwert	Anzahl	Min	Max	Standard- abweichung	Variations- koeffizient
pH-Wert	[-]	RedOxA	7,5	9,0	7,2	7,7	0,2	2%
		AdOx	7,6	30,0	6,6	8,4	0,4	6%
El. Leitfähigkeit	[mS/m]	RedOxA	76,5	9	45,5	111,2	21,3	28%
		AdOx	98	30	43	169	34	34%
AFS	[mg/L]	RedOxA	2,1	9,0	0,4	9,3	2,8	131%
		AdOx	2,0	29,0	0,0	4,0	1,0	50%
Trübung	[NTU]	RedOxA	0,6	9,0	0,3	1,0	0,3	44%
		AdOx	1,5	30,0	0,8	3,3	0,6	43%
SAK ₃₆₆	[1/m]	RedOxA	2,1	9,0	1,5	2,4	0,3	14%
		AdOx	5,6	30,0	1,3	79,5	14,0	248%
SAK ₂₅₄	[1/m]	RedOxA	13,4	9,0	9,9	15,6	2,0	15%
		AdOx	20,4	30,0	9,0	177,9	30,0	147%
SAK ₅₅₀	[1/m]	RedOxA	0,3	9,0	0,0	0,5	0,2	68%
SAK _{254,korr}	[1/m]	RedOxA	13,1	9,0	9,4	15,4	2,1	16%
CSB _{hom}	[mg/L]	RedOxA	19,3	9,0	13,3	27,0	4,6	24%
		AdOx	44,6	30,0	10,9	665,0	117,4	263%
CSB _{fil}	[mg/L]	RedOxA	18,8	9,0	12,5	27,0	4,9	26%
		AdOx	24,4	30,0	9,9	162,0	26,7	110%
DOC	[mg/L]	RedOxA	6,9	9,0	4,3	9,2	1,8	26%
		AdOx	10,4	30,0	4,0	64,5	10,6	103%
TNb	[mg/L]	RedOxA	5,5	9,0	3,7	8,3	1,5	28%
		AdOx	10,7	29,0	4,4	82,9	14,0	131%
P _{Gesamt}	[mg/L]	RedOxA	0,1	9,0	0,1	0,2	0,0	35%
		AdOx	0,5	29,0	0,1	9,4	1,7	344%
RedOx Potential	[mg/L]	RedOxA	464	8	379	589	71	15%
Nitrit	[mg/L]	RedOxA	0,15	8	0,04	0,64	0,20	134%
		AdOx	0,03	1	0,03	0,03		
Bromid	[mg/L]	RedOxA	0,05	8	0,01	0,08	0,03	55%
		AdOx	0,07	1	0,07	0,07		
Bromat	[mg/L]	RedOxA	0,00	8	0,00	0,00	0,00	0%
Carbamazepin (2667)	[ng/L]	RedOxA	296	9	149	538	131	44%
		AdOx	523	12	208	1000	233	45%
Diclofenac (2639)	[ng/L]	RedOxA	2309	9	1240	4840	1083	47%
		AdOx	1945	12	934	3580	870	45%
Metoprolol (2656)	[ng/L]	RedOxA	651	9	342	1200	266	41%
		AdOx	1138	12	544	1760	401	35%
Sulfamethoxazol (2691)	[ng/L]	RedOxA	135	9	35	248	77	57%
		AdOx	242	12	73	680	209	86%
Clarithromycin (2918)	[ng/L]	RedOxA	50	9	22	106	27	54%
		AdOx	176	9	101	536	143	81%
Ibuprofen (2637)	[ng/L]	RedOxA	439	9	25	806	247	56%
		AdOx	357	12	25	636	190	53%
Ciprofloxacin (2384)	[ng/L]	RedOxA	32	9	5	68	21	65%
Valsartan (4223)	[ng/L]	RedOxA	1864	8	525	4030	1129	61%
Losartan (4331)	[ng/L]	RedOxA	72	9	10	127	34	48%
Candesartan (4220)	[ng/L]	RedOxA	2056	9	943	3690	1011	49%
Galaxolid (2703)	[ng/L]	RedOxA	808	9	340	1500	391	48%
4- und 5- Methyl- Benzotriazol (4101)	[ng/L]	RedOxA	1562	9	1040	2620	476	30%
		AdOx	1592	12	592	3400	914	57%
1-H-Benzotriazol (4097)	[ng/L]	RedOxA	3743	9	2250	5260	982	26%
		AdOx	7477	12	4090	13800	3021	40%
Guanylharnstoff (4349)	[ng/L]	RedOxA	12500	1	12500	12500		

9.2 Ergänzende Auswertungen Zulauf Versuchsanlage (PN-F)

9.2.1 Alle Probenahmen

Tabelle 30: Standardparameter und Spurenstoffe im Zulauf zur Versuchsanlage im Vergleich AdOx (2018) und RedOxA (2021)

		Mittelwert	Anzahl	Min	Max	Standard- abweichung	Variations- koeffizient	
pH-Wert	[-]	RedOxA	7,6	29,0	7,2	8,1	0,2	3%
		AdOx	7,7	82,0	6,6	9,8	0,4	5%
El. Leitfähigkeit	[mS/m]	RedOxA	124	29	46	170	40	32%
		AdOx	124	83	43	177	37	30%
AFS	[mg/L]	RedOxA	1,8	29,0	0,1	9,3	1,8	101%
		AdOx	2,0	74,0	0,0	8,5	1,3	69%
Trübung	[NTU]	RedOxA	0,7	29,0	0,3	2,8	0,5	72%
		AdOx	1,4	81,0	0,7	3,3	0,6	41%
SAK ₃₆₆	[1/m]	RedOxA	2,8	28,0	0,5	5,6	1,1	40%
		AdOx	4,5	83,0	1,3	79,5	8,4	185%
SAK ₂₅₄	[1/m]	RedOxA	16,3	29,0	9,9	21,8	2,9	18%
		AdOx	19,9	83,0	9,0	177,9	18,2	92%
SAK ₅₅₀	[1/m]	RedOxA	0,5	28,0	0,0	2,3	0,5	96%
SAK _{254,korr}	[1/m]	RedOxA	15,8	29,0	9,4	21,0	2,9	18%
CSB _{hom}	[mg/L]	RedOxA	24,9	29,0	13,3	35,6	5,6	23%
		AdOx	34,7	83,0	10,9	665,0	70,6	204%
CSB _{fil}	[mg/L]	RedOxA	23,4	29,0	12,5	33,5	5,4	23%
		AdOx	24,7	83,0	9,6	162,0	16,8	68%
DOC	[mg/L]	RedOxA	8,5	28,0	4,3	14,2	2,4	29%
		AdOx	10,6	83,0	4,0	64,5	6,6	62%
TNb	[mg/L]	RedOxA	6,6	28,0	3,7	10,0	1,6	24%
		AdOx	9,9	73,0	4,0	82,9	8,8	89%
P _{Gesamt}	[mg/L]	RedOxA	0,1	29,0	0,1	0,2	0,0	35%
		AdOx	0,3	73,0	0,1	9,4	1,1	336%
RedOx Potential	[mg/L]	RedOxA	480	27	379	589	54	11%
Hydrogencarbonat	[mg/L]	RedOxA	200	25	26	336	96	48%
		AdOx	300	11	181	380	62	21%
Nitrit	[mg/L]	RedOxA	0,15	25	0,04	0,64	0,12	81%
		AdOx	0,05	12	0,03	0,11	0,02	44%
Bromid	[mg/L]	RedOxA	0,07	25	0,01	0,17	0,05	71%
		AdOx	0,13	13	0,06	0,30	0,06	49%
Bromat	[mg/L]	RedOxA	0,00	25	0,00	0,00	0,00	12%
Carbamazepin (2667)	[ng/L]	RedOxA	594	29	149	2100	390	66%
		AdOx	943	40	208	2720	548	58%
Diclofenac (2639)	[ng/L]	RedOxA	3343	29	1240	6960	1584	47%
		AdOx	2873	40	934	7210	1434	50%
Metoprolol (2656)	[ng/L]	RedOxA	1075	29	342	1820	411	38%
		AdOx	1757	40	544	7910	1211	69%
Sulfamethoxazol (2691)	[ng/L]	RedOxA	291	29	35	493	137	47%
		AdOx	456	40	73	1330	282	62%
Clarithromycin (2918)	[ng/L]	RedOxA	61	29	22	115	27	45%
		AdOx	153	35	5	536	105	69%
Ibuprofen (2637)	[ng/L]	RedOxA	588	29	25	1070	274	47%
		AdOx	379	40	25	1040	191	50%
Ciprofloxacin (2384)	[ng/L]	RedOxA	37	29	5	86	25	67%
Valsartan (4223)	[ng/L]	RedOxA	2348	28	50	7980	1783	76%

Losartan (4331)	[ng/L]	RedOxA	108	29	10	212	55	51%
Candesartan (4220)	[ng/L]	RedOxA	3927	29	943	10200	2511	64%
Galaxolid (2703)	[ng/L]	RedOxA	777	29	280	1500	261	34%
4- und 5- Methyl-Benzotriazol (4101)	[ng/L]	RedOxA	2405	29	983	6100	1275	53%
		AdOx	3089	40	592	13100	2626	85%
1-H-Benzotriazol (4097)	[ng/L]	RedOxA	5619	29	2250	8700	1772	32%
		AdOx	8657	40	4090	28600	4865	56%
Guanylharnstoff (4349)	[ng/L]	RedOxA	16260	5	12300	24700	5129	32%



Bild 97: Standardparameter im Zulauf der Versuchsanlage im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021), Alle Probenahmen

9.2.2 Trockenwetter

Tabelle 31: Standardparameter und Spurenstoffe im Zulauf zur Versuchsanlage im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021) (nur Trockenwetter)

		Trockenwetter (LF > 100mS/m)						
		Mittelwert	Anzahl	Min	Max	Standard- abweichung	Variations- koeffizient	
pH-Wert	[-]	RedOxA	7,7	20,0	7,3	8,1	0,2	2%
		AdOx	7,7	52,0	6,6	9,8	0,4	5%
El. Leitfähigkeit	[mS/m]	RedOxA	145,1	20	70,7	169,9	24,0	17%
		AdOx	139	53	50	177	31	22%
AFS	[mg/L]	RedOxA	1,6	20,0	0,1	4,3	1,2	75%
		AdOx	1,9	45,0	0,2	8,5	1,5	80%
Trübung	[NTU]	RedOxA	0,7	20,0	0,3	2,8	0,6	79%
		AdOx	1,4	51,0	0,7	3,3	0,6	40%
SAK ₃₆₆	[1/m]	RedOxA	3,1	19,0	0,5	5,6	1,2	40%
		AdOx	3,9	53,0	2,0	8,1	1,0	26%
SAK ₂₅₄	[1/m]	RedOxA	17,6	20,0	12,6	21,8	2,3	13%
		AdOx	19,6	53,0	9,7	33,5	4,4	23%
SAK ₅₅₀	[1/m]	RedOxA	0,6	19,0	0,0	2,3	0,5	89%
SAK _{254,korr}	[1/m]	RedOxA	17,0	20,0	12,3	21,0	2,3	14%
CSB _{hom}	[mg/L]	RedOxA	27,4	20,0	19,5	35,6	4,0	15%
		AdOx	29,0	53,0	13,4	76,2	9,3	32%
CSB _{fil}	[mg/L]	RedOxA	25,4	20,0	16,8	33,5	4,3	17%
		AdOx	24,9	53,0	9,6	47,0	6,7	27%
DOC	[mg/L]	RedOxA	9,2	19,0	5,7	14,2	2,4	26%
		AdOx	10,8	53,0	4,3	16,7	2,6	24%
TNb	[mg/L]	RedOxA	7,2	19,0	3,9	10,0	1,3	18%
		AdOx	9,4	44,0	4,0	13,0	1,6	17%
P _{Gesamt}	[mg/L]	RedOxA	0,1	20,0	0,1	0,2	0,0	33%
		AdOx	0,2	44,0	0,1	0,4	0,1	35%
RedOx Potential	[mg/L]	RedOxA	487	19	388	560	45	9%
Hydrogencarbonat	[mg/L]	RedOxA	243	18	50	336	72	29%
		AdOx	312	10	228	380	51	16%
Nitrit	[mg/L]	RedOxA	0,14	17	0,05	0,22	0,06	39%
		AdOx	0,06	11	0,04	0,11	0,02	43%
Bromid	[mg/L]	RedOxA	0,09	17	0,01	0,17	0,06	66%
		AdOx	0,13	12	0,06	0,30	0,06	48%
Bromat	[mg/L]	RedOxA	0,00	17	0,00	0,00	0,00	15%
Carbamazepin (2667)	[ng/L]	RedOxA	729	20	288	2100	394	54%
		AdOx	1123	28	404	2720	548	49%
Diclofenac (2639)	[ng/L]	RedOxA	3808	20	1390	6960	1572	41%
		AdOx	3271	28	1180	7210	1455	44%
Metoprolol (2656)	[ng/L]	RedOxA	1265	20	495	1820	310	24%
		AdOx	2022	28	825	7910	1345	67%
Sulfamethoxazol (2691)	[ng/L]	RedOxA	361	20	168	493	93	26%
		AdOx	548	28	198	1330	261	48%
Clarithromycin (2918)	[ng/L]	RedOxA	65	20	27	115	27	41%
		AdOx	145	26	5	460	90	62%
Ibuprofen (2637)	[ng/L]	RedOxA	655	20	63	1070	264	40%
		AdOx	389	28	120	1040	194	50%
Ciprofloxacin (2384)	[ng/L]	RedOxA	39	20	5	86	26	67%
Valsartan (4223)	[ng/L]	RedOxA	2542	20	50	7980	1977	78%
Losartan (4331)	[ng/L]	RedOxA	125	20	10	212	55	44%
Candesartan (4220)	[ng/L]	RedOxA	4769	20	1100	10200	2541	53%
Galaxolid (2703)	[ng/L]	RedOxA	763	20	280	1200	187	25%
4- und 5- Methyl- Benzotriazol (4101)	[ng/L]	RedOxA	2785	20	983	6100	1347	48%
		AdOx	3731	28	1010	13100	2863	77%
1-H-Benzotriazol (4097)	[ng/L]	RedOxA	6463	20	3130	8700	1343	21%
		AdOx	9163	28	4900	28600	5439	59%

Guanylarnstoff (4349)	[ng/L]	RedOxA	17200	4	12300	24700	5402	31%
-----------------------	--------	--------	-------	---	-------	-------	------	-----

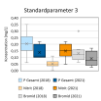


Bild 98: Standardparameter im Zulauf zur Versuchsanlage bei TW im Vergleich AdOx (2018) und RedOxA (2021)

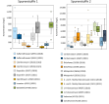


Bild 99: Spurenstoffe im Zulauf zur Versuchsanlage bei TW im Vergleich AdOx (2018) und RedOxA (2021)

9.2.3 Regenwetter

Tabelle 32: Standardparameter und Spurenstoffe im Zulauf zur Versuchsanlage im Vergleich AdOx (2017/2018) und RedOxA (2021) (nur Trockenwetter)

		Regenwetter (LF < 100mS/m)						
		Mittelwert	Anzahl	Min	Max	Standard-abweichung	Variations-koeffizient	
pH-Wert	[-]	RedOxA	7,5	9,0	7,2	7,7	0,2	2%
		AdOx	7,6	30,0	6,6	8,4	0,4	6%
El. Leitfähigkeit	[mS/m]	RedOxA	76,5	9	45,5	111,2	21,3	28%
		AdOx	98	30	43	169	34	34%
AFS	[mg/L]	RedOxA	2,1	9,0	0,4	9,3	2,8	131%
		AdOx	2,0	29,0	0,0	4,0	1,0	50%
Trübung	[NTU]	RedOxA	0,6	9,0	0,3	1,0	0,3	44%
		AdOx	1,5	30,0	0,8	3,3	0,6	43%
SAK ₃₆₆	[1/m]	RedOxA	2,1	9,0	1,5	2,4	0,3	14%
		AdOx	5,6	30,0	1,3	79,5	14,0	248%
SAK ₂₅₄	[1/m]	RedOxA	13,4	9,0	9,9	15,6	2,0	15%
		AdOx	20,4	30,0	9,0	177,9	30,0	147%
SAK ₅₅₀	[1/m]	RedOxA	0,3	9,0	0,0	0,5	0,2	68%
SAK _{254,korr}	[1/m]	RedOxA	13,1	9,0	9,4	15,4	2,1	16%
CSB _{hom}	[mg/L]	RedOxA	19,3	9,0	13,3	27,0	4,6	24%
		AdOx	44,6	30,0	10,9	665,0	117,4	263%
CSB _{fil}	[mg/L]	RedOxA	18,8	9,0	12,5	27,0	4,9	26%
		AdOx	24,4	30,0	9,9	162,0	26,7	110%
DOC	[mg/L]	RedOxA	6,9	9,0	4,3	9,2	1,8	26%
		AdOx	10,4	30,0	4,0	64,5	10,6	103%
TNb	[mg/L]	RedOxA	5,5	9,0	3,7	8,3	1,5	28%
		AdOx	10,7	29,0	4,4	82,9	14,0	131%
P _{Gesamt}	[mg/L]	RedOxA	0,1	9,0	0,1	0,2	0,0	35%
		AdOx	0,5	29,0	0,1	9,4	1,7	344%
RedOx Potential	[mg/L]	RedOxA	464	8	379	589	71	15%
Hydrogencarbonat	[mg/L]	RedOxA	90	7	26	178	54,29	60%
		AdOx	181	1	181	181		
Nitrit	[mg/L]	RedOxA	0,15	8	0,04	0,64	0,20	134%
		AdOx	0,03	1	0,03	0,03		
Bromid	[mg/L]	RedOxA	0,05	8	0,01	0,08	0,03	55%
		AdOx	0,07	1	0,07	0,07		
Bromat	[mg/L]	RedOxA	0,00	8	0,00	0,00	0,00	0%
Carbamazepin (2667)	[ng/L]	RedOxA	296	9	149	538	131	44%
		AdOx	523	12	208	1000	233	45%
Diclofenac (2639)	[ng/L]	RedOxA	2309	9	1240	4840	1083	47%
		AdOx	1945	12	934	3580	870	45%
Metoprolol (2656)	[ng/L]	RedOxA	651	9	342	1200	266	41%
		AdOx	1138	12	544	1760	401	35%

Sulfamethoxazol (2691)	[ng/L]	RedOxA	135	9	35	248	77	57%
		AdOx	242	12	73	680	209	86%
Clarithromycin (2918)	[ng/L]	RedOxA	50	9	22	106	27	54%
		AdOx	176	9	101	536	143	81%
Ibuprofen (2637)	[ng/L]	RedOxA	439	9	25	806	247	56%
		AdOx	357	12	25	636	190	53%
Ciprofloxacin (2384)	[ng/L]	RedOxA	32	9	5	68	21	65%
Valsartan (4223)	[ng/L]	RedOxA	1864	8	525	4030	1129	61%
Losartan (4331)	[ng/L]	RedOxA	72	9	10	127	34	48%
Candesartan (4220)	[ng/L]	RedOxA	2056	9	943	3690	1011	49%
Galaxolid (2703)	[ng/L]	RedOxA	808	9	340	1500	391	48%
4- und 5- Methyl- Benzotriazol (4101)	[ng/L]	RedOxA	1562	9	1040	2620	476	30%
		AdOx	1592	12	592	3400	914	57%
1-H-Benzotriazol (4097)	[ng/L]	RedOxA	3743	9	2250	5260	982	26%
		AdOx	7477	12	4090	13800	3021	40%
Guanylarnstoff (4349)	[ng/L]	RedOxA	12500	1	12500	12500		



Bild 100: Standardparameter im Zulauf zur Versuchsanlage bei RW im Vergleich AdOx (2018) und RedOxA (2021)

Bild 101: Spurenstoffe im Zulauf zur Versuchsanlage bei RW im Vergleich AdOx (2018) und RedOxA (2021)

9.3 Berechnung verschiedener Parameter zur Beschreibung der Ozonanlage

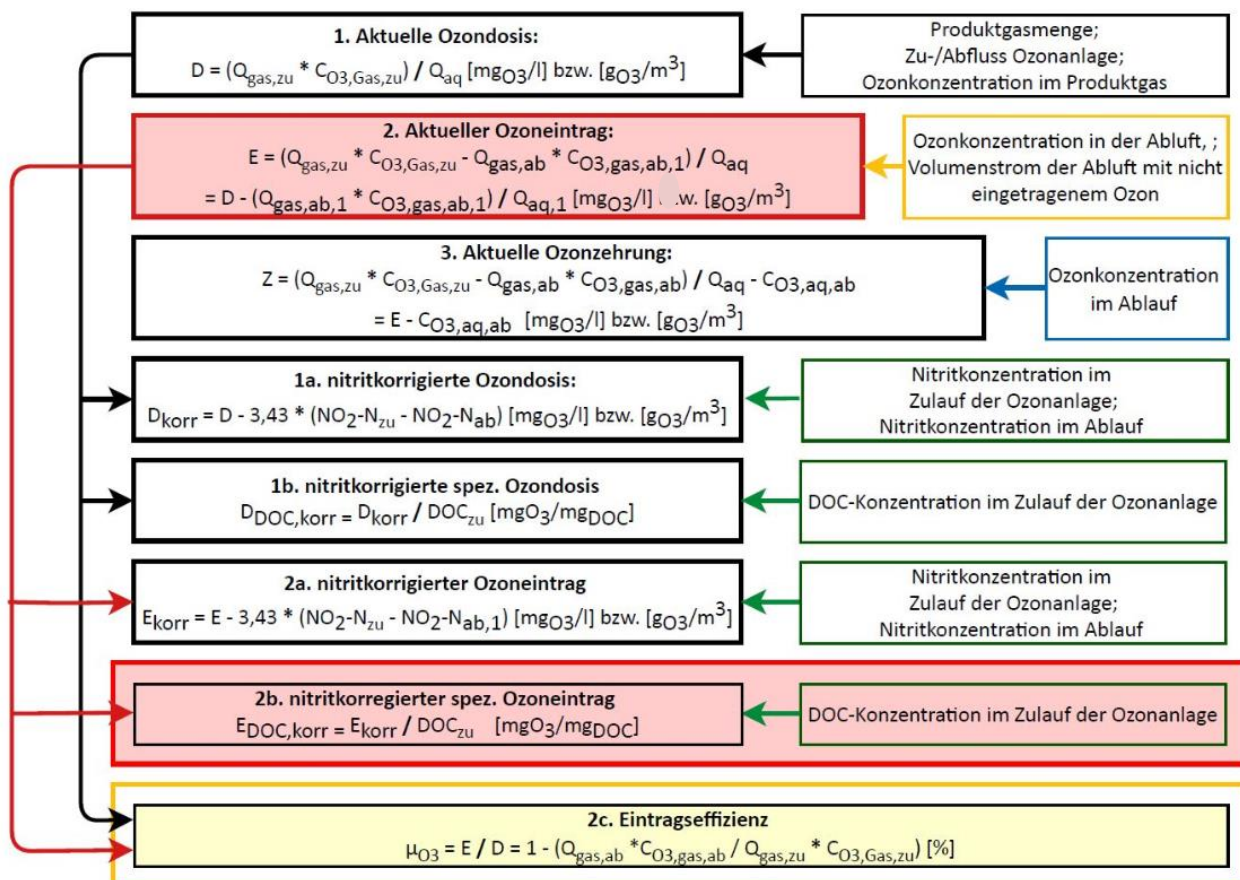


Bild 102: Berechnungsschema für verschiedene Rahmengrößen der Ozonanlage (Nach (PINNEKAMP, et al., 2015))

Tabelle 33: Berechnung $D_{DOC,korr}$ für die Probenahmetage und Berechnung des Anteils der Ozondosis der für die Nitritoxidation aufgewendet wird

Probenahmetag (0.00 bis 24.00)	Ozondosis	spez. Ozondosis	Leitfähigkeit	Wassermenge	Nitrit_Zu (24h-Mischprobe)	Nitrit_Ab (24h-Mischprobe)	DOC_Zu	nitritkorrigierte spez. Ozondosis	Anteils der Ozondosis an Nitritoxidation
nn.mm.Jahr	mgO ₃ /L	mgO ₃ /mgDOC	mS/m	L/s	mg/L	mg/L	mg/L	mgO ₃ /mgDOC	%
14.06.2021	2,95	0,22	155	117	0,07	0,06	13,4	0,22	1,05%
16.06.2021	2,98	0,21	159	120	0,05	0,02	14,2	0,20	2,76%
21.06.2021	4,11	0,61	55	360	0,10	0,00	6,8	0,56	8,10%
23.06.2021	4,61	0,55	60	231	0,11	0,04	8,4	0,52	4,99%
28.06.2021	4,87	0,39	140	169	0,09	0,05	12,6	0,37	3,38%
05.07.2021	3,21	0,70	41	557	0,05	0,02	4,6	0,69	2,46%
07.07.2021	3,99	0,54	77	113	0,04	0,01	7,4	0,53	2,06%
09.08.2021	3,32	0,42	109	150	0,11	0,12	7,9	0,42	0,00%
11.08.2021	2,95	0,32	72	190	0,64	0,65	9,2	0,32	0,00%
16.08.2021	4,03	0,47	147	226	0,15	0,15	8,5	0,47	0,00%
18.08.2021	4,31	0,49	112	141	0,12	0,12	8,7	0,49	0,00%
23.08.2021	2,61	0,45	79	123	0,07	0,08	5,7	0,45	0,00%
25.08.2021	3,01	0,36	122	116	0,13	0,14	8,4	0,36	0,00%
30.08.2021	2,07	0,48	52	302	0,07	0,07	4,3	0,48	0,00%
01.09.2021	2,54	0,38	99	118	0,13	0,22	6,6	0,38	0,00%
06.09.2021	3,02	0,38	149	116	0,22	0,22	7,9	0,38	0,00%
08.09.2021	3,44	0,36	155	120		0,22	9,6	0,36	0,00%
13.09.2021	3,48	0,41	132	109	0,21	0,19	8,4	0,41	1,97%
06.10.2021	2,72	0,35	119	150	0,15	0,15	7,7	0,35	0,00%
11.10.2021	2,40	0,30	136	129	0,18	0,18	8,0	0,30	0,00%
13.10.2021	1,55	0,27	62	186	0,07	0,06	5,7	0,27	1,11%
18.10.2021	1,51	0,19	128	102	0,11	0,01	7,9	0,15	22,26%
Mittelwert	3,17	0,40	107,27	179,36	0,14	0,13	8,27	0,40	2%
Anzahl	22	22	22	22	21	22	22	22	22
Variationskoeffizient	28%	32%	36%	60%	93%	109%	30%	32%	216%

Im Vorprojekt AdOx wurde Nitrit nur im Zulauf der Ozonung gemessen. Zur Nitritkorrektur wurde der gesamte Nitritgehalt angesetzt. Im Projekt RedOxA zeigte sich bei Messung von Nitrit für Zu- und Ablauf der Ozonung, daß die Oxidation des Nitrites in der Ozonung nicht, wie für AdOx erwartet, vollständig erfolgt. Mit dieser neuen Erkenntnis wurde für RedOxA die Differenz der Nitritgehalte von Zu- und Ablauf der Ozonung für die Nitritkorrektur angesetzt.

9.4 Ergänzende Auswertungen zur Messung des SAK₂₅₄

Wie an verschiedenen Stellen gezeigt bietet die Regelung einer Ozonanlage nach dem etaSAK_{254,korr} viele Vorteile. Als größter Nachteil dieser Regeleung gelten die SAK-Sonden die in Betrieb und Wartung komplex sind. Die nachfolgenden Abbildungen sollen daher die Regelung nach dem etaSAK_{254,korr} in Köln Rodenkirchen evaluieren. Um eine stabile Regelung zu erzielen ist es unabdingbar, dass die Messwerte der Sonden sehr gut mit

den Messwerten aus dem Labor korrelieren. **Bild 103** zeigt den Vergleich des Online-Messwertes zum Labor-Messwert. Dabei fällt auf, dass die SAK-Ablaufsonde häufig leicht zu niedrige (links der Winkelhalbierenden) und die Zulaufsonde eher zu hohe Werte (rechts der Winkelhalbierenden) für des $SAK_{254,korr}$ zeigt.

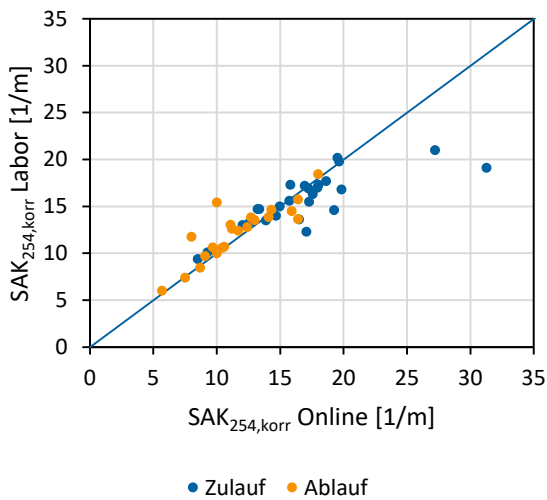


Bild 103: Vergleich von $SAK_{254,korr}$ – online und Labor

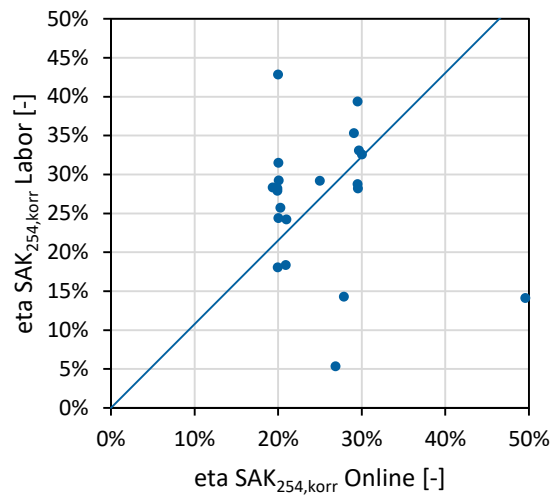


Bild 104: Vergleich von $etaSAK_{254,korr}$ – online und Labor

Bild 104 zeigt den Vergleich des $etaSAK_{254,korr}$ einmal berechnet aus den Laborwerten der 24h-Mischproben und einmal berechnet aus den Werten der Online-Sonden gemittelt über 24 Stunden. Es fällt auf, dass sich sehr große Abweichungen ergeben wobei der $etaSAK_{254,korr}$ der Online-Sonden häufig zu niedrig ausfällt. Diese starken Abweichungen ergeben sich bereits aus geringen Abweichungen der einzelnen SAK-Messwerte (Labor) zu den Sondenwerten (vgl Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.). Im Rahmen von RedOxa wurde die zonanlage nach dem $etaSAK_{254,korr}$ geregelt (Sollwerte 20 % und 30 %). Es ist deutlich erkennbar, dass die Online- $etaSAK_{254,korr}$ -Werte zu diesen Sollwerten passen. Das heißt, dass die Regelung an sich dafür gesorgt hat, dass der $etaSAK_{254,korr}$ dauerhaft dem Sollwert entspricht. Nimmt man nur die Werte heraus bei denen die Ozonanlage wirklich nach $etaSAK_{254,korr}$ geregelt wurde zeigt sich der in **Bild 105** dargestellte Zusammenhang. Die Regelung ist insgesamt sehr gut in der Lage den vorgegebenen Sollwert einzuhalten. Bei einem Sollwert von 20 % kommt es vereinzelt zu „Überdosierungen“ wenn der Sollwert bereits durch geringere Ozondosierungen, als die fest in der Steuerung hinterlegte Minstdosierung erreicht werden kann.

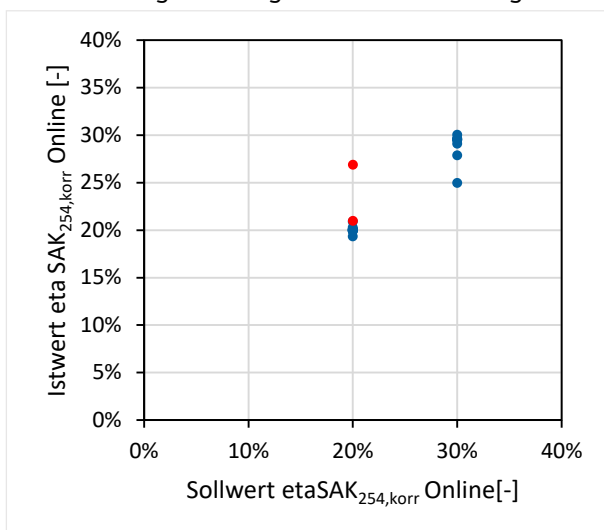


Bild 105: Vergleich Ist- und Sollwert $etaSAK_{254,korr}$ (online und Labor), rote Werte sind Minstdosierung

Da das Ziel jeder Steuerung/Regelung einer Ozonanlage ist, eine konstante Elimination von Spurenstoffen zu gewährleisten ist in **Bild 106** die mittlere Elimination der sechs Leitsubstanzen des KomS.NRW verschiedenen Bezugsgrößen gegenüber gestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass die Elimination der Spurenstoffe gut mit der applizierten spezifischen, nitritkorrigierten Ozondosis korreliert (links). Auch die Korrelation mit dem $\text{etaSAK}_{254,\text{korr}}$ (Laborwerte) die der Regelung nach dem $\text{etaSAK}_{254,\text{korr}}$ zu Grunde liegt kann gezeigt werden (rechts). Der $\text{etaSAK}_{254,\text{korr}}$ der Onlinemesswerte der Sonden auf der KA Rodenkirchen (mitte) korreliert jedoch nicht mit der Elimination der Spurenstoffe. Dies lässt darauf schließen, dass die Messung des $\text{SAK}_{254,\text{korr}}$ auf der Kläranlage Rodenkirchen nicht ausreichend genau funktioniert um eine Regelung nach dem $\text{etaSAK}_{254,\text{korr}}$ für die Spurenstoffelimination nutzen zu können.

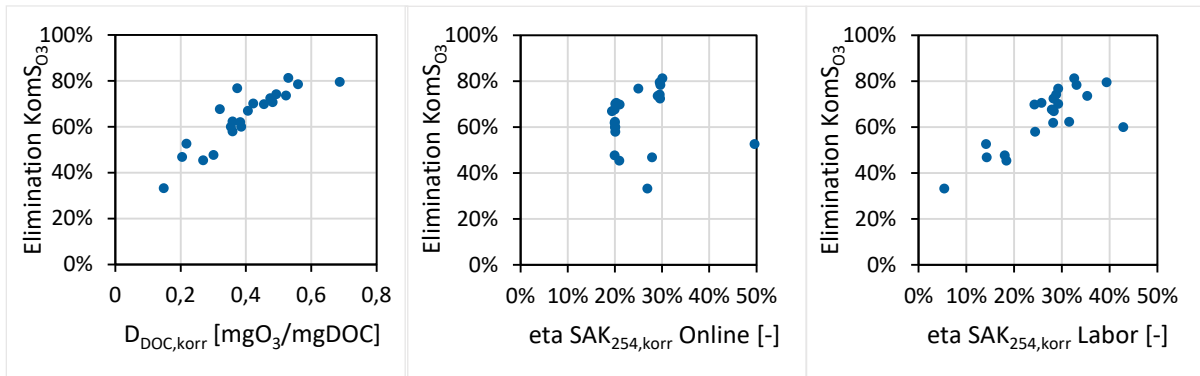


Bild 106: Vergleich Spurenstoffelimination (Mittelwert der Leitsubstanzen nach KomS NRW) mit der spezifischen Ozondosis und $\text{etaSAK}_{254,\text{korr}}$ (online und Labor)

Der Regelung nach dem $\text{etaSAK}_{254,\text{korr}}$ liegt zu Grunde, dass der $\text{SAK}_{254,\text{korr}}$ ebenso durch Ozon wird wie die Spurenstoffe. Das heißt, dass die beschriebene Abhängigkeit zwischen Ozondosierung und Spurenstoffen auch auf den $\text{SAK}_{254,\text{korr}}$ übertragbar sein muss um eine funktionierende Regelung implementieren zu können. Das heißt es besteht ein Dosis-Wirkungs-Zusammenhang und höhere Dosierungen führen gleichzeitig zu höheren $\text{etaSAK}_{254,\text{korr}}$ -Werten. Der Zusammenhang zwischen (spezifischer, nitritkorrigierter) Ozondosis und dem $\text{etaSAK}_{254,\text{korr}}$ (Online und Labor) ist in **Bild 107** und **Bild 108** dargestellt. Es ist erkennbar, dass dieser Dosis-Wirkungszusammenhang nur für die Labor-Werte besteht. Eine Erhöhung der Ozondosis führte in den Versuchen von RedOxa also nicht zwangsläufig zu einer Erhöhung des Online gemessenen $\text{etaSAK}_{254,\text{korr}}$.

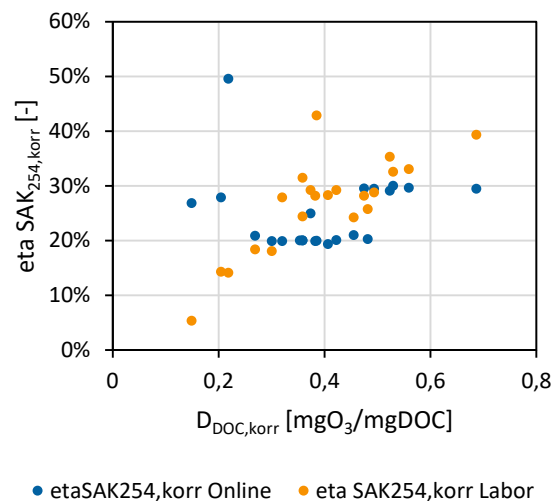
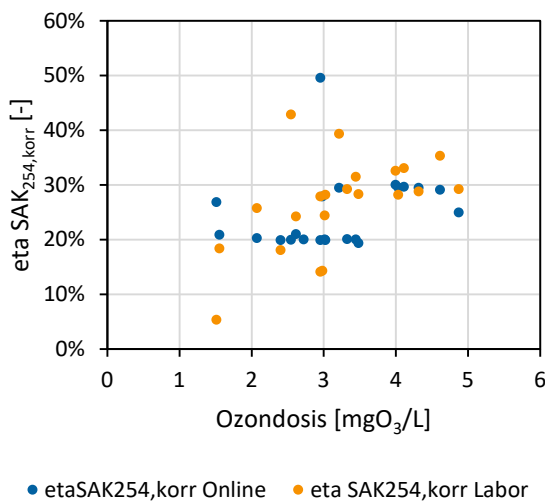


Bild 107: Vergleich von etaSAK_{254,korr} (online und Labor) mit der Ozondosis (mgO₃/l)

Bild 108: Vergleich von etaSAK_{254,korr} (online und Labor) mit der spezifischen Ozondosis (mgO₃/mgDOC)

Aus den gezeigten Auswertungen lässt sich schließen, dass generell eine Regelung der Ozonanlage nach dem eta SAK_{254,korr} Vorteile bringen kann. Die derzeit auf der Kläranlage Köln Rodenkirchen verwendete Messtechnik jedoch nicht den Anforderungen an ein an Messtechnik für die Regelung nach dem etaSAK_{254,korr} genügt. In den nachfolgenden Kapiteln werden Online- und Laborwerte nochmals detailliert verglichen.

9.4.1 24-h-Mischproben

Tabelle 34 stellt die Einzelnen Messungen der SAK-Sonden sowie die SAK_{254,korr}-Messungen aus dem Labor dar. Zusätzlich sind die sich ergebenden Abweichungen der Messungen dargestellt.

Es ist auffällig, dass schon geringere Abweichungen in den einzelnen SAK-Messungen z.B. 5% Abweichung für die Zulauf- und 0%-für die Ablaufmessung zu einer Abweichung von 17% des etaSAK_{254,korr} führen können (23.08.).

Tabelle 34: Vergleich zwischen SAK-Online und SAK-Labormessungen (Regenwettertage sind blau hervorgehoben)

PN-Tag	LF Ablauf KA	SAK _{254,korr} Online			SAK _{254,korr} Laborwerte			Abweichungen absolut (Labor-Online)			Abweichungen prozentual [(Labor-Online)/Labor*100%]		
		PN-F	PN-D	eta	PN-F	PN-D	eta	PN-F	PN-D	eta	PN-F	PN-D	eta
dd.mm.	[mS/m]	[1/m]	[1/m]	[-]	[1/m]	[1/m]	[-]	[1/m]	[1/m]	[-]	[-]	[-]	[-]
14.6	155	31,28	15,75	50%	19,1	16,4	14%	-12,18	0,65	-36%	-64%	4%	-251%
16.6	159	27,21	18,46	32%	21	18	14%	-6,21	-0,46	-18%	-30%	-3%	-125%
21.6	55	12,03	8,47	30%	13	8,7	33%	0,97	0,23	3%	7%	3%	11%
23.6	60	14,96	10,62	29%	15	9,7	35%	0,04	-0,92	6%	0%	-9%	18%
28.6	140	19,53	14,65	25%	20,2	14,3	29%	0,67	-0,35	4%	3%	-2%	14%
5.7	41	8,5	6	29%	9,4	5,7	39%	0,90	-0,30	10%	10%	-5%	25%

7.7	77	13,87	9,71	30%	13,5	9,1	33%	-0,37	-0,61	3%	-3%	-7%	8%
9.8	109	13,23	10,57	20%	14,7	10,4	29%	1,47	-0,17	9%	10%	-2%	31%
11.8	72	13,36	10,7	20%	14,7	10,6	28%	1,34	-0,10	8%	9%	-1%	29%
16.8	147	17,58	12,4	29%	16,3	11,7	28%	-1,28	-0,70	-1%	-8%	-6%	-4%
18.8	112	19,66	13,86	30%	19,8	14,1	29%	0,14	0,24	-1%	1%	2%	-2%
23.8	79	12,51	9,99	20%	13,2	10	24%	0,69	0,01	4%	5%	0%	17%
25.8	122	16,93	13,53	20%	17,2	13	24%	0,27	-0,53	4%	2%	-4%	18%
30.8	52	9,26	7,4	20%	10,1	7,5	26%	0,84	0,10	6%	8%	1%	22%
1.9	99	14,68	11,75	20%	14	8	43%	-0,68	-3,75	23%	-5%	-47%	53%
6.9	149	15,73	12,6	20%	15,6	11,2	28%	-0,13	-1,40	8%	-1%	-13%	29%
8.9	155	19,27	15,41	20%	14,6	10	32%	-4,67	-5,41	11%	-32%	-54%	36%
13.9	132	15,8	12,8	19%	17,3	12,4	28%	1,50	-0,40	9%	9%	-3%	33%
6.10	119	17,06	13,64	20%	12,3	16,4	-33%	-4,76	2,76	-53%	-39%	17%	160%
11.10	136	17,29	13,84	20%	15,5	12,7	18%	-1,79	-1,14	-2%	-12%	-9%	-10%
13.10	62	16,49	13,05	21%	13,6	11,1	18%	-2,89	-1,95	-2%	-21%	-18%	-13%
18.10	128	19,83	14,5	27%	16,8	15,9	5%	-3,03	1,40	-22%	-18%	9%	-402%

Bild 109 stellt die Ergebnisse der Tabelle 34 grafisch zusammen.

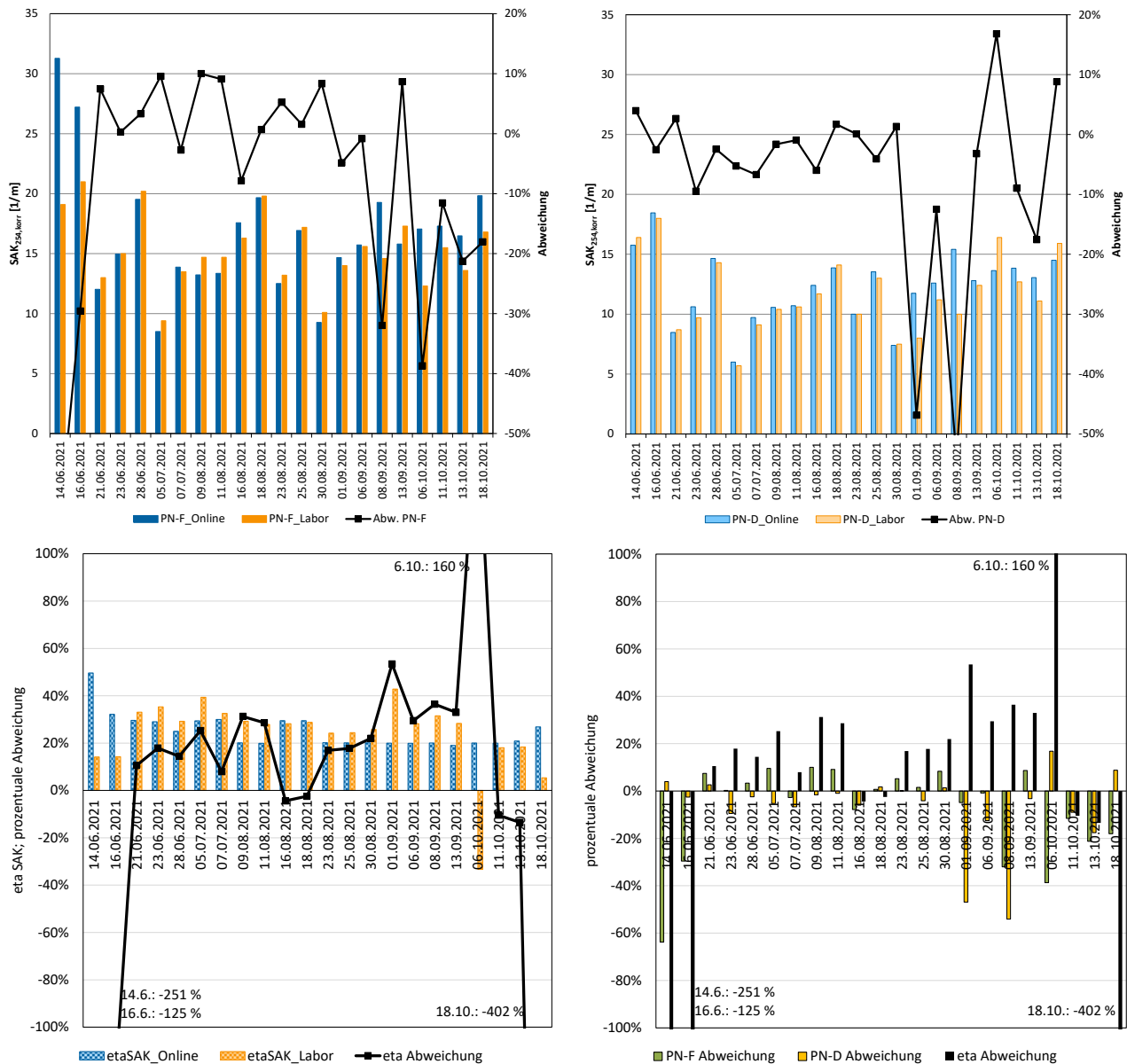


Bild 109: Abweichung der SAK₂₅₄-Online-Messung von den Laborwerten a) PN-F, b) PN-D, c) etaSAK und d) prozentuale Abweichungen PN-F, PN-D und etaSAK

Die Abweichungen der SAK-Messungen sind in **Bild 110** nochmals zusammengefasst. Es ist deutlich erkennbar, dass die Zulaufmessung tendenziell zu negativen Abweichungen neigt was wiederum in großen positiven Abweichungen des etaSAK_{254,korr} resultiert.

Bild 110: Zusammenfassung der prozentualen Abweichungen

9.4.2 Stichproben

Begleitend zu den Versuchen in RedOxa wurden unregelmäßig Stichproben des Zu- und Ablaufs der Ozonanlage genommen und der SAK₂₅₄ vor Ort im Labor der Kläranlage Köln Rodenkirchen gemessen (nicht korrigiert). Diese Stichprobenwerte wurden mit den aktuellen Messwerten der SAK-Sonden verglichen. Die Ergebnisse dieser Stichprobenvergleiche sind in den nachfolgenden Tabellen und Abbildungen dargestellt.

Bei der Betrachtung der Stichproben zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den 24-Stunden Mischproben: Abweichungen in der Zu- bzw. Ablaufmessung des SAK₂₅₄ führen zu sehr großen Abweichungen im etaSAK₂₅₄.

Tabelle 35: Vergleich zwischen SAK-Online und SAK-Labormessungen

PN-Tag	LF Ablauf KA	SAK _{254,korr} Online			SAK ₂₅₄ Laborwerte			Abweichungen absolut (Labor- Online)			Abweichungen prozentual [(Labor- Online)/Labor*100%]		
		PN-F	PN-D	eta	PN-F	PN-D	eta	PN-F	PN-D	eta	PN-F	PN-D	eta
dd.mm.	[mS/m]	[1/m]	[1/m]	[-]	[1/m]	[1/m]	[-]	[1/m]	[1/m]	[-]	[-]	[-]	[-]
16.6	12:30	22,6	17,2	23,9%	20,86	18,88	9,5%	-1,74	1,68	-14%	-8%	9%	-152%
18.6	10:00	20,9	16,3	22,0%	21,88	16,66	23,9%	0,98	0,36	2%	4%	2%	8%
25.6	12:51	19,5	14,6	25,1%	20,3	15,12	25,5%	0,8	0,52	0%	4%	3%	2%
9.7	10:12	14,2	9,8	31,0%	14,8	12,58	15,0%	0,6	2,78	-16%	4%	22%	-107%
5.8	14:35	11,9	8,3	30,3%	13,1	8,08	38,3%	1,2	-0,22	8%	9%	-3%	21%
13.8	13:00	15,5	11	29,0%	16,54	11,22	32,2%	1,04	0,22	3%	6%	2%	10%
19.8	13:11	18,8	15,2	19,1%	18,58	16,06	13,6%	-0,22	0,86	-6%	-1%	5%	-41%
26.8	18,3	18,3	14,06	23,2%	18,02	14,26	20,9%	-0,28	0,2	-2%	-2%	1%	-11%
10.9	11:30	21	16,7	20,5%	20,18	15,34	24,0%	-0,82	-1,36	4%	-4%	-9%	15%
14.9	15:00	16,6	13,6	18,1%	17,76	14,76	16,9%	1,16	1,16	-1%	7%	8%	-7%

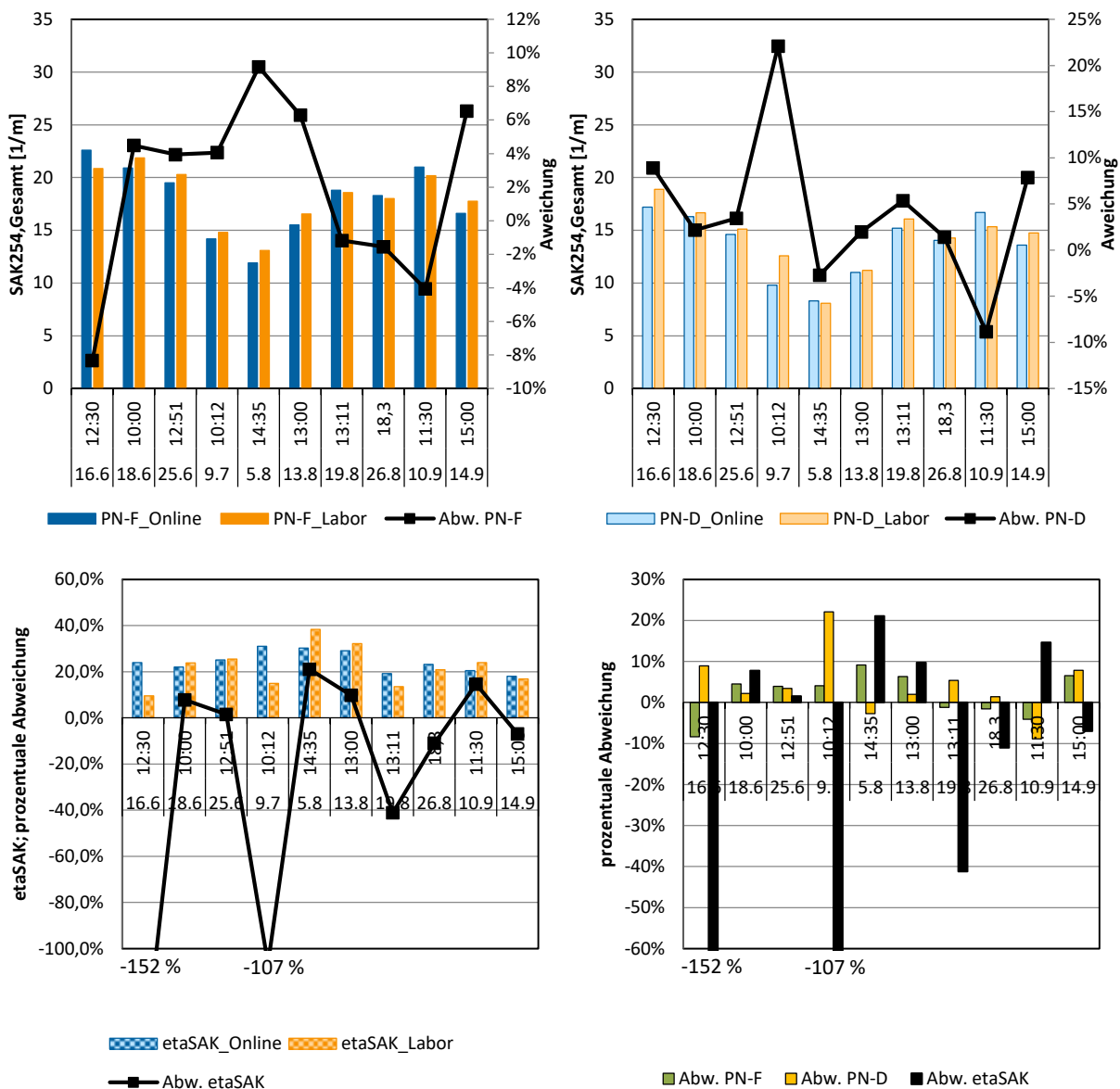


Bild 111: Abweichung der SAK254-Online-Messung von den Laborwerten a) PN-F, b) PN-D, c) etaSAK und d) prozentuale Abweichungen PN-F, PN-D und etaSAK



Bild 112: Zusammenfassung der prozentualen Abweichungen

9.5 Ergänzende Auswertungen Elimination Ozonanlage

Tabelle 36: Zugehörige Bromidkonzentrationen zur Ermittlung der molaren Bromatausbeute

Referenz	KA	Bromid [$\mu\text{g/L}$]	Anmerkung
(Margot et al. 2011)	KA Vidy Lausanne (CH)	65	Bromidkonzentration bei 0% Bromatbildung verwendet
(Chon et al. 2015)	KA 1	58	angenommen für alle Analysewerte
(Chon et al. 2015)	KA 2	86	angenommen für alle Analysewerte
(Chon et al. 2015)	KA 3	39	angenommen für alle Analysewerte
(Kreuzinger et al. 2012)	KA Wien	< 200	Schwierigkeiten bei Bromidanalyse, Wert wegen Ungenauigkeit nicht verwendet
(Zimmermann et al. 2011)	k. A.	32	Konzentrationen zwischen 6 und 32, 32 als Höchstwert angenommen für alle Analysewerte
(Böhler et al. 2013)	KA Kloten (CH)	50	Laborversuche; Bromidkonzentration bei 0% Bromatbildung verwendet
(Böhler et al. 2013)	KA Neugut (CH)	49	Laborversuche; Bromidkonzentration bei 0% Bromatbildung verwendet
(Wunderlin et al. 2015)	KA F	155	Bromidkonzentration während der Ozonung nicht bestimmbar, deshalb Wert vor der Ozonung für alle Proben angenommen

Tabelle 37: Spurenstoffelimination in Abhängigkeit der spezifische Ozondosis und Regelung nach etaSAK_{254,korr}

		3mg/L (n=2)		30% (n=7)		20% (n=9)		20% + PL (n=2)		1,5 mg/L (Mindestdosierung) (n=2)		
		MW	VK	MW	VK	MW	VK	MW	VK	MW	VK	
D _{O₃}	[mgO ₃ /L]	3,0	1%	4,2	13%	2,9	16%	2,6	9%	1,5	2%	
D _{DOC}	[mgO ₃ /mgDOC]	0,22	3%	0,54	19%	0,40	13%	0,33	12%	0,23	25%	
D _{O₃,korr}	[mgO ₃ /L]	2,9	1%	4,0	13%	2,9	16%	2,6	9%	1,4	19%	
D _{DOC,korr}	[mgO ₃ /mgDOC]	0,21	5%	0,52	18%	0,40	13%	0,33	12%	0,21	41%	
eta SAK ₂₅₄ ' Online	[%]	39%	40%	29%	6%	20%	2%	20%	0%	24%	18%	
eta SAK _{254,korr} ' Labor	[%]	14%	1%	32%	13%	29%	19%	-8%	-476%	12%	78%	
SAK ₂₅₄ Online	Zulauf O ₃	[1/m]	29,2	10%	15,2	27%	14,5	20%	17,2	1%	18,2	13%
SAK ₂₅₄ Online	Ablauf O ₃	[1/m]	17,1	11%	10,8	28%	11,6	20%	13,7	1%	13,8	7%
Tageswassermenge	Ablauf KA	[L/s]	119	2%	257	60%	149	42%	140	11%	144	41%
Leitfähigkeit	Ablauf KA	[mS/m]	157	2%	90	47%	108	33%	128	9%	95	49%
SAK ₂₅₄	Elim. O ₃	[%]	15%	4%	33%	15%	29%	20%	-8%	-431%	13%	78%
CSB _{Filtriert}	Elim. O ₃	[%]	4%	141%	8%	124%	7%	161%	-6%	-309%	-11%	-141%
DOC	Elim. O ₃	[%]	3%	39%	5%	57%	6%	33%	-3%	-195%	4%	50%
Nitrit	Elim. O ₃	[%]	32%	82%	47%	76%	-11%*	-228%*	0%	#DIV/0!	48%	119%

Bromid	Elim. O ₃	[%]	-3%	-	13%	213%	29%*	200%*	24%	151%	-100%	-141%
Carbamazepin (2667)	Elim. O ₃	[%]	82%	2%	94%	1%	78%	8%	70%	10%	53%	26%
Diclofenac (2639)	Elim. O ₃	[%]	67%	10%	93%	7%	80%	5%	70%	11%	57%	18%
Metoprolol (2656)	Elim. O ₃	[%]	26%	0%	68%	12%	45%	15%	35%	15%	9%	63%
Sulfamethoxazol (2691)	Elim. O ₃	[%]	54%	39%	79%	8%	70%	10%	59%	14%	48%	30%
Clarithromycin (2918)	Elim. O ₃	[%]	53%	1%	84%	7%	79%	10%	64%	25%	50%	9%
Ibuprofen (2637)	Elim. O ₃	[%]	19%	2%	-126%	242%	34%	27%	37%	10%	10%	35%
Ciprofloxacin (2384)	Elim. O ₃	[%]	48%	14%	56%	54%	-23%	-819%	28%	93%	34%	34%
Valsartan (4223)	Elim. O ₃	[%]	-325%	-	20%	454%	52%	26%	23%	103%	13%	212%
Losartan (4331)	Elim. O ₃	[%]	34%	14%	67%	51%	79%	38%	47%	141%	20%	6%
Candesartan (4220)	Elim. O ₃	[%]	21%	25%	68%	25%	47%	12%	29%	41%	26%	40%
Galaxolid (2703)	Elim. O ₃	[%]	54%	29%	60%	13%	43%	24%	27%	22%	22%	5%
4- und 5- Methyl-Benzotriazol (4101)	Elim. O ₃	[%]	23%	50%	59%	26%	44%	20%	31%	48%	20%	18%
1-H-Benzotriazol (4097)	Elim. O ₃	[%]	17%	16%	41%	38%	40%	12%	26%	31%	19%	19%
Mittelwert alle Stoffe	Elim. O ₃	[%]	13%	296%	51%	39%	51%	37%	42%	36%	29%	29%
Mittelwert KomS	Elim. O ₃	[%]	50%	8%	77%	4%	65%	7%	54%	16%	39%	22%

* Abweichend zur restlichen Versuchsreihe n=8

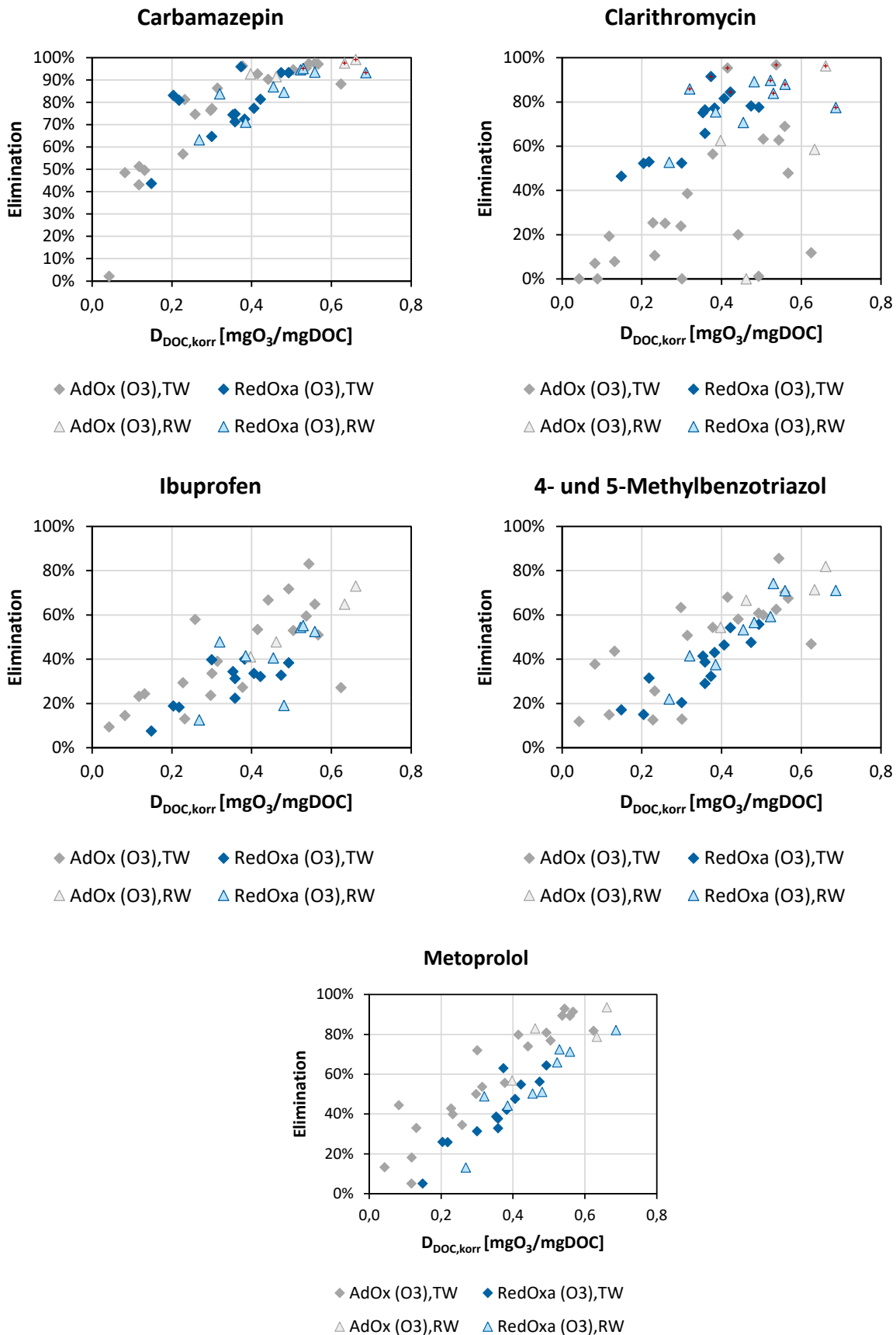


Bild 113: Elimination ausgewählter Spurenstoffe in Abhängigkeit der spezifischen, nitritkorrigierten Ozondosis ($D_{DOC,korr}$), rote Kreuze kennzeichnen Eliminationen bis unter die BG

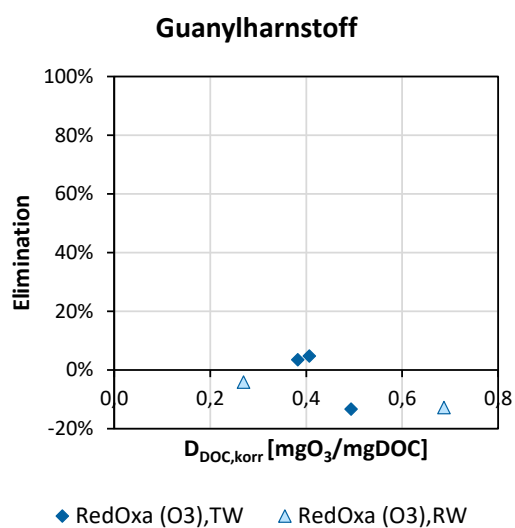
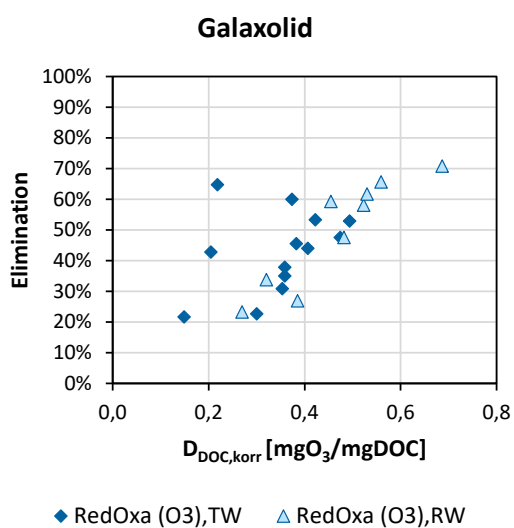
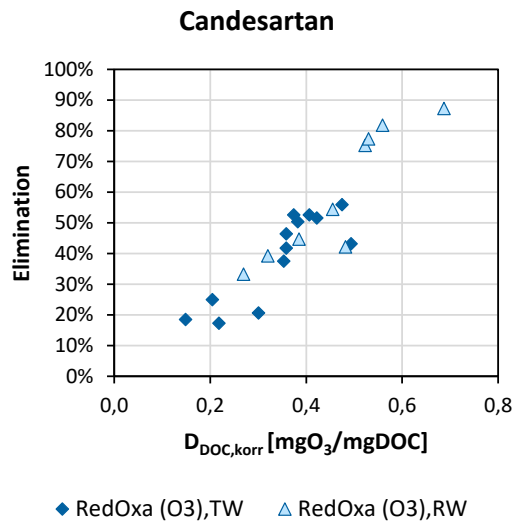
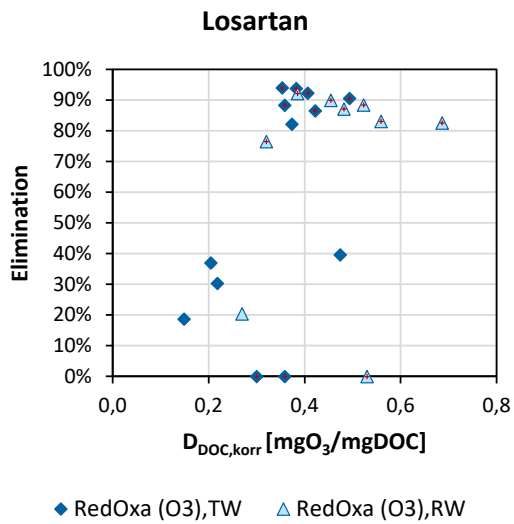
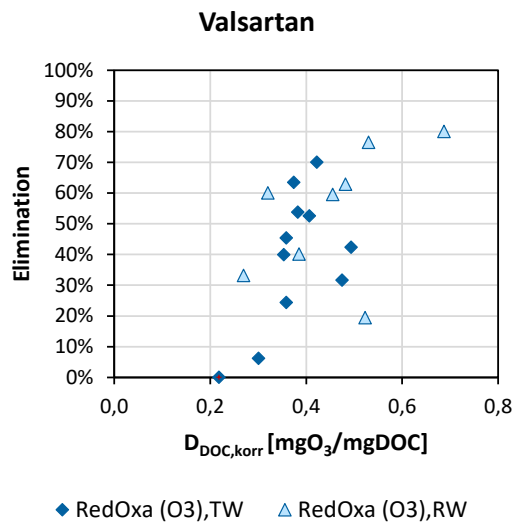
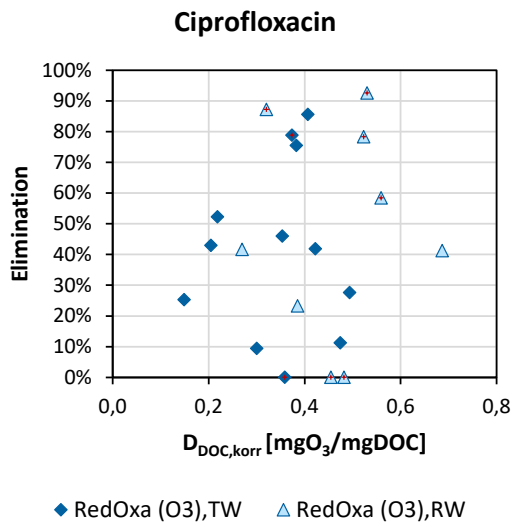


Bild 114: Elimination ausgewählter Spurenstoffe in Abhängigkeit der spezifischen, nitritkorrigierten Ozondosis ($D_{DOC,korr}$), rote Kreuze kennzeichnen Eliminationen bis unter die BG

Tabelle 38: Negative Eliminationen in der Ozonanlage

Stoff	Zuordnung	X-Koordinate	Y-Koordinate	Kommentar
Carbamazepin	AdOx, TW	0,09	- 149 %	
Diclofenac	AdOx, TW	0,09	- 63 %	
Metoprolol	AdOx, TW	0,09	- 30 %	
Sulfamethoxazol	AdOx, TW	0,09	- 93 %	
Clarithromycin	AdOx, TW	0,12	- 8 %	
Ibuprofen	AdOx, TW	0,09	- 19 %	
Ibuprofen	AdOx, TW	0,12	- 15 %	
Ibuprofen	RedOxA, TW	0,37	- 423 %	
Ibuprofen	RedOxA, RW	0,69	- 692 %	Zulaufwert < BG
Ciprofloxacin	RedOxA, TW	0,36	- 524 %	Zulaufwert < BG
Valsartan	RedOxA, TW	0,2	- 650 %	Zulaufwert < BG
Valsartan	RedOxA, RW	0,56	- 176 %	
4- und 5-Methylbenzotriazol	AdOx, TW	0,09	- 21 %	
4- und 5-Methylbenzotriazol	AdOx, TW	0,12	- 36 %	
4- und 5-Methylbenzotriazol	AdOx, TW	0,26	- 41 %	
1H-Benzotriazol	AdOx, TW	0,09	- 14 %	
1H-Benzotriazol	AdOx, TW	0,12	- 24 %	
1H-Benzotriazol	AdOx, TW	0,26	- 18 %	
Mittelwert KomS	AdOx, TW	0,09	- 37 %	
Mittelwert Alle Stoffe	RedOxA, TW	0,2	- 14 %	

9.6 Ergänzende Auswertungen für den GAK-Filter

9.6.1 Standardparameter

Tabelle 39: Elimination verschiedener Parameter im Aktivkohlefilter im GAK-Betrieb (n=3)

			Mittelwert	Min	Max	VK
Bettvolumina	BV	[m ³ /m ³]	73.689	73.107	74.088	1%
Tageswassermenge	Ablauf KA	l/s	119	117	121	2%
Leitfähigkeit	Ablauf KA	mS/m	116	89	137	21%
SAK₂₅₄	Elim.	[%]	20%	15%	27%	32%
CSB Filtriert	Elim.	[%]	26%	21%	30%	18%
DOC	Elim.	[%]	18%	12%	24%	46%
Carbamazepin (2667)	Elim.	[%]	58%	52%	64%	11%
Diclofenac (2639)	Elim.	[%]	67%	62%	70%	6%
Metoprolol (2656)	Elim.	[%]	66%	63%	68%	4%

Sulfamethoxazol (2691)	Elim.	[%]	-59%	-107%	-30%	-70%
Clarithromycin (2918)	Elim.	[%]	57%	47%	63%	15%
Ibuprofen (2637)	Elim.	[%]	48%	39%	60%	22%
Ciprofloxacin (2384)	Elim.	[%]	14%	-12%	62%	286%
Valsartan (4223)	Elim.	[%]	-618%*	-1254%*	18%*	-145%*
Losartan (4331)	Elim.	[%]	60%	52%	67%	13%
Candesartan (4220)	Elim.	[%]	9%	-1%	14%	96%
Galaxolid (2703)	Elim.	[%]	58%	46%	75%	26%
4- und 5- Methyl-Benzotriazol (4101)	Elim.	[%]	50%	17%	67%	58%
1-H-Benzotriazol (4097)	Elim.	[%]	41%	36%	46%	13%
MW	Elim.	[%]	5%	-54%	36%	973%
MW Koms	Elim.	[%]	38%	33%	42%	12%

*nur zwei Probenahmen berücksichtigt

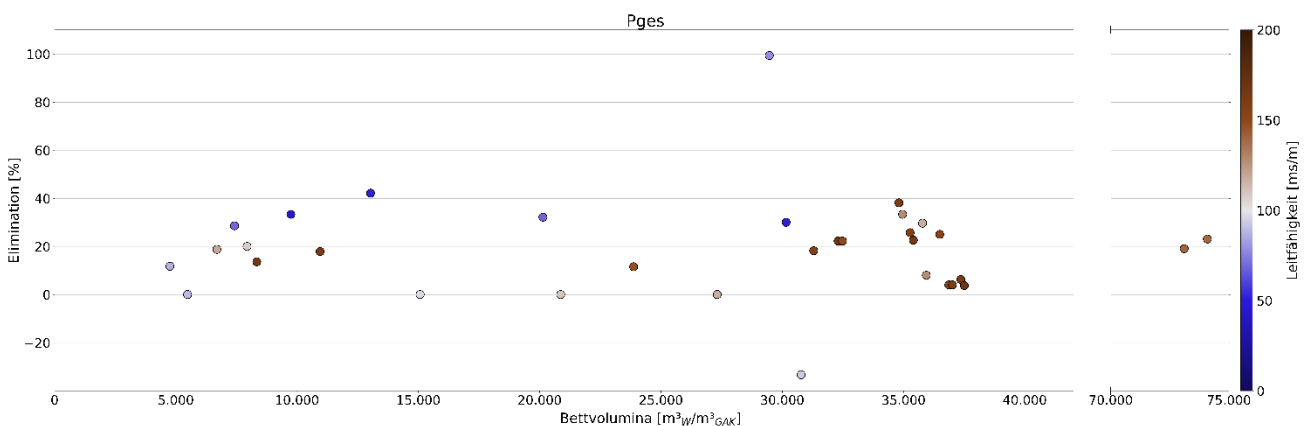


Bild 115: Elimination von P_{ges} in Abhängigkeit der BV im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV)

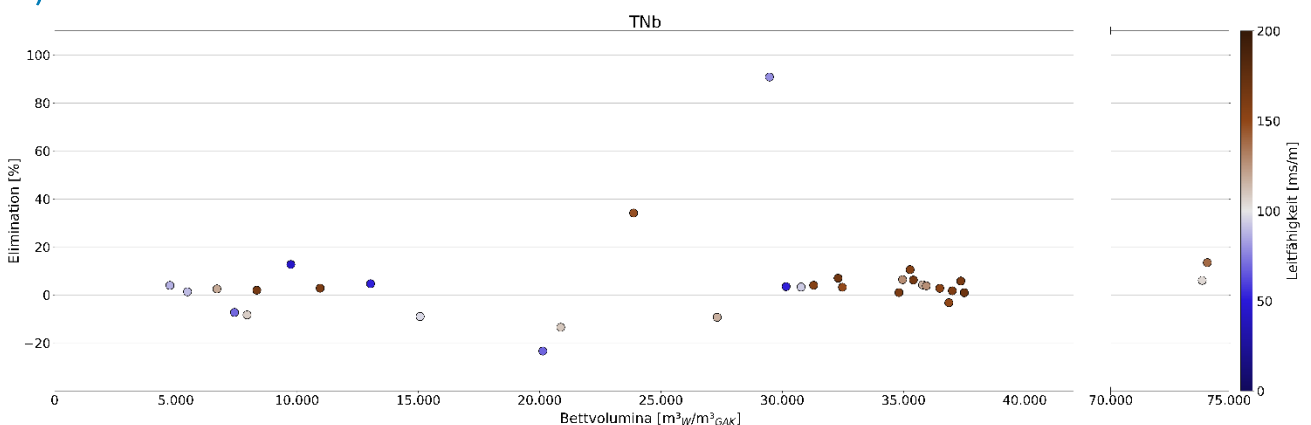


Bild 116: Elimination von TN_b in Abhängigkeit der BV im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV)

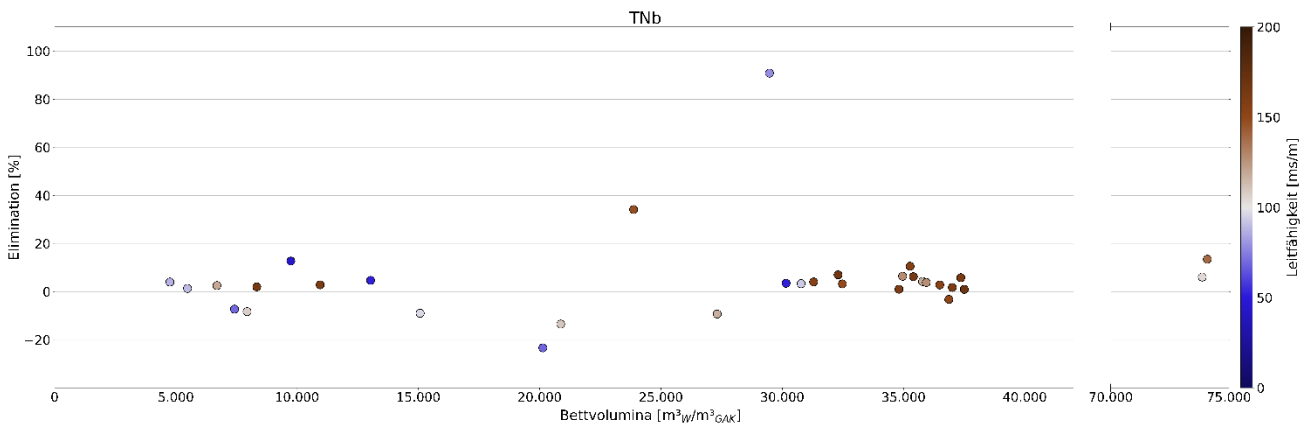


Bild 117: Elimination von Trübung in Abhängigkeit der BV im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV)

9.6.2 Spurenstoffe

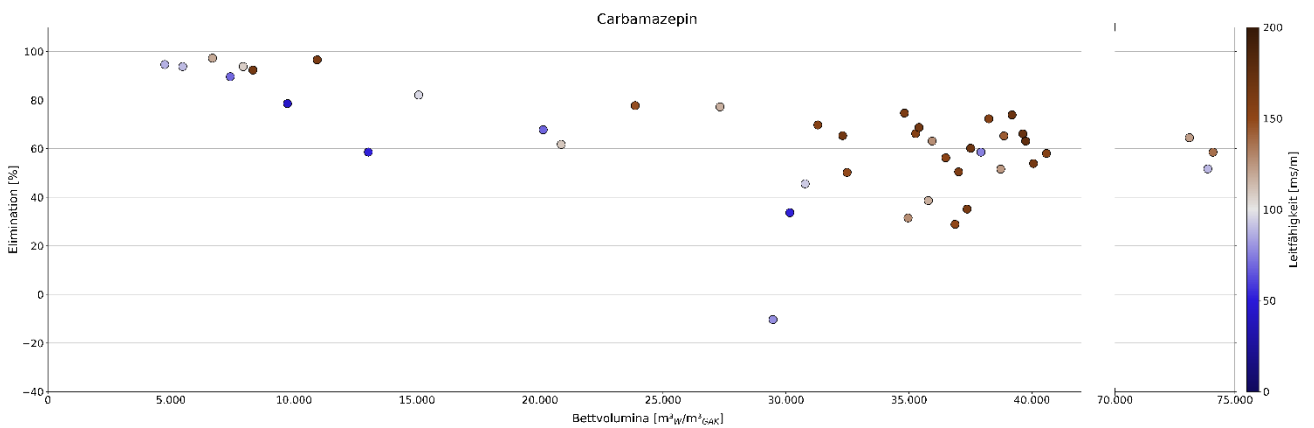


Bild 118: Elimination von Carbamazepin in Abhängigkeit der BV im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV)

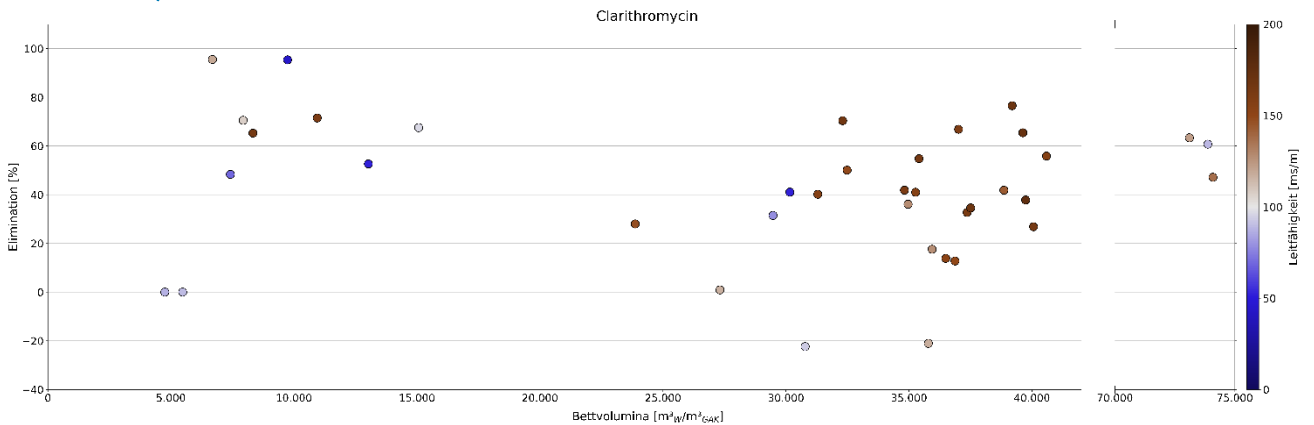


Bild 119: Elimination von Clarithromycin in Abhängigkeit der BV im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV)

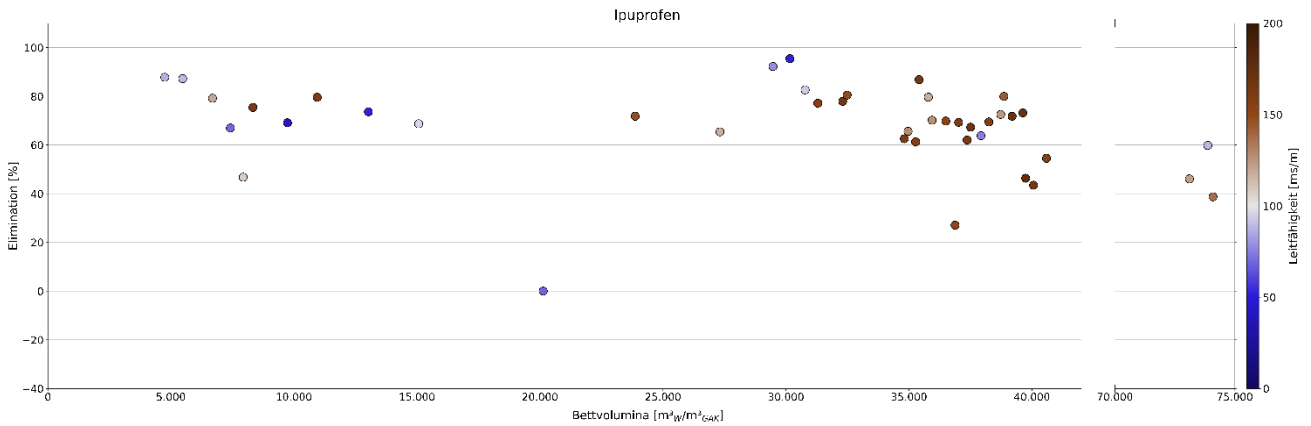


Bild 120: Elimination von Ibuprofen in Abhängigkeit der BV im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV)

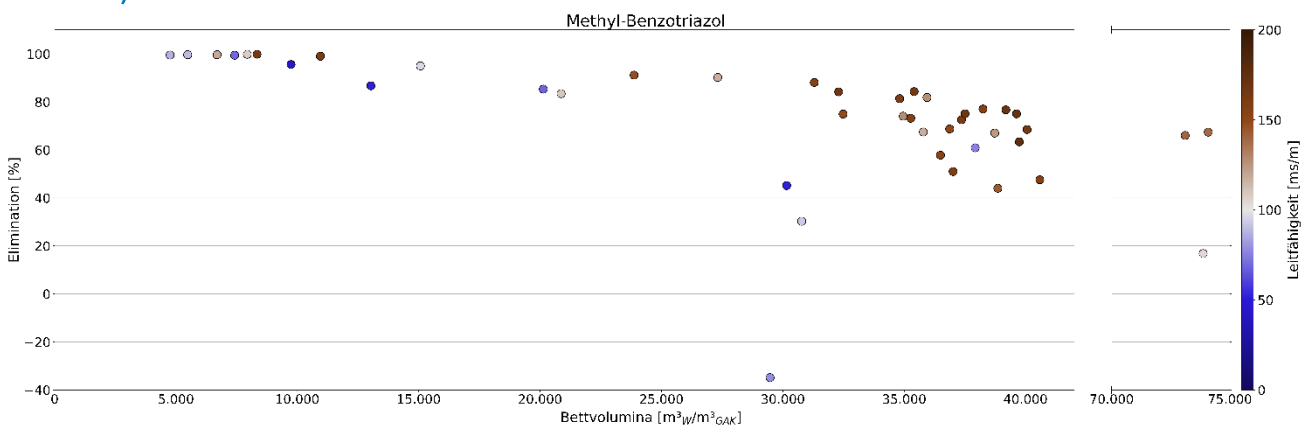


Bild 121: Elimination von 4- und 5-Methylbenzotriazol in Abhängigkeit der BV im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV)

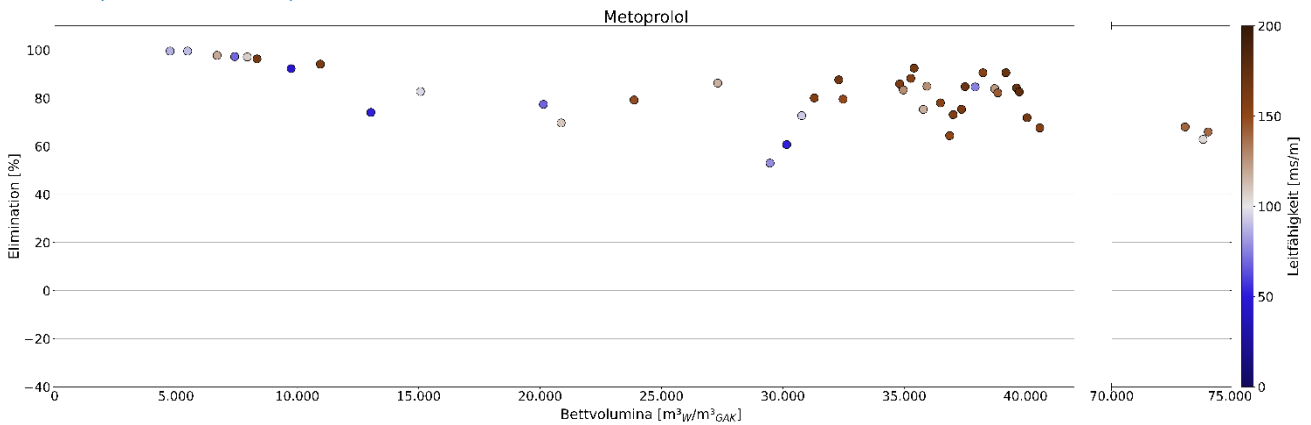


Bild 122: Elimination von Metoprolol in Abhängigkeit der BV im Vergleich AdOx (bis ca. 40.000 BV) und RedOxA (ab ca. 73.000 BV)

9.7 Ergänzende Auswertung der Versuche Ozon + BAK

Tabelle 40: Elimination im Kombinationsverfahren

		30% (n=7)	20% (n=9)	20% + PL (n=2)
Ozondosis Nitritkorrigiert	[mgO ₃ /L]	4,0±0,5	2,9±0,5	2,6±0,2

spez. Ozondosis (Nitritkorrigiert)	[mgO ₃ /mgDOC]	0,52±0,09	0,4±0,05	0,33±0,04			
eta SAK _{254'} Online	[%]	29±1,8	20±0,4	20±0,08			
eta SAK _{254,korr} Labor	[%]	32±4	29±5,6	-8±36			
SAK ₂₅₄ Online, Zulauf	[1/m]	15,2±4,1	14,5±2,9	17,2±0,2			
SAK ₂₅₄ Online, Ablauf	[1/m]	10,8±3,1	11,6±2,3	13,7±0,1			
Tageswassermenge Ablauf KA	[L/s]	257±155	149±63	140±15			
Leitfähigkeit Ablauf KA	[mS/m]	90±73	108±35	128±12			
		Elim. O ₃	Elim. O ₃ +BAK	Elim. O ₃	Elim. O ₃ +BAK	Elim. O ₃	Elim. O ₃ +BAK
SAK ₂₅₄	[%]	33±5	44±4	29±6	41±3	-8,2±36	23±15
CSB _{Filtriert}	[%]	7,9±10	21±10	6,7±10,7	25±11	-6±17	21±5
DOC	[%]	5±3	20±3	5,8±2	22±5	-3±6	17±2
Carbamazepin (2667)	[%]	94±1	74±23	78±6	75±8	70±7	61±1
Diclofenac (2639)	[%]	93±6	98±1	80±4	94±2	70±8	92±1
Metoprolol (2656)	[%]	68±8	76±13	45±7	75±5	35±5	58±7
Sulfamethoxazol (2691)	[%]	79±7	74±7	70±7	65±4	59±8	43±10
Clarithromycin (2918)	[%]	84±6	87±5	79±7	88±4	64±16	87±9
Ibuprofen (2637)	[%]	-126±305	69±41	34±9	90±4	37±4	91±2
Ciprofloxacin (2384)	[%]	56±30	45±44	23±191	11±84	28±26	46±11
Valsartan (4223)	[%]	20±90	75±17	52±14	89±3	23±24	89±4
Losartan (4331)	[%]	67±34	68±35	79±30%	72±33	47±66	47±66
Candesartan (4220)	[%]	68±17	74±11	47±5	57±7	29±12	35±26
Galaxolid (2703)	[%]	60±8	71±3	43±10	69±5	27±6	45±18
4- und 5- Methyl-Benzotriazol (4101)	[%]	59±15	66±16	44±9	71±4	31±15	69±1
1-H-Benzotriazol (4097)	[%]	41±16	37±26	40±5	55±10	26±8	52±3
Mittelwert alle Stoffe	[%]	51±20	70±7	51±19	70±8	42±15	63±7
Mittelwert KomS	[%]	77±3	74±10	65±5	75±3	54±9	66±0,4

9.7.1 Standardparameter

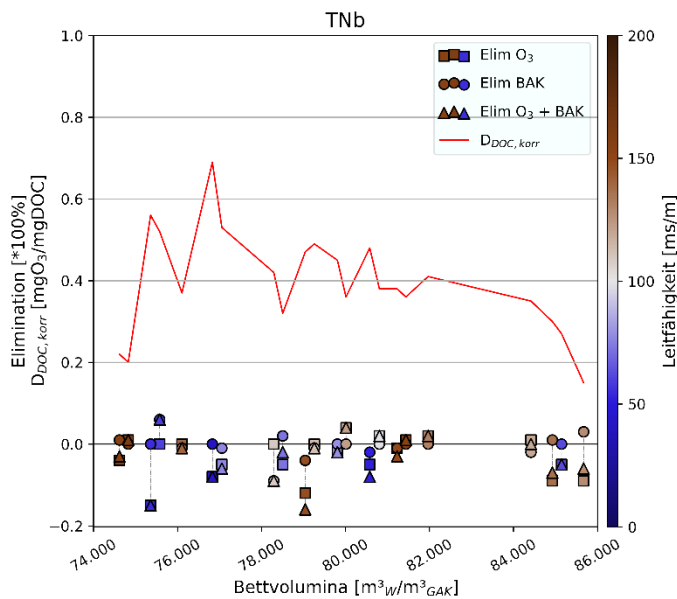


Bild 123: Elimination von TNb in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis

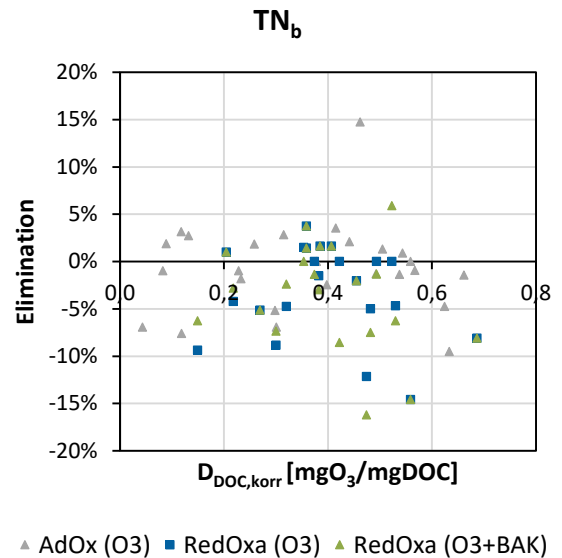


Bild 124: Elimination von TNb in der BAK in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis

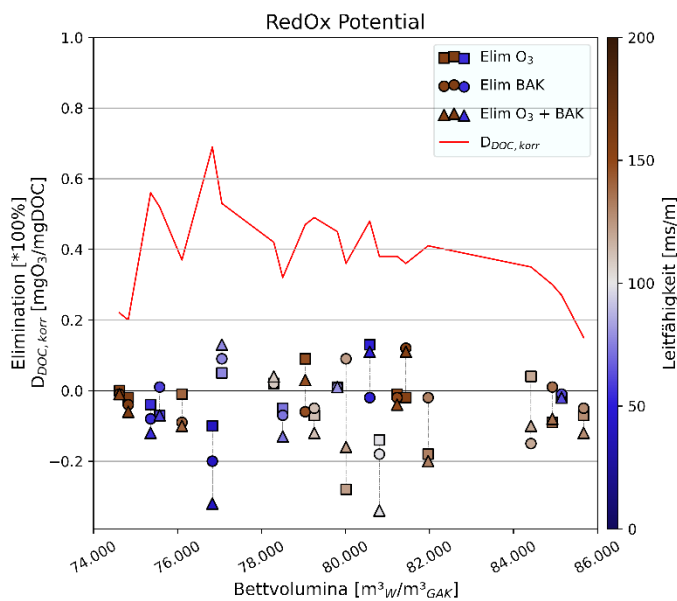


Bild 125: Elimination von Redox Potential in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis

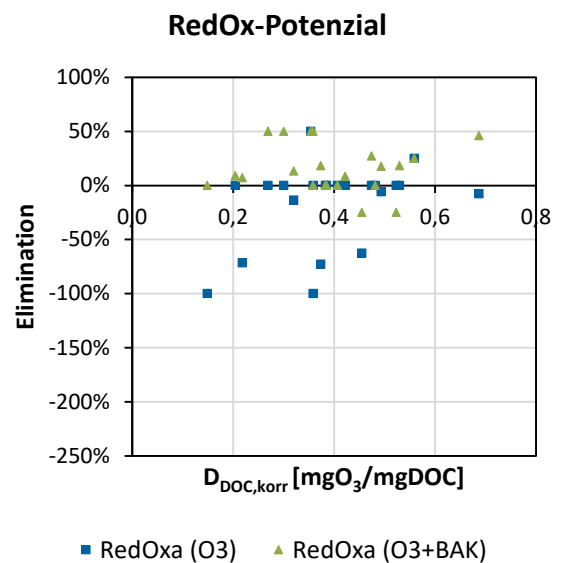


Bild 126: Elimination von Redox Potential in der BAK in Abhängigkeit der spezifischen TN Ozondosis

9.7.2 Spurenstoffe

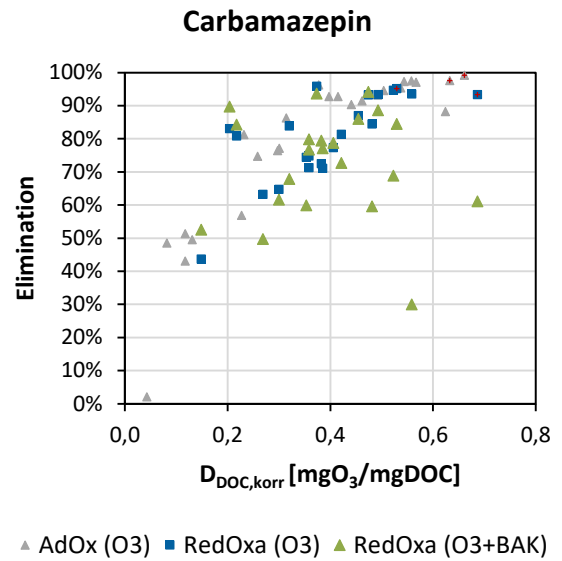
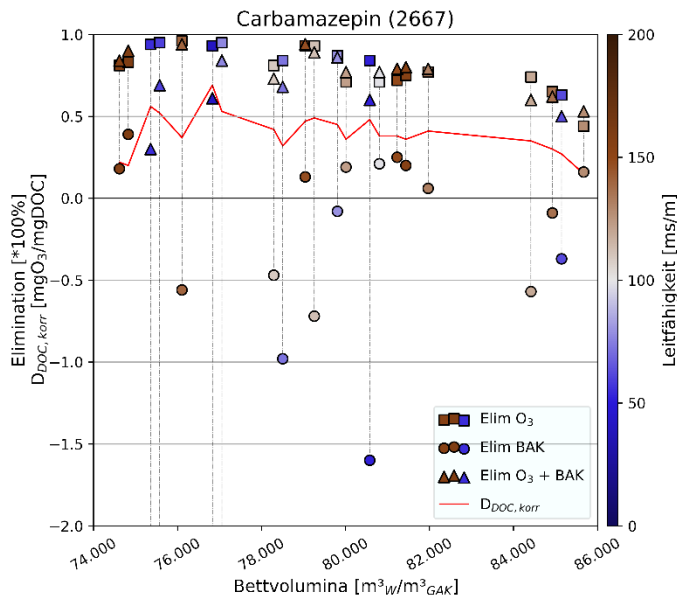


Bild 127: Elimination von Carbamazepin in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis

Bild 128: Elimination von Carbamazepin in der BAK in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis

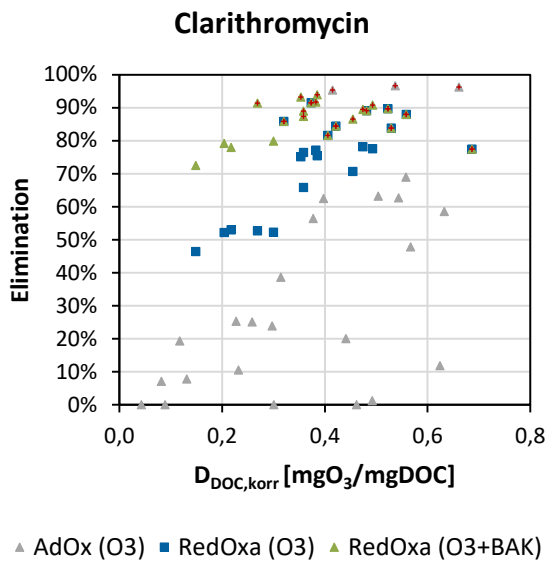
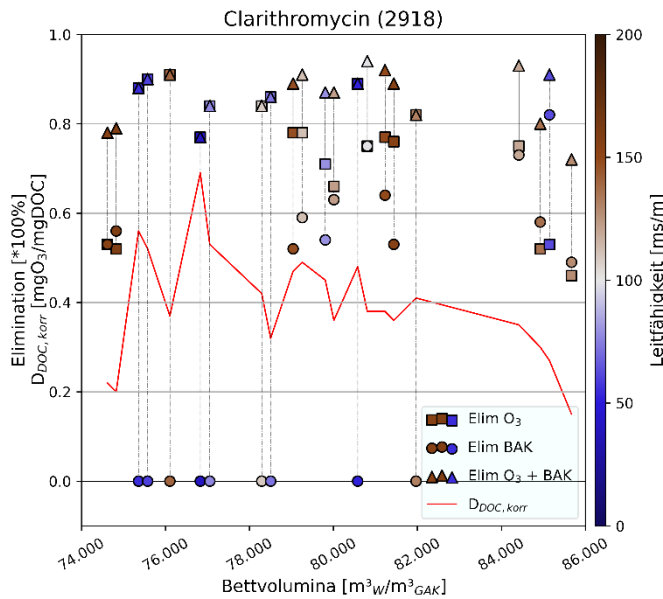


Bild 129: Elimination von Clarithromycin in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis

Bild 130: Elimination von Clarithromycin in der BAK in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis

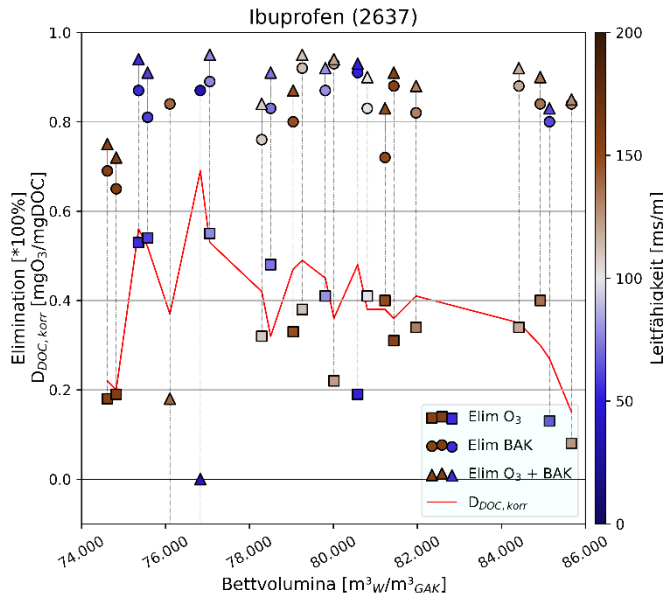


Bild 131: Elimination von Ibuprofen in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis

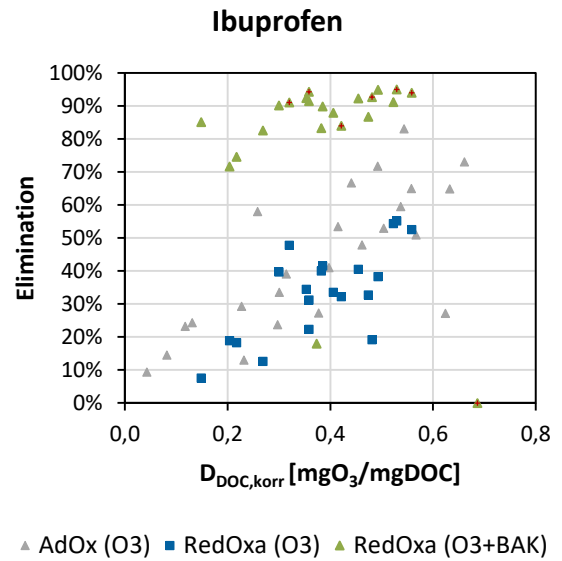


Bild 132: Elimination von Ibuprofen in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis

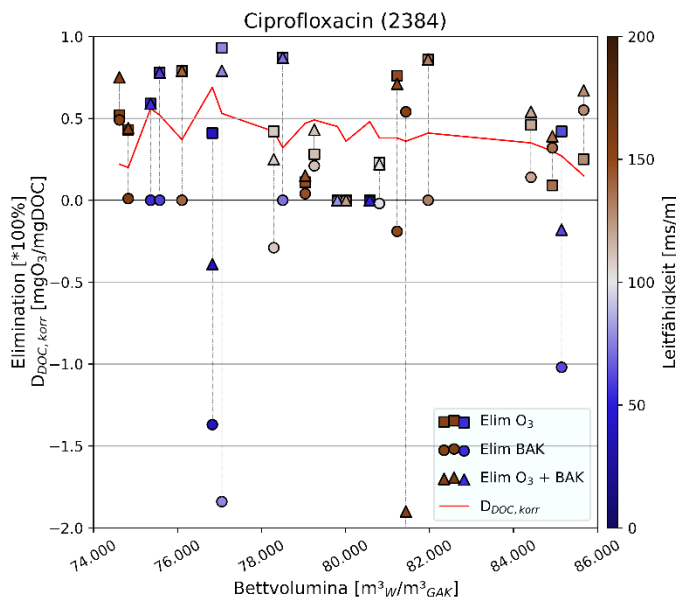


Bild 133: Elimination von Ciprofloxacin in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis

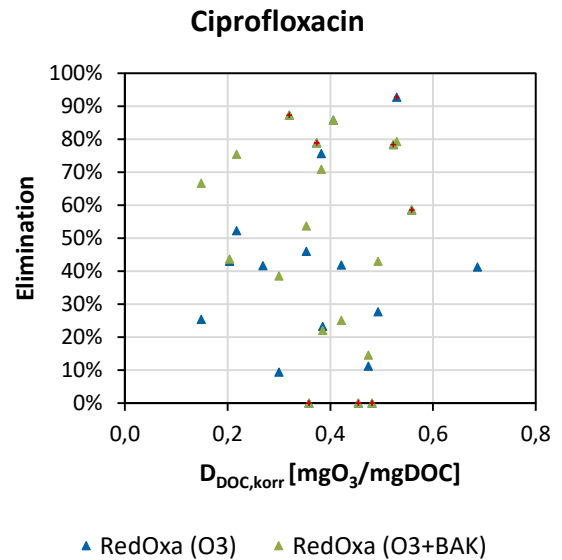


Bild 134: Elimination von Ciprofloxacin in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis

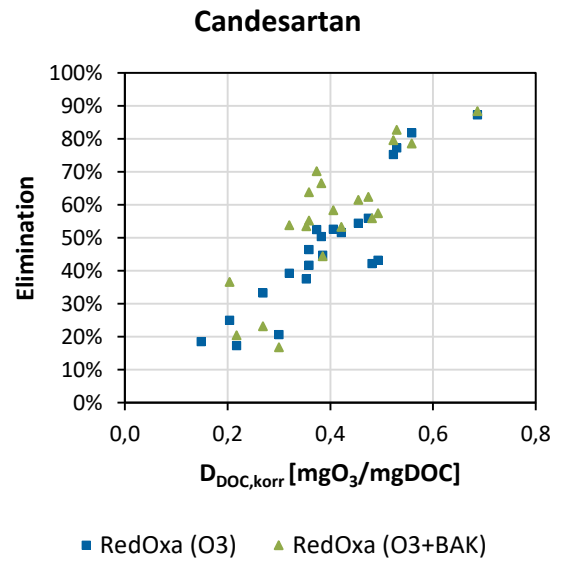
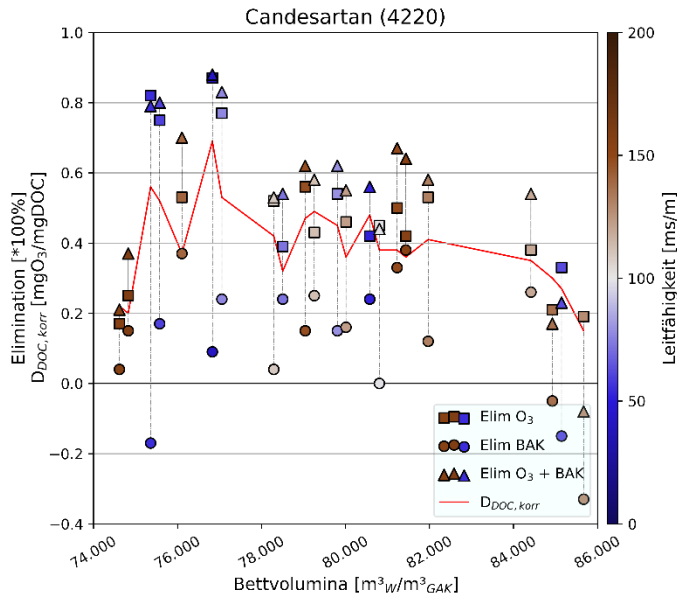


Bild 135: Elimination von Candesartan in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis

Bild 136: Elimination von Candesartan in der BAK in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis

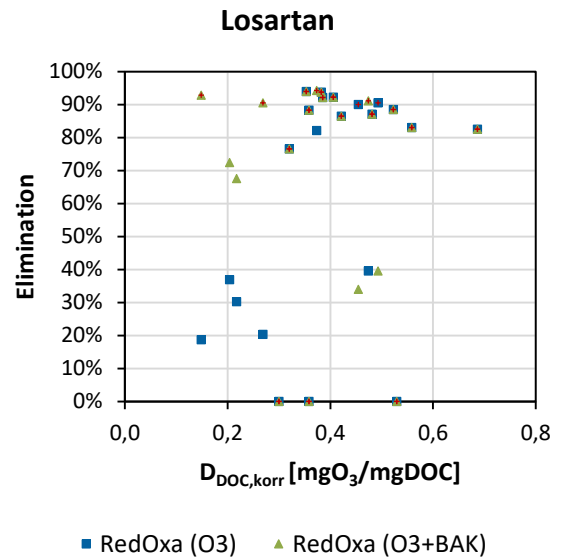
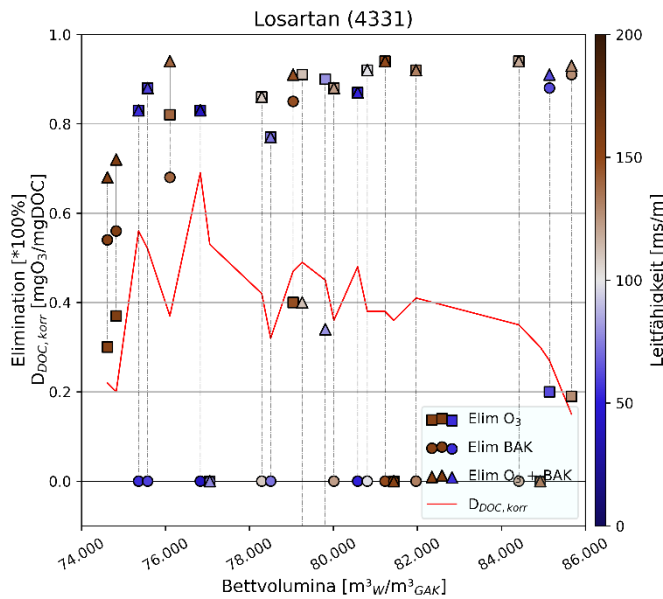


Bild 137: Elimination von Losartan in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis

Bild 138: Elimination von Losartan in der BAK in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis

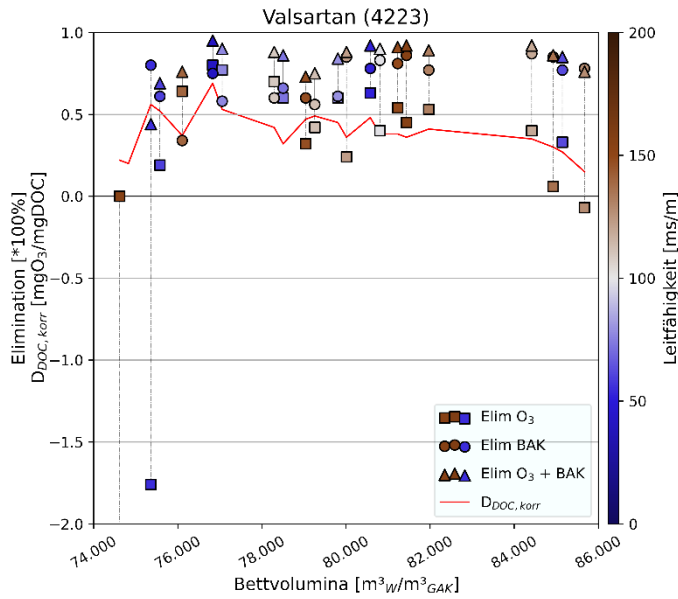


Bild 139: Elimination von Valsartan in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis

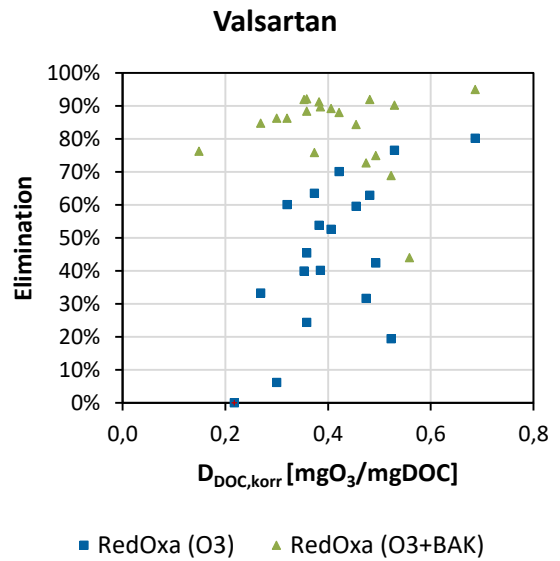


Bild 140: Elimination von Valsartan in der BAK in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis

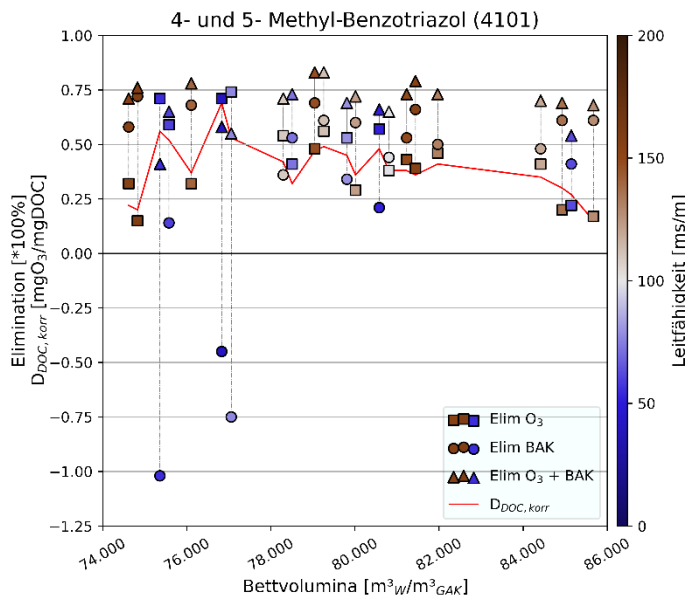


Bild 141: Elimination von 4- und 5-Methylbenzotriazol in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis

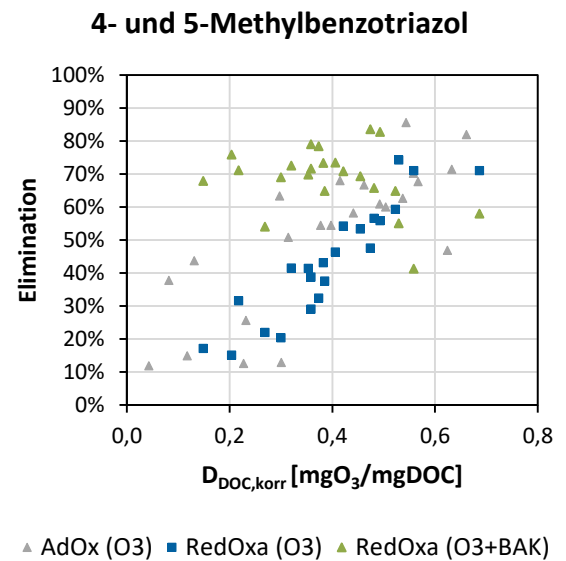


Bild 142: Elimination von 4- und 5-Methylbenzotriazol in der BAK in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis

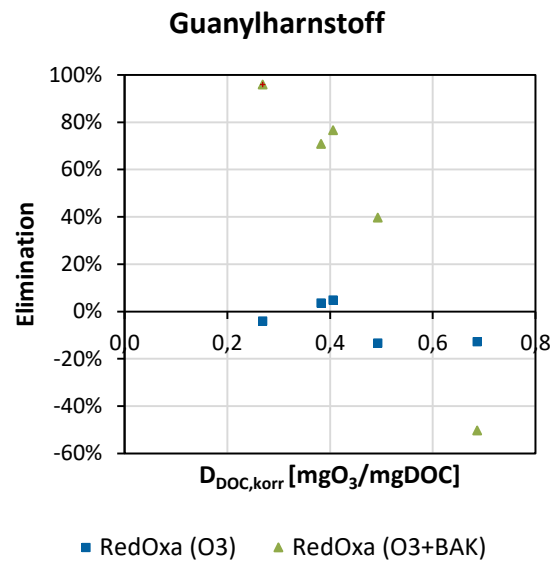
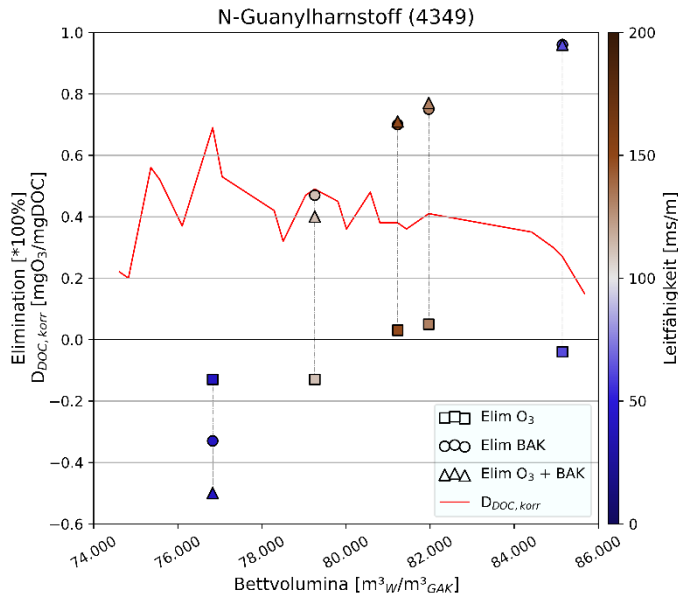


Bild 143: Elimination von N-Guanylharnstoff in der BAK in Abhängigkeit der BV mit Darstellung der Leitfähigkeit und der spezifischen Ozondosis

Bild 144: Elimination von N-Guanylharnstoff in der BAK in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis

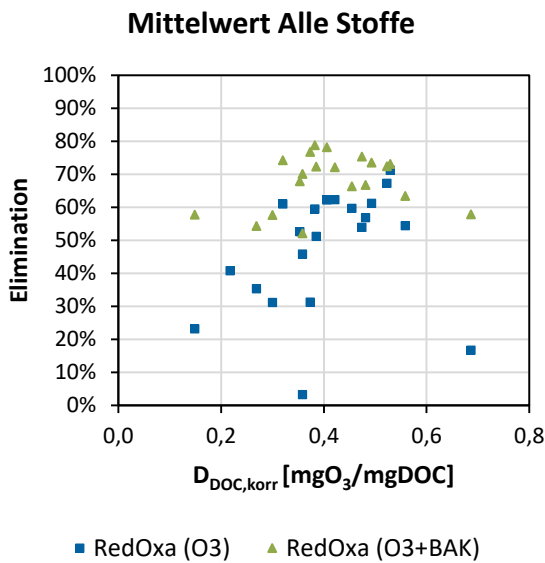


Bild 145: Mittlere Elimination der sechs Leitsubstanzen nach KomS NRW in der BAK in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis

Tabelle 41: Negative Eliminationen in der Ozonanlage

Stoff	Zuordnung	X-Koordinate	Y-Koordinate	Kommentar
Carbamazepin	AdOx (O3)	0,09	- 149 %	
Diclofenac	AdOx (O3)	0,09	- 63 %	
Metoprolol	AdOx (O3)	0,09	- 30 %	

Sulfamethoxazol	AdOx (O3)	0,09	- 93 %	
Clarithromycin	AdOx (O3)	0,12	- 8 %	
Ibuprofen	AdOx (O3)	0,09	- 19 %	
Ibuprofen	AdOx (O3)	0,12	- 15 %	
Ibuprofen	RedOxA (O3)	0,37	- 423 %	
Ibuprofen	RedOxA (O3)	0,69	- 692 %	Zulaufwert < BG
Ciprofloxacin	RedOxA (O3)	0,36	- 524 %	Zulaufwert < BG
Ciprofloxacin	RedOxA (O3+BAK)	0,36	-190%	Zulaufwert < BG
Valsartan	RedOxA (O3)	0,2	- 650 %	Zulaufwert < BG
Valsartan	RedOxA (O3)	0,56	- 176 %	
Valsartan	RedOxA (O3+BAK)	0,2	-2420 %	Zulaufwert < BG
Valsartan	RedOxA (O3+BAK)	0,22	-5680 %	Zulaufwert < BG
Candesartan	RedOxA (O3+ BAK)	0,15	-8 %	
4- und 5-Methylbenzotriazol	AdOx (O3)	0,09	- 21 %	
4- und 5-Methylbenzotriazol	AdOx (O3)	0,12	- 36 %	
4- und 5-Methylbenzotriazol	AdOx (O3)	0,26	- 41 %	
1H-Benzotriazol	AdOx (O3)	0,09	- 14 %	
1H-Benzotriazol	AdOx (O3)	0,12	- 24 %	
1H-Benzotriazol	AdOx (O3)	0,26	- 18 %	
Mittelwert KomS	AdOx (O3)	0,09	- 37 %	
Mittelwert Alle Stoffe	RedOxA (O3)	0,2	- 14 %	
Mittelwert Alle Stoffe	RedOxA (O3 + BAK)	0,2	- 127 %	
Mittelwert Alle Stoffe	RedOxA (O3 + BAK)	0,22	- 376 %	

9.7.3 Bestimmung des Aktivkohleaustrages

Tabelle 42: Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse des Aktivkohleaustrags

Eingang	AFS	TOC400	ROC	TIC900	TC
	mg/L	% C	% C	% C	% C
16.11.2021	<0,78	> 100	< 0,1	> 100	> 100
16.11.2021	0,91	20,4	< 0,1	5,2	25,6
16.11.2021	<0,83	36	< 0,1	7,1	43,1
16.11.2021	<0,84	> 100	< 0,1	45	> 100
16.11.2021	1	23	< 0,1	10	33
16.11.2021	<0,84	26	< 0,1	6,3	32,3
16.11.2021	<0,84	29	< 0,1	8,9	37,9
16.11.2021	<0,83	> 100	< 0,1	34	> 100
16.11.2021	<0,92	43	< 0,1	8,1	51,1
16.11.2021	<0,85	41	< 0,1	6,5	47,5

16.11.2021	0,89	22	< 0,1	51	73
16.11.2021	<2,1	31	< 0,1	76	107
18.11.2021	1,1	20	< 0,1	6,2	26,2
18.11.2021	<1,2	> 100	< 0,1	> 100	> 100
18.11.2021	<1,1	37	< 0,1	5,4	42,4
18.11.2021	<1	28	< 0,1	5,7	33,7
18.11.2021	1,3	11	< 0,1	2,2	13,2
18.11.2021	<1,2	> 100	< 0,1	48	> 100
18.11.2021	<1	35,8	< 0,1	5,8	41,6
18.11.2021	<1,5	14	< 0,1	2,3	16,3
18.11.2021	<1,5	42	< 0,1	12	54
18.11.2021	<1,9	30	< 0,1	8,9	38,9
18.11.2021	<1,8	> 100	< 0,1	> 100	> 100
18.11.2021	<2	27	< 0,1	4,7	31,7

9.8 Ergänzende Auswertungen der zusammenfassenden Abbildungen

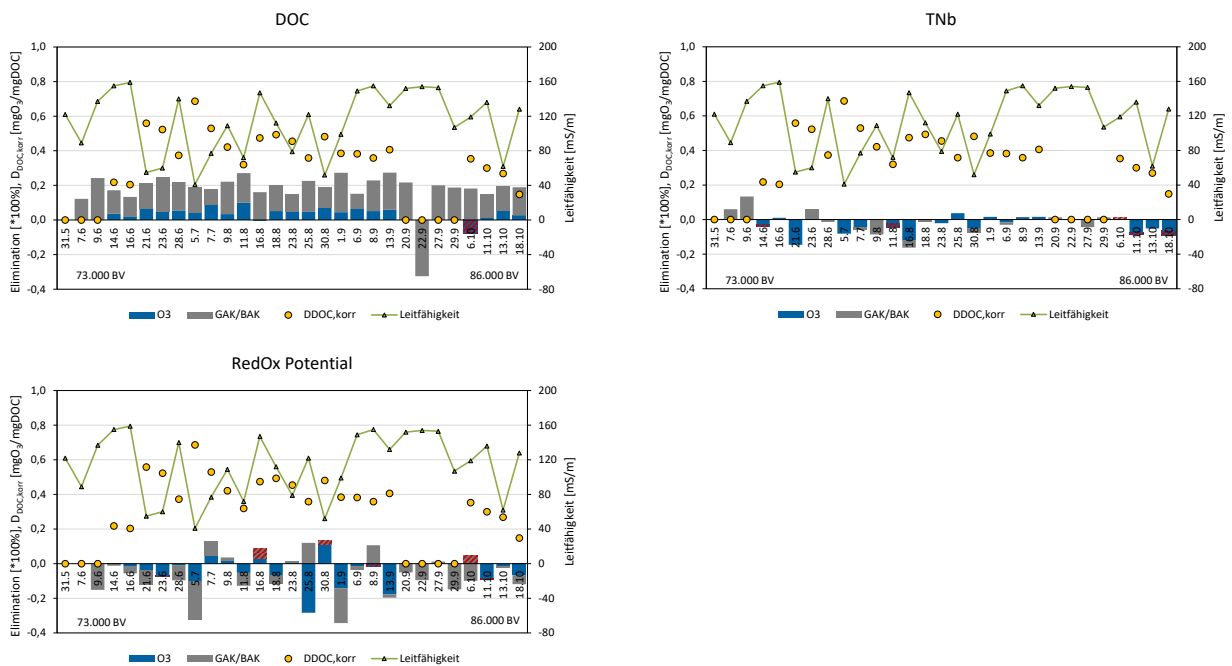


Bild 146: Elimination verschiedener Standardparameter in der Ozonanlage, dem BAK/GAK-Filter

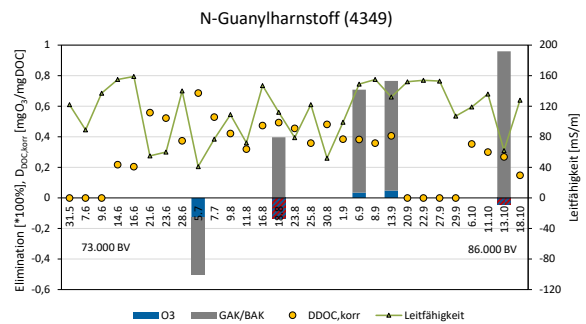
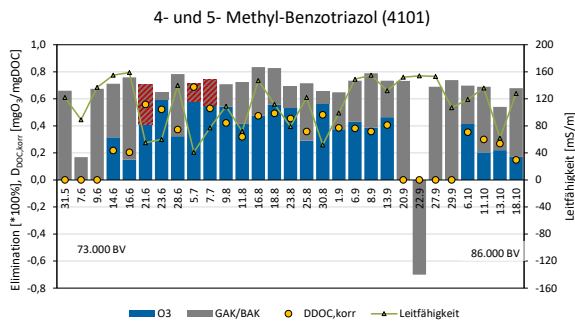
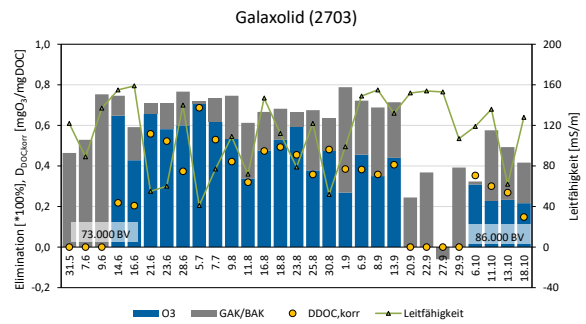
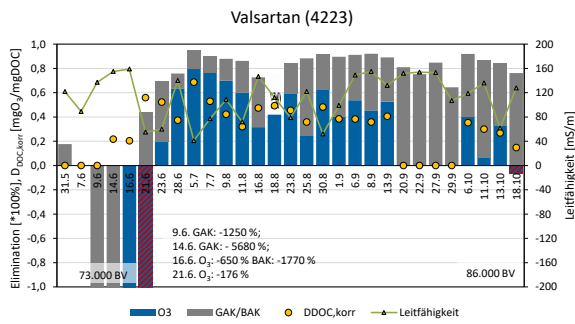
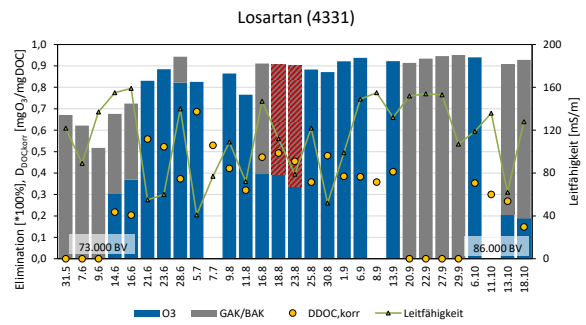
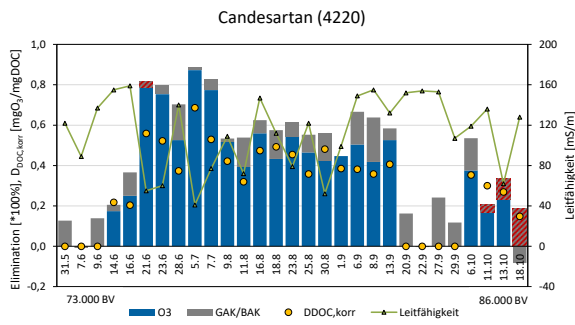
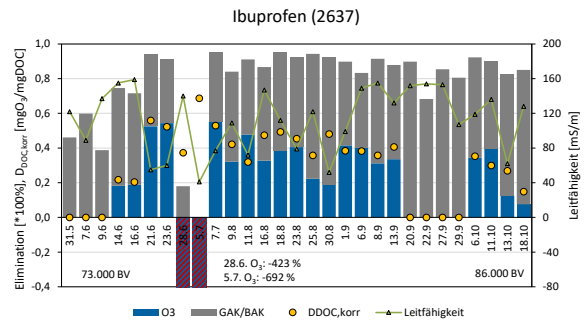
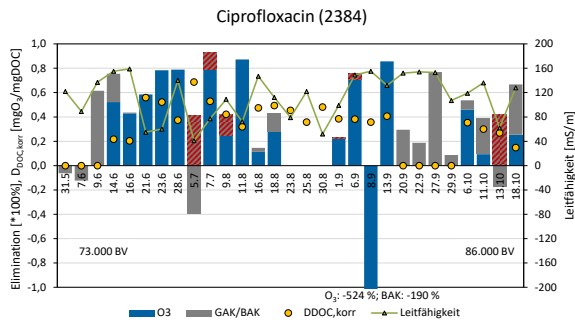
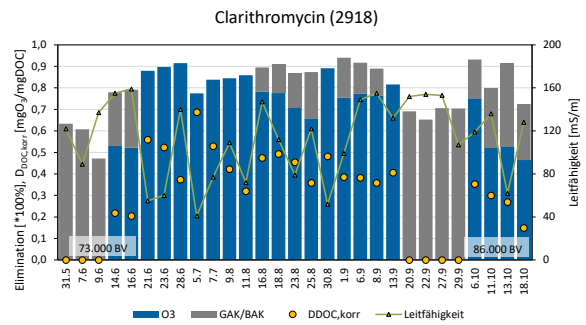
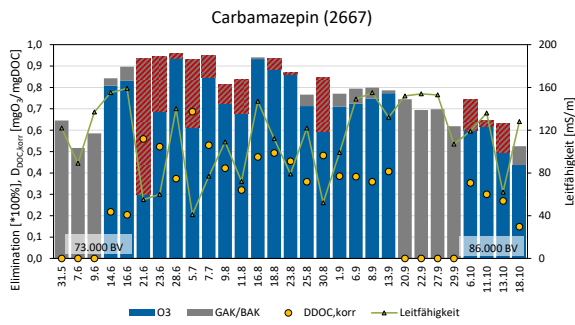


Bild 147: Elimination verschiedener Spurenstoffe in der Ozonanlage, dem BAK/GAK-Filter

Mittelwert alle Stoffe

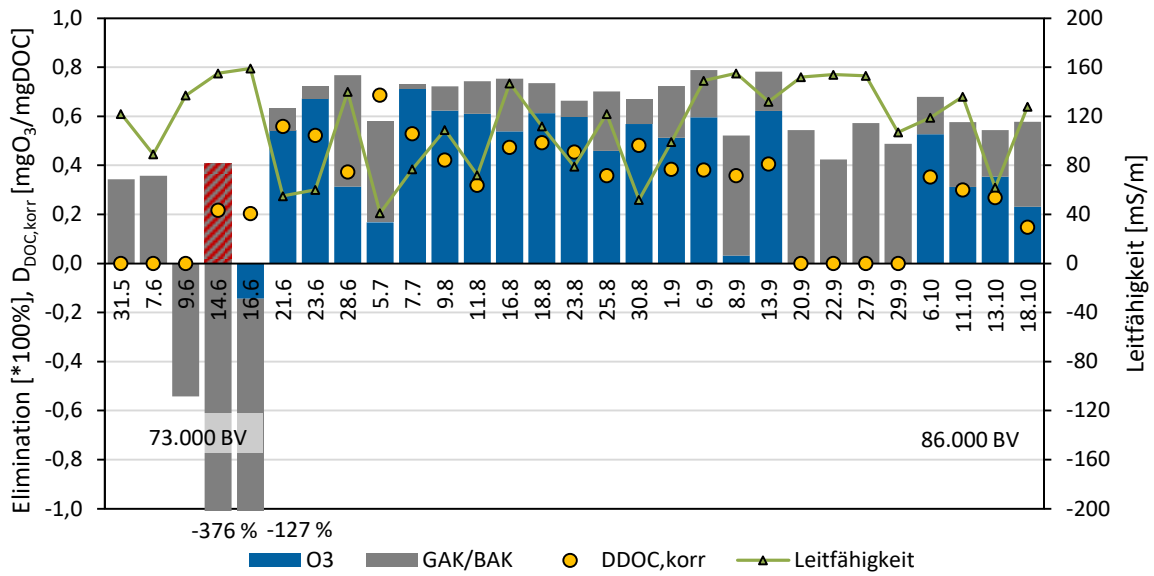


Bild 148: Mittlere Spurenstoffelimination in der Ozonanlage, dem BAK/GAK-Filter

9.9 Zusammenfassung von Online-Daten im Versuchszeitraum

Tabelle 43: Betriebsdaten für die Filtration

Betriebsjahr		„2021“	
Start	Sommerzeit	2021-08-05_00:00	
Ende	Sommerzeit	2021-10-31_23:45	
Anzahl Versuchstage	gerundet	88	
Ablauf KA Su(Q), m3	15minSUM	83,89	
Zulauf AdOx Su(Q), m3	15minSUM	134,29	
Ablauf Probeschacht LF, mS/m	Min	29,65	
Ablauf Probeschacht LF, mS/m	15minAVG	119,44	
Ablauf Probeschacht LF	VK	22,94%	
ISV Beckengruppe 3, ml/g	15minAVG	102,36	
ISV Beckengruppe 3	VK	6,02%	
Filtration := (AdOx-Ozonung) Arbeit, kWh	15minSUM	3,84	
spezifischer Energiebedarf Filtration, Wh/m3	gerechnet	49,51	
aufgelaufene Anteile:			
Rechen Arbeit, kWh	Summe(15min	2,39	
Bypass-Pp Arbeit, kWh	Summe(15min	1.271,81	
Rohwasser-Pp Arbeit, kWh	Summe(15min	22.075,94	
Spülw.Pp Arbeit, kWh	Summe(15min	796,39	
Spülabw.Pp Arbeit, kWh	Summe(15min	1.404,65	
Prozessluftgebl Arbeit, kWh	Summe(15min	n.a.	
Spülluftgebl Arbeit, kWh	Summe(15min	327,02	
Steuerluft Arbeit, kWh	Summe(15min	1.759,29	
Kellerentw.Pp Arbeit, kWh	Summe(15min	105,03	

Filter		Filter-1	Filter-2	Filter-3
Filterschicht		Blähton, gebrochen	Aktivkohle	Biolit (Basalt)
Stützschiicht		Kies	Aktivkohle	Kies
Filter Su(Q), m3	15minSUM	0	auf 2 Wegen beschickt	38,07
Anzahl Spülungen	Summe	0	30	58
Filter Absenkezeit, sek	15minMAX	n.v.	124	300
Filter Absenkezeit	VK	n.v.	9,73%	47,60%
Filtrationsdruck, mbar	15minAVG	n.v.	506	538
Filtrationsdruck	VK	n.v.	2,31%	5,60%
Spüldruck Filter, mbar	MAX[2h]	n.v.	521	772
Spüldruck Filter	VK	n.v.	0,36%	7,32%
delta-p Spülung Filter, mbar	DIFF[-3h; +3h]	n.v.	14	155
delta-p Spülung Filter	VK	n.v.	26,81%	92,88%
Spülwasser Filter, %_Zulauf	gerechnet	n.v.	n.v.	4,52%
Spülabwasser Filter, %_Zulauf	gerechnet	n.v.	n.v.	n.v.
Spülluft Filter, Nm3/m3	gerechnet	n.v.	n.v.	n.v.

Tabelle 44: Betriebsdaten für beispielhafte Betriebsphasen der Ozonung, Teil 1

Betriebsphasen mit steigender Ozondosis, Dosis manuell eingestellt oder in der PLT aus etaSAK254korr gebildet

Betriebsjahr		2021	2021	2021	2021	2021	2021
Betriebsphase		2	4b	4c	4c, N-Dosi.	3a	3b
Start	Winterzeit	2021-06-10 14:30	2021-08-19 13:00	2021-09-03 15:15	2021-09-16 12:00	2021-06-17 12:00	2021-08-13 15:00
Ende	Winterzeit	2021-06-17 11:45	2021-09-02 14:30	2021-09-17 10:00	2021-09-17 09:15	2021-07-11 23:45	2021-08-19 09:00
Sollwert		3	20%	20%	20%	30%	30%
Dimension		mgO3/l	etaSAK254korr	etaSAK254korr	etaSAK254korr	etaSAK254korr	etaSAK254korr
begastes Kompartiment		1-0-0	1-0-0	1-0-0	1-0-0	1-0-0	1-0-0
SAK-Sonde O3zu, Fabrikat_Pfadlänge		Hach _50mm	Hach _50mm	Hach _50mm	Hach _50mm	Hach _50mm	Hach _50mm
SAK-Sonde O3ab, Fabrikat_Pfadlänge		Hach _50mm	Hach _50mm	Hach _50mm	Hach _50mm	Hach _50mm	Hach _50mm
Regelung		Ozon-Dosis	etaSAK254korr	etaSAK254korr	etaSAK254korr	etaSAK254korr	etaSAK254korr
Sonderheit			regnerisch		Stickstoff dosiert	regnerisch	
Anzahl Versuchstage	gerundet	7	14	14	1	24	6
Ablauf Klärwerk Su(Q), m3	15minSUM	102,97	167,38	113,4	98,72	217,46	124,17
Zulauf Pilotanlage RedOxA Su(Q), m3	15minSUM	86,35	87,96	83,88	83,84	87,26	79,32
Filter_1 Ozonung Su(Q), m3	15minSUM	44,09	46,09	43,64	43,84	45,09	45,04
"Teilstrombehandlung"		83,9%	52,6%	74, %	84,9%	40,1%	63,9%
Anteil Ozonung an RedOxA		51,1%	52,4%	52, %	52,3%	51,7%	56,8%
Ablauf Probeschacht LF, mS/m	15minAVG	155,8	102,4	139,3	144,2	112,4	127,9
Anzahl RW Tage (LF,dM < 100 mS/m)		0	6	0	0	15	0
Produktgas Konz., gO3/Nm3	15minAVG	172,9	172,7	165,9	171,4	169,4	165,6
	VK	16,2%	16,3%	21,9%	20,6%	19,2%	14,4%
Rohwasser SAK254korr, 1/m	15minAVG	31,76	15,25	18,02	21,05	16,	18,19
Ablauf Ozonung SAK254korr, 1/m	15minAVG	18,09	12,2	14,46	16,87	11,87	12,8
Ablauf Ozonung eta_SAK254korr, %_Zulauf	15minAVG	42,22	20,09	19,8	19,87	26,65	29,69
	VK	32,5%	13,5%	15, %	8,4%	18,3%	6,2%
Sollwert Ozondosis mg/l	15minAVG		2,8	3,5	3,2	4,5	4,4
aus etaSAK254korr in der Leittechnik gebildet	VK		21,6%	21,5%	7,8%	13,6%	9,9%
Ablauf Ozonung Konz., mgO3/l	Mittelwert		0,03	0,19	0,13	0,15	0,03
zum Restozonv. Konz., gO3/Nm3	Mittelwert		0,43	0,56	0,43	0,88	1,01
	VK		28,7%	54,8%	55,1%	25,4%	54,1%

Tabelle 45: Betriebsdaten für beispielhafte Betriebsphasen der Ozonung, Teil 2

Betriebsphasen mit steigender Ozondosis, Dosis manuell eingestellt oder in der PLT aus etaSAK254korr gebildet

Betriebsjahr		2021	2021	2021	2021	2021	2021
Betriebsphase		2	4b	4c	4c, N-Dosi.	3a	3b
Start	Sommerzeit	2021-06-10 14:30	2021-08-19 13:00	2021-09-03 15:15	2021-09-16 12:00	2021-06-17 12:00	2021-08-13 15:00
Ende	Sommerzeit	2021-06-17 11:45	2021-09-02 14:30	2021-09-17 10:00	2021-09-17 09:15	2021-07-11 23:45	2021-08-19 09:00
Aussenluft TI, °C	15minAVG	23,4	18,4	20,3	18,2	21,7	19,8
Kühlmittel Su(Q), m3/h	15minAVG	3,	3,	2,9	2,9	3,	3,
Kühler Vorlauf TI, °C	manuellAVG						
Kühler Rücklauf TI, °C	15minAVG	20,7	16,9	17,4	15,7	17,5	17,9
Ozonung Arbeit, kWh	15minSUM		4,25	4,88	2,79	5,05	5,3
Erzeugung Arbeit, kWh	15minSUM	1,56	2,89	3,37	1,73	3,35	3,7
Kühlung Arbeit, kWh	15minSUM	0,84	1,09	1,23	0,81	1,23	1,3
Restozonv. Arbeit, kWh	15minSUM	0,29	0,33	0,32	0,33	0,33	0,34
Messtechnik und Begleitheizung, kWh	15minSUM		0,09				0,09
Ablauf Ozonung eta_SAK254korr, %_Zulauf	15minAVG	41,9%	20,1%	19,8%	19,9%	26,6%	29,7%
Produktgas Fracht, kgO3/h	15minAVG	0,528	0,507	0,603	0,567	0,8	0,74
Ozonung, spezif. Energ.bedarf, kWh/kgO3	15minAVG		34,31	33,56	20,1	26,32	29,91
Ozonung, kWh/kgO3	berechnet		34,49	33,98	20,8	26,61	29,81
Ozonung Dosis, gO3/m3	15minAVG	2,97	2,75	3,36	3,19	4,39	4,09
Produktgas m_Anteil, kgO3/kgO2	15minAVG	12,3%	12,3%	12,1%	12,4%	12,2%	11,8%
Kühler delta_Temp., K	15minAVG						
Kühllast Leistung, kW	15minAVG						
Ozon Ablauf Fracht, gO3/h	15minAVG	1,08	5,74	31,22	23,34	20,64	4,9
Ozon Abgas Fracht, gO3/h, abgeschätzt	15minAVG		12,94	15,8	11,76	27,35	31,7
Ozon Ablauf m_Anteil, %_Produkt	15minAVG	0,2%	1,3%	5,3%	4,2%	3,3%	0,7%
Ozon Abgas m_Anteil, %_Produkt	15minAVG		2,4%	2,5%	2, %	3,4%	4,2%
Prozeßluft Arbeit, kWh	15minSUM						
	VK						
Kühllast thermisch / elektrisch, kW/(4*kWh/15min)	berechnet						

Legende

- 15minAVG
- 15minSUM
- manuellAVG
- VK

Mittelwert über alle 15-minütigen Mittelwerte der Betriebsphase
 Mittelwert über alle 15-minütigen Summen der Betriebsphase
 Mittelwert über alle manuell aufgenommenen Werte der Betriebsphase
 Variationskoeffizient als „Standardabweichung der Stichprobe / Mittelwert“

10 LITERATURVERZEICHNIS

- ABEGGLEN C. [et al.]** Ozonung von gereinigtem Abwasser - Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf [Bericht]. - Studie der Eawag im Auftrag des Bundesamts für Umwelt BAFU und des AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft des Kantons Zürich, in enger Zusammenarbeit mit BMG Engineering AG und Hunziker-Betatech AG. eawag aquatic research : [s.n.], 2009.
- ABEGGLEN C. und SIEGRIST H.** Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen. Bundesamt für Umwelt, Bern, Umwelt-Wissen Nr. 1214: 210 S. [Journal]. - 2012.
- ALTMANN J. [et al.]** Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. In: Water research 55, S. 185–193. DOI: 10.1016/j.watres.2014.02.025. [Artikel]. - 2014.
- ALVÁREZ P. M. [et al.]** comparison between catalytic ozonation and activated carbon adsorption/ozone-regeneration processes for wastewater treatment [Artikel] // in Applied Catalysis B: Environmental, Volume 92, Issues 3-4, 11/2009, Pages 393-400. - 2009.
- ANTONIOU M. G. [et al.]** Required ozone doses for removing pharmaceuticals from wastewater effluents [Artikel]. - In: The Science of the total environment 456-457, S. 42–49. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.03.072. : [s.n.], 2013.
- ARGE** Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW - Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination. 2. überarbeitete und erweiterte Auflage. - Köln : [s.n.], 2016.
- ARGE** Spurenstoffe NRW - Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren Vergabenummer 08-058/1 - Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen [Bericht]. - Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren Vergabenummer 08-058/1. Abschlussbericht zur Phase 2, gerichtet an MKULNV des Landes Nordrhein-Westfalen : [s.n.], 2014.
- AUSTERMANN-HAUN U. [et al.]** Spurenstoffelimination auf der Kläranlage Detmold mittels der Kombination von Ozon mit nachgeschalteter Aktivkohlefiltration [Bericht]. - Abschlussbericht, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. : [s.n.], 2017.
- BAHR C., ERNST M. und JEKEL M.** Pilotuntersuchungen zur kombinierten oxidativ-biologischen Behandlung von Klärwerksabläufen für die Entfernung von organischen Spuren- und Wirkstoffen und zur Desinfektion [Journal]. - Schriftenreihe Kompetenzzentrum Wasser Berlin, 1.2004 ff., Band 5 : [s.n.], 2007.
- BAUR B., PINNEKAMP J. und NIEHOFF H.** Umrüstung der Kölner BIOFOR-Flockungsfilter auf Spurenstoffelimination (AdOx Köln) – Abschlussbericht Phase 2, gerichtet an das Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MULNV NRW) [Bericht]. - Hg. v. Stadtentwässerungs-betriebe Köln : [s.n.], 2020.
- BENSTÖM F. [et al.]** AdOx Köln - Umrüstung der Kölner BIOFOR-Flockungsfilter auf Spurenstoffelimination – Phase 1. Hg. v. Stadtentwässerungs-betriebe Köln [Bericht]. - 2013.
- BENSTÖM F.** Granulierte Aktivkohle zur Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. Diss. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen [Bericht]. - 2016.
- BENSTÖM F.** Granulierte Aktivkohle zur Elimination organischer Spurenstoffe. Dissertation an der Fakultät für Bauingenieurwesen der RWTH Aachen. Online verfügbar unter <https://publications.rwth-aachen.de/record/690969/files/690969.pdf>. [Bericht]. - 2017.
- BIEBERSDORF N., KAUB J. M. und URUETA F.** Kläranlage Emmerich - 4. Reinigungsstufe zur Elimination von Mikroschadstoffen [Bericht]. - Hg. v. Kommunalbetriebe Emmerich am Rhein. Bochum : [s.n.], 2014.

- BLAK** Einheitliche Berechnungsmethode zur Frachtermittlung im Abwasser im Rahmen internationaler Berichtspflichten. - 2008.
- BÖHLER M. [et al.]** Berichterstattung - Ergänzende Untersuchungen zur Elimination von Mikroverunreinigungen auf der Ara Neugut, Bafu, Bern [Bericht]. - 2013.
- BÖHLER M. [et al.]** Biologische Nachbehandlung von kommunalem Abwasser nach Ozonung - ReTREAT [Bericht]. - Abschlussbericht für das Bundesamt für Umwelt (Bafu) im Rahmen eines Projektes der Technologieförderung. Hg. v. EAWAG. Dübendorf : [s.n.], 2017.
- BÖHLER M. [et al.]** Elimination von Spurenstoffen durch granuliert Aktivkohle-Filtration (GAK) Grosstechnische Untersuchungen auf der ARA Furt, Bülach [Bericht]. - Hg. v. Eawag. Dübendorf : [s.n.], 2020.
- BÖHLER M. [et al.]** Konsenspapier zum Ergebnis des Workshops vom 9.12.2019 an der Eawag Hinweise zur Planung und Auslegung von diskontinuierlich gespülten GAK-Filtern zur Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser. - Online verfügbar unter <https://micropoll.ch/Mediathek/hinweise-zur-planung-und-auslegung-von-diskontinuierlich-gespuelten-gak-filtern-zur-elimination-organischer-spurenstoffe-aus-kommunalem-abwasser-konsenspapier-zum-workshop-vom-9-12-2019-an-der-eawag/>. : [s.n.], 2020.
- BÖHLER M., JOSS A. und MCARDELL C. S.** GAK-Filter für die Spurenstoffentfernung - Erfahrungen und Betriebsergebnisse der Pilotstudien ARA Furt/Bülach und Glarnerland [Artikel] // in Aqua und Gas No 1/2022, S.48 - 54. - Eawag, Schweiz : [s.n.], 2022.
- BORNEMANN C. [et al.]** Projekt Nr. 5: Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen, insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch den Einsatz von Aktivkohle. Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen [Bericht]. - Abschlussbericht, Arge "Forschung Spurenstoff NRW" - MIKROFlock, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen : Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren, 2012.
- BOURGIN M. [et al.]** Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products [Artikel]. - In: Water research 129, S. 486–498. DOI: 10.1016/j.watres.2017.10.036 : [s.n.], 2018.
- BRÜCKNER I. [et al.]** Abschlussbericht der Phase 2 des Forschungsvorhabens Demonstrationsvorhaben Ozonung des Abwassers auf der Kläranlage Aachen-Soers (DemO3AC). Gerichtet an das MULNV NRW [Bericht]. - Düren : [s.n.], 2021.
- BRÜCKNER I. [et al.]** Abschlussbericht der Phasen 1a+1b des Forschungsvorhabens Demonstrationsvorhaben Ozonung des Abwassers auf der Kläranlage Aachen-Soers (DemO3AC). Gerichtet an das MULNV NRW. Düren [Bericht]. - 2018.
- CARLSON J., Wysoczanski A. und Voigtman E.** Limits of quantification- Yet another suggestion [Journal]. - 2014.
- ÇEÇEN F. und AKTAS Ö.** Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment. Integration of Adsorption and Biological Treatment. Wiley-VCH, Weinheim. ISBN 978-3-527-32471-2 [Journal]. - 2011.
- CHON K., SALHI E. und VON GUNTEN U.** Combination of UV absorbance and electron donating capacity to assess degradation of micropollutants and formation of bromate during ozonation of wastewater effluents. Water research. 81, S. 388–397. [Artikel]. - 2015.
- DIN EN 12915 1:2009-07** Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Granulierte Aktivkohle - Teil 1: Frische granuliert Aktivkohle; Deutsche Fassung EN 12915-1:2009. - 2009.
- DIN EN ISO 11206** Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von gelöstem Bromat – Verfahren mittels Ionenchromatographie (IC) und Nachsäulenreaktion (PCR). - 2013.
- DIN EN ISO 15061** Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von gelöstem Bromat -Verfahren mittels Ionenchromatographie. - 2001.
- DRIOLI E. und GIORNO L.** Encyclopedia of Membranes [Buch]. - Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 2016.
- DVGW W 239** Arbeitsblatt Entfernung organischer Stoffe bei der Trinkwasseraufbereitung durch Adsorption an Aktivkohle. - 2011.

- DWA-M 285-2** Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen - Teil 2: Einsatz von Aktivkohle - Verfahrensgrundsätze und Bemessung. - 2021.
- DWA-Themenband** Aktivkohleeinsatz auf kommunalen Kläranlagen zur Spurenstoffentfernung - Verfahrensvarianten, Reinigungsleistung und betriebliche Aspekte (T1/2019) ISBN: 978-3-88721-797-6 [Journal]. - 2019.
- EAWAG** Ergänzende Untersuchungen zur Elimination von Mikroverunreinigungen auf der Ara Neugut [Bericht]. - Eawag - Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, im Auftrag für das Bundesamt für Umwelt (BAFU), Bern, Schweiz : [s.n.], 2013.
- EITH C. [et al.]** Praktikum der Ionenchromatographie - Eine Einführung - 2. Auflage [Journal]. - Herisau, Schweiz : [s.n.], 2007.
- Envilab** Mikroschadstoffe aus kommunalen Abwasser, Stoffflussmodellierung, Situationsanalyse und Reduktionspotenziale für Nordrhein-Westfalen, Envilab AG, 08. Oktober 2012 [Journal]. - 2012.
- FENNER K. [et al.]** Transformationsprodukte von organischen Mikroverunreinigungen – Untersuchung von Auftreten und Wirkung im Gewässer. Gas, Wasser, Abwasser 5/2011, S. 335–345. Online verfügbar unter <https://www.dora.lib4ri.ch/eawag/islandora/object/eawag%3A6646/datastream/> [Artikel]. - 2011.
- FENT K., WESTON A. und CAMINADA D.** Ecotoxicology of human pharmaceuticals. Aquatic toxicology Amsterdam. 76 (2), S. 122–159. DOI: 10.1016/j.aquatox.2005.09.009. [Bericht]. - 2006.
- FLEINER J. [et al.]** Ozonung ARA Neugut, Dübendorf - Grosstechnische Optimierung der Ozondosierung, Schlussbericht BAFU. Dübendorf [Bericht]. - 2015.
- FUNDNEIDER T.** Filtration und Aktivkohleadsorption zur weitergehenden Aufbereitung von kommunalem Abwasser - Phosphor- und Spurenstoffentfernung [Bericht]. - <https://doi.org/10.25534/tuprints-00012020> : [s.n.], 2020.
- GÖTZ C., OTTO J. und SINGER H.** Überprüfung des Reinigungseffektes. Auswahl geeigneter organischer Spurenstoffe [Artikel]. - In: Aqua & Gas (2), S. 34–40 : [s.n.], 2015.
- HEX. [et al.]** Ozone regeneration of granular activated carbon for trihalomethane control [Artikel] // in Journal of Hazardous Materials, Volume 326, 03/2017, Pages 101-109. - 2017.
- HILLENBRAND T. [et al.]** Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer – Phase 2. Im Auftrag des Umweltbundesamtes. Forschungskennzahl 3712 21 225. Online verfügbar unter <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/377/publikationen/> [Bericht]. - 2016.
- HUBER S. A. [et al.]** Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography--organic carbon detection--organic nitrogen detection (LC-OCD-OND) [Artikel]. - In: In: Water research Jg: 45 (2), S. 879–885. DOI: 10.1016/j.watres.2010.09.023. : [s.n.], 2011.
- ISO 19040-3** Water quality — Determination of the estrogenic potential of water and waste water — part 3. - 2018.
- JEKEL M. [et al.]** Anthropogene Spurenstoffe und Krankheitserreger im urbanen Wasserkreislauf Bewertung, Barrieren und Risikokommunikation (ASKURIS). [Buch]. - [s.l.] : Universitätsverlag der TU Berlin. ISBN 978-3-7983-2815-0, 2016.
- KIENLE C. [et al.]** Grobbeurteilung der Wasserqualität von abwasserbelasteten Gewässern anhand von ökotoxikologischen Biotests. [Bericht]. - Studie im Auftrag des BAFU, Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie, Eawag-EPFL, Dübendorf : [s.n.], 2015.
- KOM-M NRW** Mikroschadstoffentfernung machbar? Zusammenstellung wesentlicher Inhalte einer Machbarkeitsstudie für Anlagen zur Mikroschadstoffelimination. Online verfügbar unter https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/tx_mmkresearchprojects/Machbarkeitsstudie_Ansicht.pdf. - 2015.
- KomS BW** Handlungsempfehlungen für die Vergleichskontrolle und den Betrieb von Verfahrenstechniken zur gezielten Mikroschadstoffelimination. Online verfügbar unter: https://koms-bw.de/cms/content/media/KomS_Handlungsempfehlung_Stand_07.2018_korrigiert.pdf. - 2019.

- KomS NRW** Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination [Journal]. - Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW : [s.n.], 2016.
- KREUZINGER N. [et al.]** Komozak Endbericht Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer mit Ozon sowie Aktivkohle für die Entfernung organischer Spurenstoffe. [Bericht]. - Hg. v. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft. Wien : [s.n.], 2015.
- LANUV** E-Mail des LANUV an StEB Köln vom 04.12.2018 im Anhang Jahresfrachtabschätzung Bad Honnef.xlsx [Journal]. - 2018.
- LANUV** https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/presse/dokumente/2020-04-15_PM_Duftstoffe.pdf [Online]. - 2020.
- LAUNAY M. A.** Organic micropollutants in urban wastewater systems during dry and wet weather - Occurrence, spatio-temporal distribution and emissions to surface waters [Bericht]. - 2017.
- LEUSCH F.** TOOLS TO DETECT ESTROGENIC ACTIVITY IN ENVIRONMENTAL WATERS, CRC Water Quality and Treatment. 2008. Page 3. [Bericht]. - 2008.
- MARGOT J [et al.]** Traitement des micropollutants dans les eaux usées - rapport final sur les essais pilotes à l'step de Vidy (Lausanne) [Bericht]. - 2011.
- MARGOT J. [et al.]** A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants [Artikel]. - In: WIREs Water 2 (5), S. 457–487. DOI: 10.1002/wat2.1090. : [s.n.], 2015.
- MARGOT J. [et al.]** Treatment of micropollutants in municipal wastewater: ozone or powdered activated carbon? [Artikel]. - In: The Science of the total environment 461-462, S. 480–498. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.034 : [s.n.], 2013.
- MARKUS E.** Bromatbildung in der Ozonanlage auf der Kläranlage Köln-Rodenkirchen. Bachelorarbeit. RWTH Aachen University, Aachen [Bericht]. - 2021.
- MCARDELL C. S. [et al.]** Pilotversuche zur erweiterten Abwasserbehandlung mit granulierter Aktivkohle (GAK) und kombiniert mit Teilozonung (O3/GAK) auf der ARA Glarnerland (AVG) [Bericht]. - Ergänzende Untersuchungen zur PAK-Dosierung in die biologische Stufe mit S::Select®-Verfahren in Kombination mit nachfolgender GAK : Schlussbericht Eawag, Dübendorf, Schweiz, 2020.
- MEIER A. [et al.]** Hinweise zur Planung und Auslegung von diskontinuierlich gespülten GAK-Filtern zur Elimination organischer Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser // Konsenspapier zum Ergebnis eines Workshops mit Fachexperten aus der Schweiz und Deutschland. - Hg. v. Eawag und VSA. Dübendorf : [s.n.], 2020.
- METZGER S. [et al.]** Statusbericht „Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen in Deutschland“ [Artikel]. - In: KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 67 (10), S. 769–779 : [s.n.], 2020.
- MIEHE U, STAPF M. und SCHUMANN P.** Studie über Effekte und Nebeneffekte bei der Behandlung von kommunalem Abwasser mit Ozon [Bericht]. - Kompetenzzentrum Wasser Berlin : [s.n.], 2017.
- MIEHE U. [et al.]** Studie über Effekte und Nebeneffekte bei der Behandlung von kommunalem Abwasser mit Ozon. Diese Studie wurde finanziert von der Senatsverwaltung für Umwelt, Verkehr und Klimaschutz Berlin (Fachbereich Wasserwirtschaft II B 2) [Bericht]. - Berlin : Hg. v. Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH, 2017.
- NAHRSTEDT A. [et al.]** Einsatz granulierter Aktivkohle auf dem Verbandsklärwerk „Obere Lutter“. Korrespondenz Abwasser, Abfall. 5 (61), S. 408–426. [Artikel]. - 2014.
- Oekotoxzentrum** Proposals for Acute and Chronic Quality Standards. Online verfügbar unter <https://www.ecotoxcentre.ch/expert-service/qualitystandards/proposals-for-acute-and-chronic-quality-standards/>, zuletzt geprüft am 20.10.2020. [Online]. - 2020.
- PINNEKAMP J., LETZEL M. und PALMOWSKI L.** RiSKWa-Leitfaden - Begriffe und Definitionen zu ausgewählten Technologien zur Elimination von Spurenstoffen und Krankheitserregern aus Abwasser. Ergebnisse des Querschnittsthemas „Abwassertechnik“ [Bericht]. - [s.l.] : Hg. v. DECHEMA. Bundesministerium für Bildung und Forschung, 2015.

Referenzblatt ARA Altenrhein

https://www.mikropower.ch/fileadmin/user_upload/referenzen/referenzblatt/altenrhein.pdf [Online].

REUNGOAT J. [et al.] Biofiltration for Advanced Treatment of Wastewater [Bericht]. - 2012.

RÖDEL S. [et al.] Elimination von anthropogenen Spurenstoffen auf kommunalen Kläranlagen (Pilotprojekt 4. Reinigungsstufe) Errichtung und Nachweis der Leistungsfähigkeit einer vierten Reinigungsstufe auf der Kläranlage Weißenburg [Bericht]. - Abschlussbericht gerichtet an das Bayerische Landesamt für Umwelt. Hg. v. Bayerisches Landesamt für Umwelt, Universität der Bundeswehr München. : [s.n.], 2019.

RÖDEL S. [et al.] Erfahrungen und Ergebnisse aus dem Betrieb der vierten Reinigungsstufe in Weißenburg Teil 1: Untersuchungsprogramm und Ergebnisse (66) [Bericht]. - 2019.

SAUTER D. [et al.] Deep-bed filters as post-treatment for ozonation in tertiary municipal wastewater treatment: impact of design and operation on treatment goals [Artikel]. - In: Environ. Sci.: Water Res. Technol. DOI: 10.1039/DOEW00684J. : [s.n.], 2021.

SCHAAR H. Ozonung von Kläranlagenablauf zur weitergehenden Abwasserreinigung. Dissertation. [Bericht]. - Wien : TU Wien, 2015.

SCHACHTLER M. Ozonung ohne Bromatbildung. Wie Dimensionierung und Betriebsweise eine niedrige Ozonkonzentration ermöglichen [Artikel]. - In: Aqua & Gas (12), 40-46 : [s.n.], 2019.

SCHINDLER WILDHABER Y. [et al.] Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone. Water research. 75, S. 324–335. [Artikel]. - 2015.

SCHÖLZEL S. [et al.] Dimensionierung großtechnischer GAK-Filter durch Ermittlung der erzielbaren Feststoffbelastungen und Spülintervalle (SOLIDUS). Abschlussbericht zum gleichnamigen Forschungsvorhaben [Bericht]. - [s.l.]: gefördert vom Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, 2021.

SIMPSON D. R. Biofilm processes in biologically active carbon water purification. Water Research 42(12), 2839-2848 [Artikel]. - 2008.

SINCLAIR C. J. und BOXALL A. B. A. Assessing the ecotoxicity of pesticide transformation products. Environmental science & technology. 37 (20), S. 4617–4625. DOI: 10.1021/es030038m. [Artikel]. - 2003.

SOLTERMANN F. [et al.] Bromid im Abwasser Bromatbildung bei der Ozonung - Einschätzung der zukünftigen Situation. Aqua & Gas. 2016 (10), S. 64–71. [Artikel]. - 2016.

STAPF M. [et al.] Studie über Effekte und Nebeneffekte bei der Behandlung von kommunalem Abwasser mit Ozon [Bericht]. - Hg. v. Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH und Goethe Universität Frankfurt am Main : [s.n.], 2017.

STAPF M. Impact of ozonation and post-treatment on ecotoxicological endpoints, water quality, APIs and transformation products. GoA3.3: Comparison of post-treatment option [Bericht]. - 2020.

TAKEUCHI Y. [et al.] Removal of organic substances from water by ozone treatment followed by biological active carbon treatment. Water Sci. Technol., Vol. 35, No. 7, pp. 171–178. [Artikel]. - 1997.

TRIEBSKORN R. Viele Stoffe - großes Risiko? Warum Wirktests helfen zu entscheiden. Vortrag am Langenauer Wasserforum. Online verfügbar unter https://www.lw-online.de/fileadmin/lwonline/redaktion/pdf-dateien/publikationen/fachpublikationen/2015/LWF_2015_Triebskorn.pdf. [Konferenz]. - 2015.

TrinkwV Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung), vom 10.03.2016, zuletzt geprüft am 20.10.2020. [Online]. - 2001.

UBA Prioritäre Stoffe in kommunalen Kläranlagen, Ein deutschlandweit harmonisiertes Vorgehen [Buch]. - Dessau-Roßlau : Umweltbundesamt, 2020. - Bde. UBA Texte 173, Oktober 2020.

UEBERSCHAER S. und WEDMANN T. Machbarkeitsstudie zur Elimination von Mikroschadstoffen auf der Kläranlage Wachtberg-Züllighoven. Erläuterungsbericht im Auftrag des Abwasserwerks des Abwasserzweckverbandes Wachtberg-Remagen [Bericht]. - Online verfügbar unter

https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/forschung/Mikroschadstoffelimination_Wachtberg.pdf, Zugriff am: 27.07.2021.: [s.n.], 2020.

UM BW Arbeitspapier - Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg. - [s.l.]: Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft, 2018.

VIETORIS F. Neue Umweltqualitätsnormen für Gewässer und deren Herleitung (inkl. Biota). Vortrag im Symposium 6. Flussgebietsmanagement beim Wupperverband. Gebietsforum „Wupper“ der BR Düsseldorf, 15. Mai 2013. Online verfügbar unter <http://wupperverband.org/internet/> [Konferenz]. - 2013.

VON GUNTEN U. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine [Artikel]. - In: Water research 37 (7), S. 1469–1487. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00458-X.: [s.n.], 2003.

WEIß J. Ionenchromatographie - 3. völlig überarbeitete und erweiterte Auflage [Buch]. - Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2001.

WINZENBACHER R., SEITZ W. und SCHULZ W. Bedeutung der Spurenstoffanalytik für die Wasserversorgung - Was, Wie, Warum? Schriftenreihe des Zweckverband Landeswasserversorgung, Band 6, S. 66–75. Online verfügbar unter <https://www.lw-online.de/fileadmin/lwonline/redaktion/pdf-dateien/publikationen/Bericht>. - 2015.

WITTMER A. [et al.] Decreased Uv Adsorbance as an indicator of micropollutant removal efficiency in wastewater treated with ozone. In: Water Science and Technology 71 (7), S. 980-985. DOI: 10.2166/wst2015.053 [Artikel]. - 2015.

WRRL Bestand Ergebnisbericht Rheingraben Nord zur Wasserrahmenrichtlinie in NRW - Bestandsaufnahme, Juni 2005 [Journal]. - 2009 - 2015.

WUNDERLIN P. [et al.] Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon, Testverfahren zur Beurteilung. Aqua & Gas. 28 (7/8) [Journal]. - 2015.

WUNDERLIN P. [et al.] Verfahrensüberblick zur biologischen Nachbehandlung bei der Ozonung. Hg. v. PLATTFORM „Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen“. Online verfügbar unter www.micropoll.ch. [Bericht]. - 2018.

ZIETZSCHMANN F., MITCHELL R.-L. und JEKEL M. Impacts of ozonation on the competition between organic micro-pollutants and effluent organic matter in powdered activated carbon adsorption [Artikel]. - In: Water research 49, S. 153–160. DOI: 10.1016/j.watres.2015.07.031 : [s.n.], 2015.

ZIMMERMANN S. G. [et al.] Kinetic assessment and modeling of an ozonation step for full-scale municipal wastewater treatment: micropollutant oxidation, by-product formation and disinfection [Artikel]. - In: Water research 45 (2), S. 605–617. DOI: 10.1016/j.watres.2010.07.080 : [s.n.], 2011.

ZIMMERMANN S. G. Enhanced wastewater treatment by ozone and ferrate: Kinetics, transformation products and full-scale ozonation. Dissertation. ETH Zürich, Zürich [Bericht]. - 2011.