

# CSB- und Spurenstoffadsorption am Aktivkohlefestbett

## Abschlussbericht

zum Angebot 10263/2010/21451

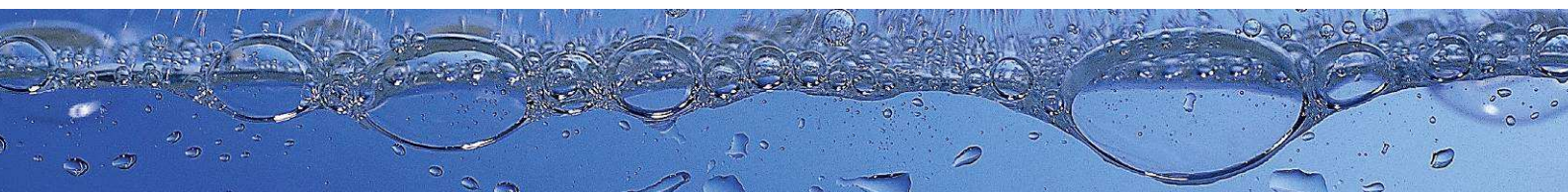
Dezember 2011

---

**AOL - Abwasserverband „Obere Lutter“**

gefördert durch das:

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



## Bearbeitung

### **IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH**

Moritzstraße 26  
45476 Mülheim an der Ruhr

[www.iww-online.de](http://www.iww-online.de)

Dr.-Ing. Andreas Nahrstedt (Projektleiter)  
Telefon: 0208 40303-330  
a.nahrstedt@iww-online.de

Wissenschaftlicher Direktor: Prof. Dr.-Ing. habil. R. Gimbel

---

Hydro-Ingenieure Planungsgesellschaft für  
Siedlungswasserwirtschaft mbH

Stockkampstraße 10  
40477 Düsseldorf

[www.hydro-ingenieure.de](http://www.hydro-ingenieure.de)

Herrn Geschäftsführer Dipl.-Ing. Klaus Alt  
Frau Dipl.-Ing. Inge Barnscheidt

---

Jacobi Carbons GmbH  
Feldbergstraße 21  
60323 Frankfurt am Main

[www.jacobi.net](http://www.jacobi.net)

Herrn Dipl.-Ing. Jürgen Fritzsche

---

Bezirksregierung Detmold  
Leopoldstr. 15  
32756 Detmold

[www.bezreg-detmold.nrw.de](http://www.bezreg-detmold.nrw.de)

Herrn Regierungsbauoberamtsrat Thomas Sürder

---

Abwasserverband „Obere Lutter“

Niehorster Str. 254  
33334 Gütersloh

[www.obere-lutter.de](http://www.obere-lutter.de)

Herrn Geschäftsführer Dipl.-Ing. Hubert Burbaum  
Herrn Andreas Klak

**Bearbeitungszeitraum:** Oktober 2010 bis Dezember 2011

[IWW\AB\\_2011-Dezember.doc](#)

Geschäftsführung:

Dr.-Ing. Wolf Merkel, Klaus-Dieter Neumann

Wissenschaftliches Direktorium:

Prof. Dr.-Ing. Rolf Gimbel (Sprecher), Prof. Dr. Hans-Curt Flemming

Prof. Dr. Andreas Hoffjan, Prof. Dr. Torsten C. Schmidt, Prof. Dr. Christoph Schüth



Amtsgericht Duisburg HRB Nr. 15508

Sparkasse Mülheim an der Ruhr BLZ 362 500 00 Konto 300 031 250

Commerzbank AG Mülheim an der Ruhr BLZ 362 400 45 Konto 76 36 236

Internet: [www.iww-online.de](http://www.iww-online.de)

## Management Summary / Zusammenfassung der Ergebnisse

- Sowohl der großtechnische Adsorber (GA, Filtrationsgeschwindigkeit 2 m/h) als auch der kontinuierlich betriebene kleintechnische Adsorber (KA, Filtrationsgeschwindigkeit 10 m/h) erzielen eine gute CSB- und TOC-Elimination von anfänglich 80 bis 90 %. Der KA erreicht als Mittel der gesamten Adsorberlaufzeit eine CSB- und TOC-Elimination von etwa 45 %. Die Laufzeit des GA dauert noch an, so dass hierzu noch keine Daten vorliegen.
- Bei einer Betttiefe von 2,5 und einer Filtrationsgeschwindigkeit von 10 m/h (KA) wurden bis zu einem vollständigen Filterdurchbruch für den CSB drei Monate Filterlaufzeit realisiert mit einer CSB-Sättigungsbeladung der Aktivkohle von 45 Gew.-%.
- Nahezu alle untersuchten Spurenstoffe wurden in den ersten Betriebswochen vollständig eliminiert mit folgenden Ausnahmen bei den polaren Stoffen:
  - beim GA (Filtergeschwindigkeit von 2 m/h): Sulfolan und Gadolinium
  - beim KA (Filtergeschwindigkeit von 10 m/h): NTA, EDTA, DTPA, Sulfolan und Gadolinium
- Die Laufzeit des GA dauert noch an. Nach einer Betriebszeit von etwa 8 Monaten zeigen allerdings nur wenige Spurenstoffe Tendenzen zum Durchbruch.
- Je nach Art der Spurenstoffe wurde beim kont.KA eine mittlere Elimination zwischen 0 % und 99 % erzielt. Der Komplexbildner EDTA zeigte mit 3 % das schlechteste Ergebnis. Die Gruppe der Benzotriazole erreichte mit Werten bis zu 95 % Elimination die besten Ergebnisse.
- Für TMDD konnte eine maximale Aktivkohlebeladung (bis zum einem fast vollständigen CSB-Durchbruch) von über 3 kg TMDD je Tonne Aktivkohle realisiert werden.
- Zieht man einen Vergleich zwischen GA (Filtrationsgeschwindigkeit von 2 m/h) und kontinuierlich betriebenen KA (Filtrationsgeschwindigkeit von 10 m/h) auf der Basis einer gleichen CSB- oder TOC-Beladung oder auch einer gleichen Anzahl durchgesetzter Bettvolumina, so verläuft die CSB- und TOC-Elimination relativ identisch.
- Sollte sich also das identische Verhalten des GA (bislang Betriebszeitraum von 8 Monaten) zum ersten Filterlauf des kontinuierlich betriebenen KA fortsetzen, steht beim GA eine Filterlaufzeit von bis zu 15 Monaten in Aussicht, bevor der CSB oder TOC vollständig durchbricht.
- Zieht man einen Vergleich der kontinuierlich betriebenen Adsorber (kontinuierlicher KA und GA) zu dem diskontinuierlich betriebenen (diskontinuierlicher KA, Betrieb an 5 von 7 Wochentagen), so erhält der diskontinuierliche KA einerseits durch den bei gleicher Filtrationsgeschwindigkeit geringeren Gesamtdurchsatz eine 1,4-fach (= 7/5) längere Standzeit. Andererseits zeichnet sich ein weiterer Vorteil in Form einer Effektivitätssteigerung der Adsorptionskinetik infolge der Stillstandzeit deutlich ab, der zu diesem Zeitpunkt aber noch nicht in eine Laufzeitverlängerung umgerechnet werden kann, da eine Extrapolation des Verhaltens bis zum Durchbruch verfrüht ist. Das sollten weitere Versuche mit parallelem Betrieb umgerüsteter Großadsorber zeigen.
- Das zuvor diskutierte identische Verhalten von KA und GA vorausgesetzt, könnte der GA bei einem diskontinuierlichen Betrieb und einer Filtrationsgeschwindigkeit von 2 m/h eine Filterlaufzeit von bis zu 21 Monaten erreichen, bevor der CSB oder TOC vollständig durchbricht. Ein intermittierender Betrieb bei einer Filtrationsgeschwindigkeit von 3,5 m/h würde eine Standzeit von einem Jahr ermöglichen.
- Selbst gegen Ende einer solch langen Filterlaufzeit findet bei den meisten der untersuchten Spurenstoffe immer noch eine Adsorption statt (Metoprolol, Diclofenac, Naproxen, Benzafibrat, Carbamazepin, Iopamidol, Gadolinium, Benzotriazole, Sulfolan, TMDD) oder die Beladung stagniert auf hohem Niveau (NTA, Ibuprofen, Amidotrizoesäure). Nur bei

den größeren Komplexbildnern (EDTA, DTPA) führt die Stoffkonkurrenz zu Desorptionseffekten. Adsorbiertes EDTA wird z. B. wieder vollständig in das Filtrat abgegeben.

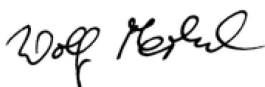
- Ein mikrobiologischer Abbau findet im GA und KA (unabhängig von einer kontinuierlichen/diskontinuierlichen Betriebsweise) in nur sehr geringem Maße statt, wofür die mangelhafte Nitrifikation ein Indiz liefert.
- Die notwendigen periodischen Spülungen der Adsorber haben aus praktischer Sicht keine negativen Auswirkungen auf das Adsorptionsverhalten.
- Die Parameter in der Gruppe PFC wurden im Rahmen dieses Projekts im Zulauf durch IWW nicht nachgewiesen. Durch die überwachende Behörde sind aber positive Befunde (2008 bis September 2010) bekannt, die auch von IWW detektiert worden wären. Es ist zu vermuten, dass die Belastung des Abwassers entsprechend gesunken ist. Die entsprechende Analytik wurde im Rahmen dieses Projektes nicht weiter vorgenommen, um die Kosten zu reduzieren.
- In dem Versuchsrahmen wurde nicht ermittelt, wie sich das Adsorptionsverhalten der Aktivkohle nach einem Reaktivierungsschritt verhält. Erfahrungsgemäß kann der Vergleich mit dem Leistungsvermögen frischer Aktivkohle sowohl positiv als auch negativ ausfallen.

#### **Empfehlungen für den Betrieb einer zukünftigen Adsorptionsstufe mit Aktivkohle**

- Für eine zukünftige Adsorberstufe sollten zunächst 3 bis 4 Filterkammern zu Adsorbern umgerüstet und Filtergeschwindigkeiten von bis zu 10 m/h gewählt werden. Die für die Versuche ausgelegte Betthöhe der Aktivkohleschicht von 2,5 m hat sich bei der CSB- TOC- und Spurenstoffadsorption als sinnvoll erwiesen.
- Der versuchsweise durchgeführte intermittierende Betrieb des Kleinadsorbers an nur 5 von 7 Wochentagen, mit dem gezielt die industriellen Einleitungen an Arbeitstagen erfasst werden, hat sich sowohl hinsichtlich des Betriebsverhaltens als auch betriebswirtschaftlich günstig gezeigt.
- Weitere "Feldversuche" an der zukünftigen Adsorberstufe mit zeitlich parallel betriebenen Einzeladsorbern (frische Aktivkohle im Vergleich zu Reaktivat oder auch kontinuierlicher gegenüber diskontinuierlicher Betriebsweise) sollten Auslegungssicherheit für diese Technologie bei der Abwasserreinigung schaffen und damit auch mehr Planungssicherheit hinsichtlich der Kosten ermöglichen.
- Zu dieser Technologie sollte noch der Nachweis zur Energieeffizienz erbracht und eine Bilanz für den Carbon-Footprint erstellt werden.

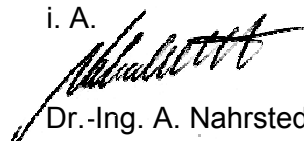
IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser  
Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH

Mülheim an der Ruhr



Dr.-Ing. W. Merkel

i. A.



Dr.-Ing. A. Nahrstedt

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Hintergrund</b>	<b>1</b>
1.1	Einleitung	1
1.2	Ziel des Projekts	2
1.3	Auftrag und Projektdurchführung	4
<b>2</b>	<b>Umbaumaßnahmen an der Biofor-Verfahrensstufe</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Verfahrensparameter der VersuchsfILTER</b>	<b>6</b>
3.1	Allgemeines	6
3.2	Großtechnischer biologischer Filter (GF)	6
3.3	Großtechnischer Adsorber (GA)	7
3.4	Kleintechnischer Adsorber mit kontinuierlicher Betriebsweise (kont.KA)	10
3.5	Kleintechnischer Adsorber mit diskontinuierlicher Betriebsweise (diskont.KA)	11
<b>4</b>	<b>Parameter der Analytik</b>	<b>11</b>
4.1	Analytik von Standardparametern der Abwasserreinigung	11
4.2	Analytik von Spurenstoffen	12
<b>5</b>	<b>Messergebnisse</b>	<b>15</b>
5.1	Laboruntersuchungen	15
5.2	Standardparameter	17
5.3	Spurenstoffe	28
<b>6</b>	<b>Ergebnisse zum Betriebsverhalten der Aktivkohleadsorber</b>	<b>39</b>
<b>7</b>	<b>Kosten</b>	<b>42</b>
7.1	Anzahl notwendiger Adsorber	42
7.2	Investitionskosten	43
7.3	Betriebskosten	44
7.3.1	Einzelpositionen	44
7.3.2	Einsparpotenzial	45
<b>8</b>	<b>Auslegung und Betrieb einer Adsorptionsstufe beim AOL</b>	<b>47</b>
<b>9</b>	<b>Literatur</b>	<b>50</b>
...		

<b>10</b>	<b>Anhang</b>	<b>51</b>
A.1	R+I-Schema Hydro-Ingenieure	51
A.2	Produktdatenblatt AquaSorb 5000	52
A.3	Zeitreihen für die Messdaten der Spurenstoffe	53
A.4	Nachweisgrenzen für die Spurenstoffanalytik	59
A.5	Tabellarische Berechnung der Betriebskosten	60

# 1 Einleitung und Hintergrund

## 1.1 Einleitung

Mit der intensiven Nutzung des Wasserdargebots in Einzugsgebieten mit Industriestandorten und mit urbanen Regionen hoher Bevölkerungsdichte und hohen Lebensstandards ergeben sich parallel zu den Wasserkreisläufen ausgeprägte Stoffströme von Mikroverunreinigungen (siehe Schema der Abbildung 1), den sog. Spurenstoffen. Diese sind aus unterschiedlichen Gründen Anlass zur Besorgnis:

- Der ökotoxische Einfluss von Spurenstoffen (Wirkung der Einzelstoffe und synergistische Wirkung der Stoffgemische) auf aquatische Systeme ist insbesondere in Bezug auf eine latent chronische Wirkung bislang nur unzureichend erfasst und bewertet worden.
- Stellt ein entsprechend belastetes Wasser die Rohwasserressource für eine Trinkwasserversorgung dar, ergeben sich aus diesen wasserwerksrelevanten Spurenstoffen hohe Folgekosten für die Trinkwasseraufbereitung.
- Nicht alle Spurenstoffe lassen sich in einer wirtschaftlich vertretbaren Weise im Rahmen einer Trinkwasseraufbereitung vollständig entfernen (trinkwasserrelevante Stoffe). Damit ergibt sich die Frage, wie Spurenstoffreste im Trinkwasser humantoxikologisch zu bewerten sind. Aussagen hierzu liegen i. d. R. nur für Einzelstoffe vor (synergistische Wirkmechanismen weitgehend unbekannt). Als Vorschlag für eine Definitionen aller trinkwasserrelevanten Stoffe sollen folgende 4 Kriterien genannt werden:
  - Alle Stoffe, für die die TrinkwV einen Grenzwert enthält,
  - anthropogene Stoffe im Trinkwasser, die eine gesundheitliche Beeinträchtigung des Verbrauchers befürchten lassen,
  - anthropogene Stoffe, die durch naturnahe Verfahren der Trinkwasseraufbereitung nicht entfernt werden (als Untergruppe aller wasserwerksrelevanten Stoffe, die anthropogen in die Wasserressourcen eingetragen werden)
  - alle Stoffe, die anthropogen eingetragen werden und mit einer Konzentration 0,1 µg/L im Trinkwasser auftreten.

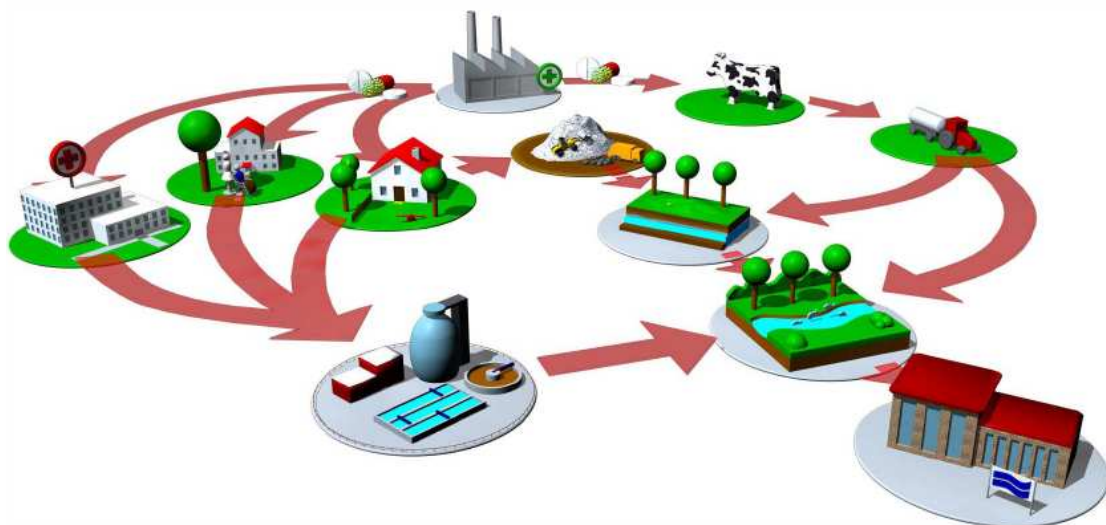


Abbildung 1 Schematische Stoffströme im urbanen Wasserkreislauf (<http://www.pills-project.eu/>)

Die aufgeführten Fakten geben vor dem Hintergrund der Anforderungen aus mehreren in den letzten Jahren in Kraft getretenen europäischen Richtlinien und nationalen Verordnungen an Wassereinzugsgebiete, Badegewässer, Wasserressourcen der Trinkwassergewinnung sowie an Trinkwasser den einschlägigen Behörden und Wasserverbänden Anlass dazu, Abhilfestrategien zu entwickeln und -maßnahmen zu ergreifen. In diesem Kontext wurden von Mertsch (2009) folgende Forderungen von Städtetag, BWK, DWA und Wasserverbänden aufgelistet:

- Überwachung/Vollzug der Indirekteinleiter
- Begrenzung der Einleitungen am Herstellungs- und Verwendungsort
- Anwendungsverbot inklusiv wirksamer Vollzug
- Verbraucherinformation
- Entwicklung, ggf. Anwendung neuer kommunaler Abwassertechniken
- „Die behördlichen Anstrengungen zur Substitution bzw. zur Vorbehandlung müssen fortgeführt werden“ (Ruhrgütebericht 2008)
- Kosteneffizienteste Reduzierung und Verhältnismäßigkeit!

## 1.2 Ziel des Projekts

Das hier vorgestellte Projekt setzt bei dem zuvor genannten Maßnahmenkatalog an. In einem Pilotversuch innerhalb eines vom Land NRW über die Bezirksregierung Detmold geförderten F+E-Vorhabens wurde die Eignung einer Adsorptionsstufe mit granulierter Aktivkohle zur CSB- und Spurenstoffelimination bei der weitergehenden Abwasserreinigung des Abwasserverbands „Obere Lutter“ (AOL) untersucht. Dabei handelt es sich um die Entwicklung einer neuen Aufbereitungstechnik bei der Behandlung kommunaler Abwässer, d. h. deren Realisierung im Rahmen eines Pilotversuchs, die Prüfung ihrer Funktionalität, die Erfassung ihrer Effektivität und Kosten sowie die Ableitung von Optimierungsstrategien in punkto Kosteneffizienz.

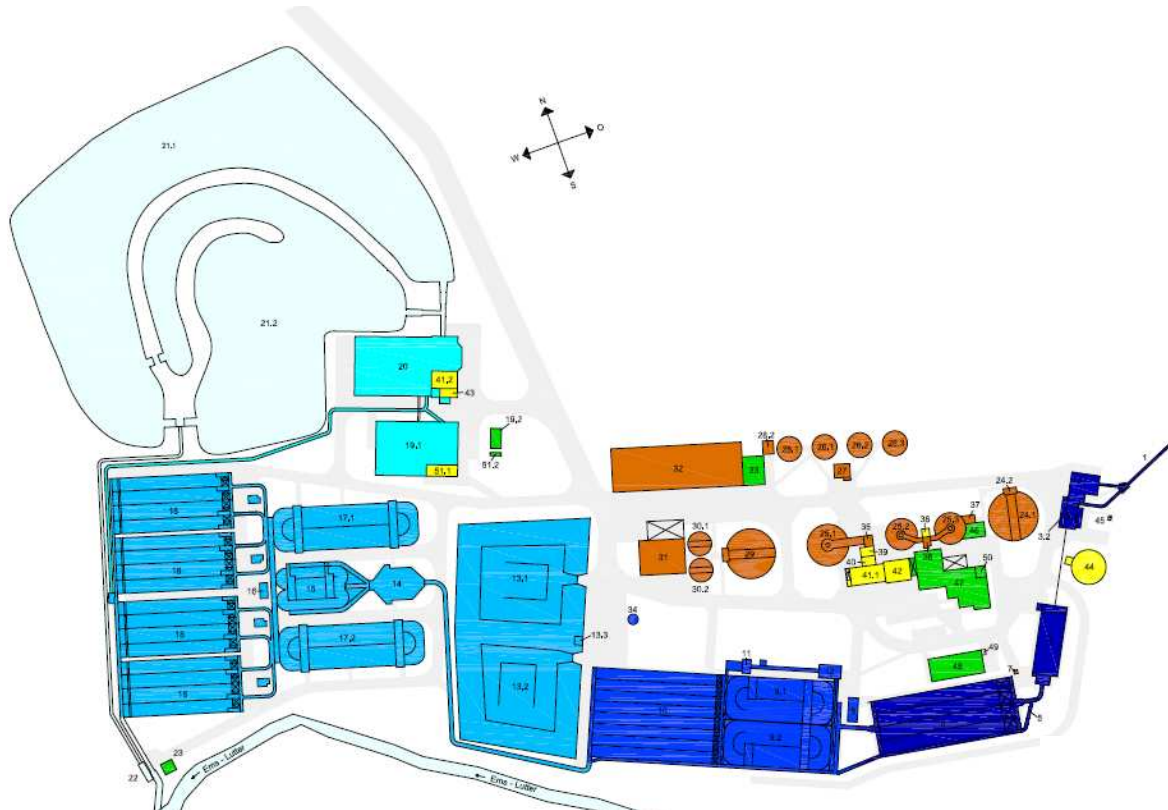
AOL ist ein Wasser- und Bodenverband im Sinne des neuen Wasserverbandsgesetzes vom 12.02.1991, der am 19.01.1965 in Ostwestfalen gegründet wurde. Mitglieder dieses Verbandes sind die Städte Bielefeld mit einem Anteil von 86 % und Gütersloh mit 14 %. Die Aufgabe des AOL ist es, Abwasser in den verbandseigenen Sammlern aus den Mitgliedsgemeinden abzuleiten und in dem Verbandsklärwerk „Obere Lutter“ zu reinigen. Hierzu betreibt der AOL seit 1967 Sammler mit einer Gesamtlänge von ca. 18 km und das Verbandsklärwerk mit einer Ausbaugröße von 380.000 EW (90.000 Einwohner und 290.000 Einwohnerequivalente). Angeschlossen sind zurzeit etwa 185.000 EW (ca. 75.000 Einwohner und 110.000 Einwohnerequivalente). Bei Trockenwetter wird eine Abwassermenge von ca. 18.000 m<sup>3</sup>/Tag gereinigt.

Den Lageplan der Anlagen des AOL zur Abwasserbehandlung vor Einleitung in die Lutter ("Ems-Lutter") zeigt die Abbildung 2. Sie besteht aus folgenden (numerierten) Reinigungsstufen:

- (2) Siebrechenanlage (Stufenrechen) mit nachgeschalteten (3) Kanalpumpen
- (4) belüfteter Sandfang mit Fettfangkammern
- (6) Vorklärung (3.000 m<sup>3</sup>)
- (9) 1. biologischer Stufe (mit Bypass, 5.000 m<sup>3</sup> Reaktorvolumen und 5.880 m<sup>3</sup> Absatzvolumen) mit (10) Zwischenklärung
- (17) 2. biologischer Stufe (9.200 m<sup>3</sup>) (9.200 m<sup>3</sup> Reaktorvolumen und 12.480 m<sup>3</sup> Absatzvolumen) mit (18) Nachklärung



- (19) Festbettdenitrifikation als 3. biologischer Stufe  
(8 Festbettkammern mit jeweils 5 m Schütthöhe und 37,5 m<sup>2</sup> Oberfläche)
- (20) Flockungsfiltration (Biofor-Stufe mit 10 Kammern von jeweils 40 m<sup>2</sup> Filtrationsfläche)
- (21) Schönungsteiche (42.640 m<sup>3</sup>)



**Abbildung 2** Lageplan der Anlagen des AOL

Das Verbandsklärwerk „Obere Lutter“ eignet sich für ein derartiges F+E-Vorhaben in besonderer Weise, da es für ein kommunales Klärwerk einen hohen industriellen Abwasseranteil von 65 % aufweist. Ein großer Teil der angeschlossenen Industrie leitet zudem stark belastete Abwässer ein. Die für die Bemessung eines Klärwerks wichtigen Parameter wie CSB, BSB<sub>5</sub>, Phosphor und Stickstoff zeigen daher im unbehandelten Abwasser besonders hohe Messwerte.

AOL bietet zudem die Möglichkeit, einen Teil der nachgeschalteten Biofor-Filter als Festbettadsorber mit granulierter Aktivkohle zu betreiben, um die Ablaufwerte für diese Parameter zu reduzieren. Simultan hierzu ergibt sich die Elimination von organischen Mikrostörungen, die insbesondere durch eine an die Kläranlage angeschlossene Chemisch-Physikalische Behandlungsanlage für Industrieschlämme und Abwässer (CPB) sowie durch ein Krankenhaus in das Abwasser eingebracht werden.

### 1.3 Auftrag und Projektdurchführung

Vor diesem Hintergrund beauftragte der Abwasserverband „Obere Lutter“ (AOL) die Düsseldorfer Hydro-Ingenieure Planungsgesellschaft für Siedlungswasserwirtschaft mbH (Hydro-Ingenieure) in einen 1. Arbeitsschritt mit der Konzeption und der Umpassung der Biofor-Anlage, um zunächst eine der Filterkammern für ein Festbettadsorptionsverfahren nutzen zu können. Die Aktivkohle für die Adsorptionsversuche wurde von der Firma Jacobi Carbons GmbH aus Frankfurt am Main bezogen. Die IWW Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH (IWW) wurde mit Schreiben vom 15.11.2010 mit der wissenschaftlichen Begleitung des gesamten F+E-Vorhabens beauftragt, in dem folgende Fragen zu beantworten sind:

- Welche Filtergeschwindigkeiten (Limit: Fluidisierung des Aktivkohlebettes) bzw. Aufenthaltszeiten (Leerbett-Kontaktzeiten) sind günstig zur Verringerung des CSB, der PO<sub>4</sub>-P sowie der Spurenstörstoffe?
- Ist mit dem Anstieg des CSB im Zulauf durch die Zuleitung der Abwässer aus einer CPB generell auch ein Anstieg der adsorbierbaren organischen Substanzen verbunden?
- Inwieweit kommt es zu einer konkurrierenden Adsorption oder zu einer Desorption von Mikroströstoffen?
- Nach wie vielen Bettvolumina muss mit einem Durchbruch des CSB bzw. von organischen Mikroströstoffen gerechnet werden?
- Wie beeinflusst das häufige und starke Spülen das Aktivkohlekorn (Abrieb) und das Durchbruchverhalten des Filters?
- Wie beeinflusst die zu erwartende hohe biologische Aktivität des Filters den Abbau von Mikroströstoffen?
- Kann der Festbettadsorber intermittierend betrieben werden und welche Maßnahmen müssen hierzu durchgeführt werden?
- Wie kann der intermittierende Betrieb der Filter automatisiert werden und wie ist die Ablaufqualität möglichst in Echtzeit zu überwachen?
- Wie viele Biofor-Filter müssten umgerüstet werden, um einen solchen Behandlungsschritt auf den gesamten Abwasserstrom anzuwenden (Scale-up)?
- Welche zusätzlichen Betriebskosten sind zu erwarten?
- Wäre ein zweistufiger Betrieb (zwei Festbettadsorber in einer Straße hintereinander geschaltet mit einer in der Summe gleichen Leerbett-Kontaktzeit) verfahrenstechnisch und/oder wirtschaftlich günstiger in Bezug auf die CSB-, P- und Mikroströstoff-Elimination?

Um die Einzelschritte des F+E-Vorhabens gemeinsam abzustimmen, wurde von AOL ein Projektkreis mit folgenden Personen und Institutionen (siehe Abbildung 3) in Leben gerufen:

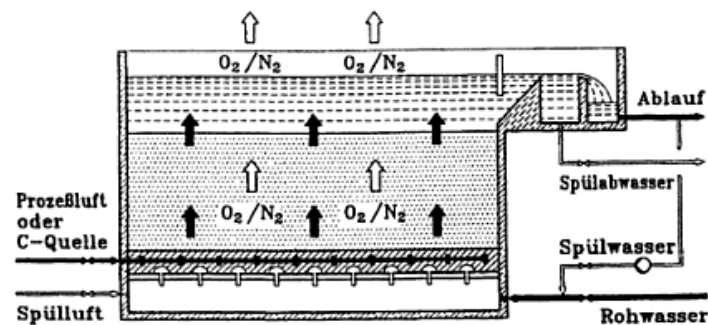
- Klaus Alt (Hydro-Ingenieure)
- Inge Barnscheidt (Hydro-Ingenieure)
- Herr Bruhn (AOL)
- Hubert Burbaum (AOL)
- Jürgen Fritzsche (Jacobi Carbons)
- Andreas Klak (AOL)
- Andreas Nahrstedt (IWW)
- Thomas Sürder (Bezirksregierung Detmold)



**Abbildung 3** Am AOL-Projekt "CSB- und Spurenstoffadsorption am Aktivkohlefestbett" beteiligte Firmen und Behörden

## 2 Umbaumaßnahmen an der Biofor-Verfahrensstufe

Eine Filtrationsstufe vom Typ BIOFOR wird vom AOL seit 1992 betrieben und besteht aus 10 separaten Kammern mit einer Filterfläche von jeweils 40 m<sup>2</sup> (Schnittschema der Einzelkammer siehe Abbildung 5). Die einzelnen Filterkammern sind weder abgedeckt noch eingehaust und können visuell von oben im Hinblick auf die Klarwasserqualität des Ablaufes sowie die Spülprozesse kontrolliert werden.



**Abbildung 4** Schnitt durch eine Filterkammer der Biofor-Flockungsfiltrationsstufe des AOL

Eine Filterfläche mit 40 m<sup>2</sup> in Kombination mit einer Betttiefe von 2,5 m wurde zu Projektbeginn für den versuchsweisen Betrieb als Großadsorbers als geeignet erachtet, sollte daher mit granulierter Aktivkohle aufgefüllt und über die Dauer von einem Jahr als Aufstrom-Adsorber betrieben werden. Dazu waren verschiedene anlagenbauliche Anpassungs- bzw. Umbauarbeiten erforderlich, die auch dem R+I-Fließbild des Anhang A.1 zu entnehmen sind. Die wesentlichen Maßnahmen sind wie folgt stichwortartig zusammengefasst:

- Installation einer Mengen- bzw. Volumenstrommessung (Aufschnall- und Ultraschallmessung) im Zulauf der Filterzelle (Bilanzierung, quantitative Messung, AKZ-Nr. 824CF001)

- Anbringen einer Entleerungsöffnung für den Austrag granulierten Aktivkohle mit erschöpfter Adsorptionskapazität aus der Filtrationszelle (Nennweite DN 100 mit Kupplungsstück/Flanschansatz, AKZ-Nr. 824AA301)
- Installation einer Edelstahlrohrleitung zur Entnahme von Wasserproben aus dem Aktivkohlebett in den Höhen 0,60 m, 1,20 m und 1,80 m über dem Düsenboden
- Einbau der Zulaufarmatur mit Stellmotor
- Modifikation der Softwareumgebung und Programmierarbeiten für die geplante Versuchstechnik: Filtrationsbetrieb mit konstanter Filtergeschwindigkeit, Spülprogramm mit einer zeitlich definierten Abfolge einzelner Phasen, darunter eine Wasserspülung mit definierter Spülgeschwindigkeit und -dauer.

Diese Arbeiten wurden im Dezember 2010 und Januar 2011 durchgeführt, so dass die Kammer am 05.11.2010 mit granulierter Aktivkohle gefüllt werden konnte. Danach fand eine Umbenennung der Kammer von "Filter" zum "großtechnischen Adsorber" (GA) statt. Mit diesen Maßnahmen waren die baulichen sowie maschinen- und E-, MSR-technischen Voraussetzungen erfüllt, um den großtechnischen Betrieb des GA zu beginnen.

### 3 Verfahrenparameter der VersuchsfILTER

#### 3.1 Allgemeines

Alle untersuchten Filter, d. h. ein großtechnischer Biofilter ("GF" mit Filtermaterial Biolit) und zwei Adsorptionsfilter (ein großtechnischer Adsorber "GA" und ein kleintechnischer Adsorber "KA"), wurden mit dem feststoffarmen Ablauf der Festbettdenitrifikation beschickt. Die Option zur Dosierung des Fällungsmittels  $\text{FeCl}_3$  für die Phosphatentfernung in der Biofor-Stufe wurde während des Versuchsbetriebs nur sporadisch bei Bedarf genutzt. Die Adsorber wurden jeweils mit einem konstanten Durchsatz (kontinuierlich/diskontinuierlich) betrieben, während der untersuchte Biofilter einem unregelmäßigen Betrieb unterlag.

#### 3.2 Großtechnischer biologischer Filter (GF)

Filterkammer Nr. 4 der Biofor-Verfahrensstufe (siehe Abbildung 5) mit insgesamt 10 Kammern wurde im Untersuchungszeitraum ohne Umbau oder Betriebsumstellungen wie zuvor betrieben und als großtechnischer Biofilter (GF) parallel zu den Adsorptionsfiltern beprobt. Er ist mit Biolit (silikatischer Diabas vulkanischen Ursprungs) gefüllt und weist die gleichen Abmessungen wie der großtechnische Adsorber (GA) auf.

Die Wirkungsweise des GF in Hinsicht auf die Wasserqualität beruht auf im Wesentlichen auf nur zwei Effekten:

- Tiefenfiltration: Abscheidung von Partikeln und Kolloiden (darunter auch durch Flockungsmittel erzeugte Flocken) inklusive der darin oder darauf per Sorption, Mitfällung oder Ionenaustausch gebundenen Wasserinhaltsstoffe, wie z. B. Phosphat)
- Biofiltration: Mikrobiologischer Abbau von Wasserinhaltsstoffen (z. B. Nitrifikation) unter Sauerstoffzehrung und mit Sauerstoffzufuhr über das Belüftungssystem auf dem Düsenboden.

Einsatzziel des GF ist primär die Nitrifikation und Phosphatelimination. Die Beprobung des GF erfolgte bis zum 09.06.2011 parallel zum GA und zum KA (kont.KA und dis-

kont.KA). Danach wurde sie eingestellt, da anstelle eines Erkenntnisgewinns nur noch Kosten zu erwarten waren. Die Messungen dienten dem Ziel, mit dem GF denjenigen Anteil der Spurenstoffelimination abschätzen zu können, der vermutlich auch im GA durch eine biologische Aktivität und eine Adsorption an abgeschiedenen Trübstoffen hervorgerufen wird.

### 3.3 Großtechnischer Adsorber (GA)

Filterkammer Nr. 5 (Filter 5) der Biofor-Verfahrensstufe und dessen Steuerung wurde durch den AOL gemäß der Planung durch Hydro-Ingenieure so umgebaut, dass sie sich ab Dezember 2010 als durchflussgeregelter großtechnischer Adsorber (GA) im Aufstrom betreiben ließ. Die Filterfläche des GA beträgt 40 m<sup>2</sup>. Der Pfeil in Abbildung 5 bietet einen Blick auf den GA.

Auf dem mit Filterdüsen und Luftverteilungsrohren bestückten Düsenboden (siehe Draufsicht links in Abbildung 6) wurde eine 0,5 m hohe Stützschiicht aus einer grob granulierten Aktivkohle (Jacobi AquaSorb 5000, Korndurchmesser 4x10 Mesh entspr. 2,0 - 4,75 mm) aufgebracht, die ein 2,0 m hohes Festbett des gleichen Aktivkohletyps, jedoch in feinerer Körnung (Jacobi AquaSorb 5000, Korndurchmesser 8x30 Mesh entspr. 0,63 - 2,36 mm) trägt. Die grobe Körnung auf den Düsenköpfen wurde so bemessen, dass einen Durchtritt von Feinkorn der Aktivkohle durch den Düsenboden während der Filterspülung und der Filtration weitestgehend verhindert wird. Den Start des Befüllvorgangs des GA mit Aktivkohle zeigt Abbildung 7 rechts und das anliefernde Silofahrzeug bei der Abtankung Abbildung 7 links.



**Abbildung 5** Blick auf die (halbe) Biofor-Flockungsfiltrationsstufe des AOL mit umgerüsteten Adsorber (Pfeil)

Bei der AquaSorb 5000 handelt es sich um eine mit Wasserdampf hoch aktivierte Aktivkohle, die speziell für die Abwasser- und Deponiesickerwasserbehandlung entwickelt wurde und mit der in den nachfolgend vorgestellten Laborversuchen (Isothermen) hohe CSB- und TOC-Beladungen erzielt werden konnten. Zu ihrer Charakterisierung seien nachfolgend die wichtigsten Parameter genannt (ein Produktdatenblatt befindet sich im Anhang A.2):

- Rohstoff: Lignite, d. h. Braunkohle
- Jodzahl  $\geq 1.100$  mg/g
- BET-Oberfläche  $\geq 1.150$  m<sup>2</sup>/g

- hoher Anteil an Makroporen am gesamten inneren Porensystem
- Schüttdichte: 300 kg/m<sup>3</sup>



**Abbildung 6** Blick in den GA (links) vor der Befüllung mit Aktivkohle und auf eine der eingebauten Filterdüsen (rechts)



**Abbildung 7** Blick in den GA (links) während der Befüllung mit Aktivkohle durch einen Silotransporter (rechts)

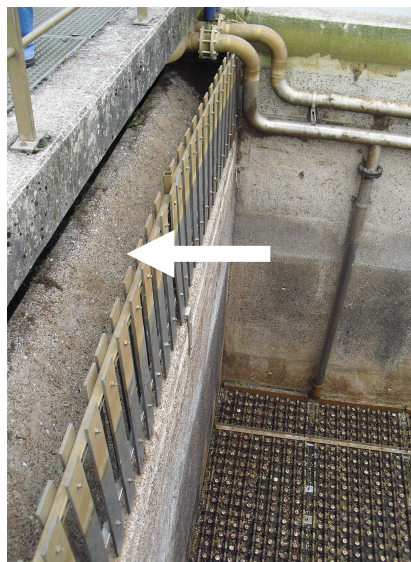
Die Wirkungsweise des GA in Hinsicht auf die Wasserqualität beruht im Wesentlichen auf drei Effekten:

- Adsorption:  
Elimination gelöster organischer Wasserinhaltsstoffe durch deren Adsorption (Anlagerung) an der Oberfläche des Kapillarsystems im Aktivkohlekorn

- **Tiefenfiltration:**  
Abscheidung von Partikeln und Kolloiden (darunter ggf. auch Flocken, die im Rahmen der Dosierung von Flockungsmitteln als besondere Maßnahmen des AOL erzeugt werden) inklusive der darin oder darauf per Sorption, Mitfällung oder Ionenaustausch gebundenen Wasserinhaltsstoffe, wie z. B. Phosphat)
- **Biofiltration:**  
Mikrobiologischer Abbau von Wasserinhaltsstoffen (z. B. Nitrifikation) unter Sauerstoffzehrung (jedoch ohne eine Sauerstoffunterstützung per Luftenintrag wie beim GF).

Gegenüber anderen Technologien hat die Adsorption den Vorteil, dass die mit der beladenen Aktivkohle ausgebauten Stoffe nicht nur aus dem Abwasser, sondern unter Verzicht auf einen Metabolismus aus allen zukünftigen Stoffkreisläufen eliminiert wurden. Ermöglicht wird dies durch die thermische Nachbehandlung der Aktivkohle (Reaktivierung), bei der die adsorbierten Stoffe in die Gasphase ausgetrieben und darin verbrannt werden (Hochtemperaturbehandlung). Für das Gas folgen noch das Quenchen (schnelles starkes Abkühlen) sowie mehrere Reinigungsschritte (Entschwefelung, Entstickung etc.).

Auf der Basis von Produktdatenblättern und Korrelationen für den Einfluss der Wassertemperatur wurde die notwendige Spülwassergeschwindigkeit für den Austrag abgeschiedener Trübstoffe mit 25 bis 30 m/h ermittelt. Im Rahmen von Vorversuchen am GA wurde die Spülwassergeschwindigkeit dann mit 25 m/h beginnend von je einem Mitarbeiter des AOL und von Jacobi Carbons so optimiert, dass bei 27 m/h eine ausreichende Fluidisierung des gesamten Betts (10 bis 15 % Bettexpansion) und somit ein effektiver Austrag von Trübstoffen erzielt wird, ohne gleichzeitig Aktivkohle durch Schleppeffekte in die Rinne (Abbildung 8) für das Spülabwasser auszutragen.



**Abbildung 8 Rinne für das Spülabwasser und das Filtrat des GA**

Der Start der Adsorptionsfiltration mittels GA fand am 28.01.2011 bei einer konstanten Filtergeschwindigkeit von 1,5 m/h statt, die ab dem 22.02.2011 auf 2 m/h angehoben wurde. Ziel war eine lange Kontaktzeit zwischen Wasser und Aktivkohle (bei  $v_f = 2 \text{ m/h}$ : Leerbettkontaktzeit = 75 min) für eine maximale Adsorptionswirkung. Zum Zeitpunkt dieses Berichts (27.11.2011) wurde der GA immer noch ohne Unterbrechung mit der Erstbefüllung an Aktivkohle betrieben.

### 3.4 Kleintechnischer Adsorber mit kontinuierlicher Betriebsweise (kont.KA)

Um den Einfluss verschiedener Filtergeschwindigkeiten auf den Adsorptionsprozess trotz schwankender Zusammensetzung des Zulaufs exakt vergleichen zu können, war ein Parallelbetrieb von zwei Adsorbern unerlässlich. Daher wurde parallel zum GA ein kleintechnischer Adsorber (KA) im Pilotmaßstab in Betrieb genommen. Die Bezeichnung kleintechnisch bezieht sich dabei allerdings nur auf die Filterfläche (Abbildung 9: runde Filtersäule mit einem Innendurchmesser von  $d_i = 190 \text{ mm}$  und einer Filterfläche von  $A_i = 0,0283 \text{ m}^2$  im Abstrom). Die Betttiefe des KA beträgt wie beim GA 2,5 m. Es wurde im Vergleich zum GA nur die Aktivkohle mit der feinen Körnung (AquaSorb 5000, Korndurchmesser 8x30 Mesh entspr. 0,6 - 2,36 mm) gewählt; auf eine Stützschiicht konnte verzichtet werden.



**Abbildung 9 Filtersäule des KA mit Aktivkohle**

Die Wirkungsweise des KA entspricht damit prinzipiell dem des GA. Es wurde jedoch eine höhere Filtergeschwindigkeit von 10 m/h im Abstrom gewählt, was einer Leerbettkontaktzeit von nur 15 min entspricht. Probenahmestellen wurden am Zulauf, Ablauf und im Filterbett angebracht. Durch die höhere Geschwindigkeit ist auch die Anzahl der durchgesetzten Bettvolumina größer, so dass der KA schneller eine Sättigungsbelastung erreicht und erneut mit frischer (neuer/reaktiver) Aktivkohle befüllt werden kann. Auf diese Weise besteht die Möglichkeit, ganze Adsorptionszyklen mit verschiedenen Sätzen an Verfahrensparametern in relativ überschaubarer Zeit zu untersuchen.

So fand in dem Zeitraum vom 28.01.2011 bis zum weitgehenden Filterdurchbruch am 05.05.2011 (zu diesem Zeitpunkt war die CSB- und TOC-Elimination des Kleinadsorbers (KA) mit der des Großfilters GF vergleichbar) ein unterbrechungsfreier kontinuierlicher Betrieb (kont.KA) bei einer Filtergeschwindigkeit von 10 m/h statt.



### 3.5 Kleintechnischer Adsorber mit diskontinuierlicher Betriebsweise (diskont.KA)

Nach einer Neubefüllung (analog zur Erstbefüllung des KA gemäß Kapitel 3.4) fand in der Zeit vom 16.05.2011 bis 27.10.2011 ein intermittierender Betrieb mit 5 Betriebstagen je Woche statt (diskont.KA). Am 27.10.2011 wurde aber nur der Versuch beendet, es lag jedoch noch kein vollständiger Durchbruch von CSB, TOC und vielen Spurenstoffen vor!

Diese Betriebsweise hatten den Zweck, die Adsorption nur bei einem Abwasser zu betreiben, das an 5 Wochentagen infolge gewerblicher Einleitungen besonders hoch mit CSB und industriebürtigen Spurenstoffen belastet ist. Entsprechende Einleitungen treten an dem Filter in einem zeitlich phasenverschobenen Wochengang auf. Diese Vorgehensweise hat zwei Vorteile: Zum einen kann im laufenden Betrieb eines Adsorbers eine höhere Gesamtlaufzeit (Standzeit) der Aktivkohle erzielt werden, bevor eine Reaktivierung erfolgen muss. Zum anderen wird ein weiterer Vorteil bei der Stoffaustauschkinetik erwartet, so dass während des Adsorberbetriebs eine bessere Elimination für alle Stoffe resultiert. Bei der Durchströmung eines Betts aus granularer Aktivkohle wirken beim Transport eines adsorbierbaren gelösten Stoffes heran an die Adsorptionsflächen im Inneren des einzelnen Aktivkohlekorns drei Transportwiderstände heran (Sontheimer et al. 1985 und Sontheimer et al.1988):

- die Filmdiffusion aus der Wasserphase an die umströmte äußere Oberfläche des Korns,
- die Porendiffusion von der äußere Oberfläche des Korns auf dem Weg des Wasserkörpers einer gefüllten Pore in das Innere der Korns hinein und
- die Oberflächendiffusion, d. h. an der äußeren Oberfläche des Korns beginnend entlang der inneren Oberfläche in das Innere des Korns hinein.

Während die beiden letztgenannten Diffusionsmechanismen parallel geschaltete Transportwiderstände erzeugen, ist der Erstgenannte zu diesen in Reihe vorgeschaltet. Tritt nun beim intermittierenden Betrieb eine Stillstandsphase ohne Bett durchströmung auf, findet zwar relativ abrupt kein äußerer Stofftransport mehr durch die Filmdiffusion statt. Die im Korn erzeugten Konzentrationsgradienten sorgen aber dafür, dass die Poren- und die Oberflächendiffusion auch in der Stillstandphase ablaufen, und zwar so lange, bis die Gradienten im Korn egalisiert sind. Dies führt zum Abklingen höheren Stoffkonzentrationen am Kornrand. Nach Wiederaufnahme des Filtrationsbetriebs profitiert davon die äußere Filmdiffusion, so dass die Eliminationsleistung des Adsorbers steigt.

Die Filterspülung erfolgte an Betriebstagen des Adsorbers im täglichen Rhythmus.

## 4 Parameter der Analytik

### 4.1 Analytik von Standardparametern der Abwasserreinigung

Gemessen werden durch das AOL-Betriebslabor im Kläranlagenzulauf i. d. R. folgende Werte üblicher Standardparameter:

- CSB : 800 - 1.500 mg/L

- BSB<sub>5</sub> : 600 - 900 mg/L
- N<sub>ges.</sub> : 30 - 60 mg/L
- P<sub>ges</sub> : 6 - 25 mg/L

Die an der Kläranlage „Obere Lutter“ bei der Einleitung geforderten Überwachungswerte mit

- CSB : 60 mg/L
- BSB<sub>5</sub> : 12 mg/L
- NH<sub>4</sub>-N : 3 mg/L
- N<sub>ges.anorg</sub> : 13 mg/L
- P<sub>ges</sub> : 0,7 mg/L
- AOX : 0,1 mg/L

sind bezüglich der Parameter CSB und P<sub>ges</sub> nicht immer sicher einzuhalten. Wenn man als Folge dieses F+E-Vorhabens in Betracht zieht, einzelne GF der Biofor-Stufe in GA für die Adsorption umzurüsten, um den Überwachungswert des CSB sicher einzuhalten, sind eventuell zwischen GF und GA auftretende Unterschiede bei der P<sub>ges</sub>-Elimination zu beachten. Daher standen CSB und P<sub>ges</sub> ebenfalls im Fokus der Untersuchungen. Durch das Betriebslabor des AOL fand eine tägliche Kontrolle aller drei Filter/Adsorber statt.

Folgende Parameter wurden i. d. R. werktätlich untersucht:

- CSB
- TOC
- NH<sub>4</sub>-N
- NO<sub>2</sub>-N
- NO<sub>3</sub>-N
- P<sub>ges</sub>
- pH
- Leitfähigkeit
- Sauerstoff
- durchgesetztes Bettvolumen

An den folgenden Probenahmestellen wurden werktätlich Mischproben entnommen:

- gemeinsamer Zulauf
- GA-1 (nach etwa 1/3 Bettdurchströmg.): optional
- GA-2 (nach etwa 2/3 Bettdurchströmg.): optional
- GA-3 (Ablauf GA)
- KA-1 (nach etwa 1/3 Bettdurchströmg.): optional
- KA-2 (nach etwa 2/3 Bettdurchströmg.): optional
- KA-3 (Ablauf KA)
- GF-3 (Ablauf GF)

## 4.2 Analytik von Spurenstoffen

Um einerseits einen breiten Überblick über die Belastung des Zulaufs aller drei Filter/Adsorber mit Spurenstoffen zu erhalten, auf der anderen Seite aber auch nicht beim Monitoring der Filter/Adsorber mit dieser Vielfalt den Finanzierungsrahmen des Projekts zu sprengen, wurden in gemeinsamen Projekttreffen zwei unterschiedliche Untersuchungsumfänge gewählt: Stichpunktartig sollte ein großer Parameterumfang

im Zulauf, routinemäßig (etwa 14-tägig) ein kleiner Parameterumfang in Zu- und Abläufen der Filter/Adsorber analysiert werden.

Orientierung bei der Auswahl des großen Parameterumfangs gab die einschlägige Fachliteratur, im Rahmen der Einleiterüberwachung bisher auffällige Befunde (sowohl bei indirekteinleitenden Industriebetrieben als auch im Abwasser des AOL) sowie die Analysenverfahren und ihre Kosten. Tabelle 1 zeigt die hierzu getroffene Auswahl an Parametern. Sie umfasst neben einer Reihe relevanter Industriechemikalien eine breite Palette der für die Abwasseraufbereitung wichtigsten Humanpharmaka und -diagnostika (siehe Gruppierungen in Tabelle 1). Anhalt zur Stoffauswahl gaben die Publikationen von Merkel (2004), Hembrock-Heger et al. (2007), Bergmann et al. (2008), Dieter (2009) und Bode et al. (2010).

Für das routinemäßige Monitoring der Spurenstoffeliminationsleistung durch die Filter/Adsorber war der Kostendruck durch die Kombination Parameteranzahl/Probenanzahl in einem noch viel stärkeren Maß für die Auswahl der Parameter ausschlaggebend, so dass ein reduzierter Parametersatz gewählt wurde, welcher der Tabelle 2 zu entnehmen ist. Es wurden hierzu Spurenstoffe mit Indikatorfunktion für das Projekt so ausgewählt, dass sie Parametergruppen bei der Analytik bildeten, d. h. Gruppen mit möglichst weitgehend gemeinsamen Anreicherungs- und Detektionsschritten im Labor. Es fanden jedoch auch hier Einzelstoffe mit besonderer Relevanz (ökologische Bedeutung im Kontext der bei AOL detektierten Konzentrationen) Berücksichtigung.

Für die Spurenstoffanalytik wurden an den folgenden Probenahmestellen etwa 14-tägig Mischproben entnommen und analysiert:

- gemeinsamer Zulauf
- GA-1 (nach 1/3 des Betts): Rückstellprobe
- GA-2 (nach 2/3 des Betts): Rückstellprobe
- GA-3 (Ablauf GA)
- KA-1 (nach 1/3 des Betts): Rückstellprobe
- KA-2 (nach 2/3 des Betts): Rückstellprobe
- KA-3 (Ablauf KA)
- GF-3 (Ablauf GF)

Die Rückstellproben sollten die Option bieten, erst nach der Auswertung aller übrigen Befunde für ein Probenahmedatum zu entscheiden, ob von Messdaten aus dem Filterbett der Adsorber ein solcher Informationsgewinn zu erwarten ist, dass die damit verbundenen Mehrkosten zu vertreten sind. Auf diese Option wurde im laufenden Projekt nur zurückgegriffen.

**Tabelle 1: Großer Parametersatz der Spurenstoffanalytik im Zulauf der Filter**

Parametergruppe	Einzelsubstanzen in der Gruppe
Komplexbildner EDTA + NTA + DTPA	EDTA NTA DTPA
med. Gruppe Antibiotika	<b>Makrolide und Sulfonamide</b> Chloramphenicol Clarithromycin Dehydrato-erythromycin Erythromycin Roxithromycin Sulfadiazin Sulfadimidin Sulfamethoxazol Trimethoprim <b>Tetracycline</b> Chlortetracyclin Doxicyclin Oxytetracyclin Tetracyclin
med. Gruppe Betablocker	Atenolol Betaxolol Bisoprolol Metoprolol Pindolol Propranolol Sotalol
med. Gruppe Hormone	<b>Natürliche Östrogene</b> Estradiol Estron Fenoprofen Ibuprofen Indometacin Ketoprofen Naproxen Phenacetin Phenazon
med. Gruppe Lipidsenker	Bezafibrat Clofibrinsäure Etofibrat Fenofibrat Gemfibrozil
sonstige Humanpharmaka	<b>Antiepileptika</b> Carbamazepin <b>Durchblutungsfördernde Mittel</b> Pentoxifylin <b>Psychopharmaka</b> Diazepam
med. Gruppe Röntgenkontrastmittel	Amidotrizoensäure Iohexol Iomeprol Iopamidol Iopromid Iothalamicsäure
PFC	Perfluorbutanoat (PFBA) Perfluorpentanoat (PFPA) Perfluorhexanoat (PFHxA) Perfluorheptanoat (PFHpA) Perfluoroctanoat (PFOA) Perfluornonanoat (PFNA) Perfluordecanoat (PFDA) Perfluorbutylsulfonat (PFBS) Perfluorhexylsulfonat (PFHxS) Perfluorocetyl-sulfonat (PFOS)
Phenole	Bisphenol A Nonylphenol (4-n-NP + NP Isomergemisch) Octylphenol (4-tert.-Octylphenol)
HKW, FCKW	Tetrachlorethen Trichlorethen etc.
Sonstige	Sulfolan (Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid) TMDD (2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol) - Tensid PSM Einzel Tributylphosphat Gadolinium Benzotriazol Ritalinsäure

**Tabelle 2: Kleiner Parametersatz für die Spurenstoffanalytik beim Monitoring der Verfahrenswirksamkeit für die Filter/Adsorber**

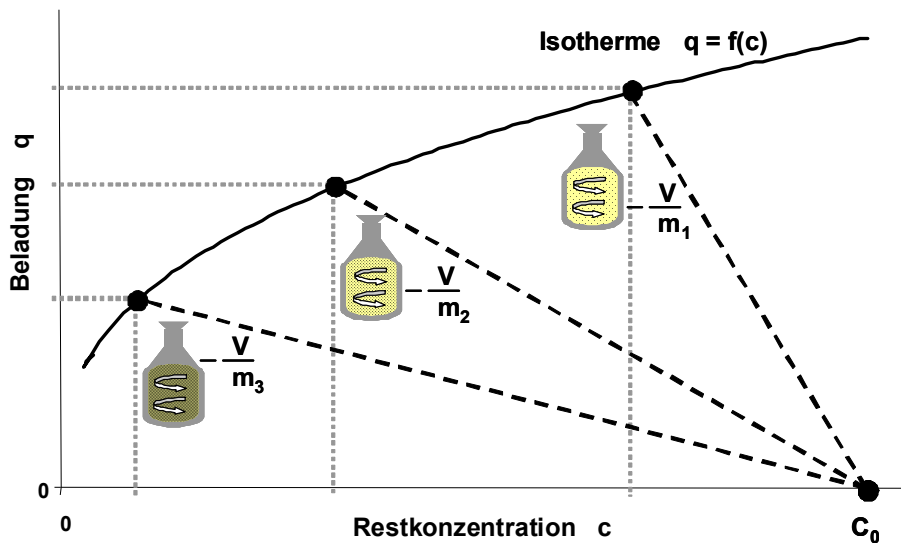
Parametergruppe	Einzelsubstanzen in der Gruppe
Komplexbildner EDTA + NTA + DTPA	EDTA NTA DTPA
med. Gruppe Antibiotika	-/-
med. Gruppe Betablocker	Metoprolol Sotalol
med. Gruppe Humanpharmaka	<b>Analgetika / Antiphlogistika</b> Diclofenac Ibuprofen Naproxen <b>Lipidsenker</b> Bezafibrat <b>Antiepileptika</b> Carbamazepin
med. Gruppe Röntgenkontrastmittel	Amidotrizoesäure Iomeprol Iopamidol Iopromid
PFC	Perfluorbutylsulfonat (PFBS) Perfluoroctylsulfonat (PFOS)
Sonstige	Sulfolan (Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid) TMDD (2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol) - Tensid Gadolinium Benzotriazol

## 5 Messergebnisse

### 5.1 Laboruntersuchungen

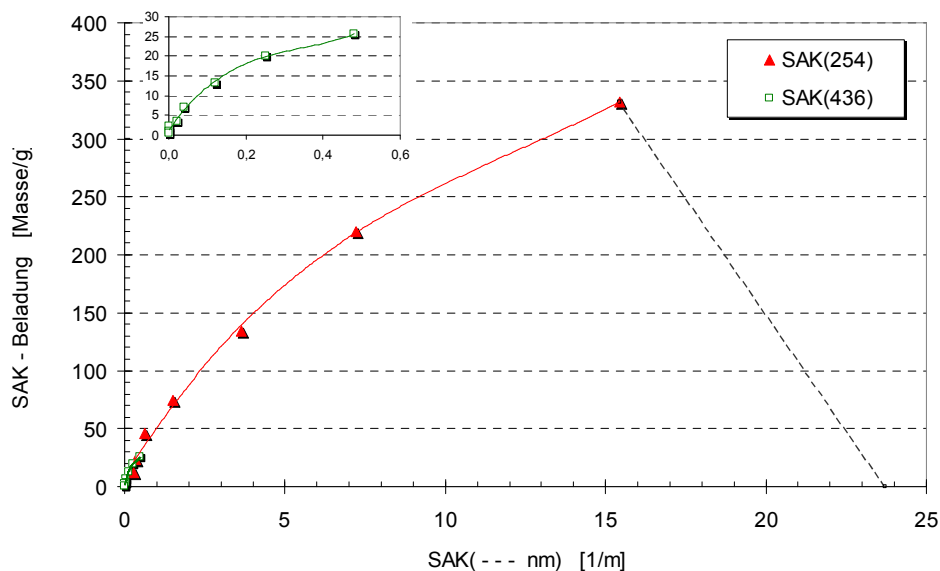
Mit dem Zulauf der Filter/Adsorber wurden im IWW sogenannte Adsorptionsisothermen angesetzt. Die Vorgehensweise ist schematisch in Abbildung 10 dargestellt: Zunächst wurde eine Probe der körnigen Aktivkohle AquaSorb 5000 in einer Planetenmühle zu Pulveraktivkohle verarbeitet. Verschiedene Ansätze aus gleichem Wasservolumen  $V$  originären Abwassers und unterschiedlicher Dosiermenge  $m$  an Pulveraktivkohle wurden 24 h lang auf einer Schüttelmaschine durchgemischt, damit sich zwischen Feststoff und Flüssigkeit ein Verteilungsgleichgewicht für die Wasserinhaltsstoffe (auf der Kohleoberfläche/in freier Lösung) einstellen kann. Anschließend wurde die Pulveraktivkohle filtrativ abgetrennt und das Filtrat zusammen mit der originären Wasserprobe analytisch untersucht.

Gemessen wurden die Parameter CSB, SAK(254nm) (als Leitwert für den DOC) sowie SAK(436nm) (Färbung). Der SAK kann dabei als ein Konzentrationsmaß interpretiert werden (de facto ist er eine Summe mehrerer (mathematischer) Produkte aus Stoffkonzentration und stoffspezifischem **A**bsorptionskoeffizienten). Aus den Stoffkonzentrationen  $c$  und dem Verhältnis von Wasser und Aktivkohle ( $V/m$ ) können die Beladungen ( $q$ ) der Aktivkohle mit den einzelnen Parametern in den einzelnen Ansätzen berechnet werden. Diese Wertepaare werden wie in Abbildung 11 und Abbildung 12 gegeneinander aufgetragen und interpoliert.



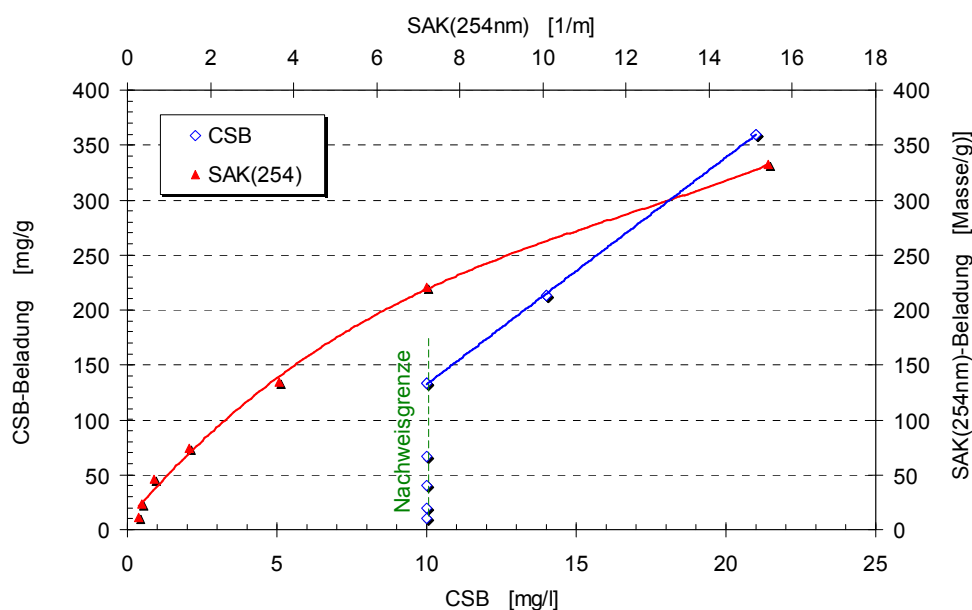
**Abbildung 10 Schematischer Verlauf des Adsorptionsprozesses beim Ansatz von Isothermen und der Ermittlung ihres Kurvenverlaufs aus Messwerten und Mengenbilanzen**

Die Isothermen für die Parameter SAK(254nm) und SAK(436nm) zeigen klassische Kurvenverläufe. Bei Dosiermengen der Aktivkohle von 2g/L werden Restkonzentrationen des SAK(254nm) von  $0,28 \text{ m}^{-1}$  und des SAK(436nm) von  $< 0,01 \text{ m}^{-1}$  ermittelt. Ein nicht sorbierbarer Bestandteil zeichnet sich bei diesen Parametern also nicht ab. Der obere Kurvenverlauf neigt sich leicht in Richtung der Horizontalen, d. h. in Richtung einer Sättigungsbeladung der Aktivkohle, die hier für den Parameter SAK(254nm) mit etwa 400 SAK-Einheiten je Gramm Aktivkohle abgeschätzt werden kann.



**Abbildung 11 Isotherme des Filterzulaufs und der Aktivkohle AquaSorb 5000 für die Parameter SAK(254nm) und SAK(436nm)**

Aus der ermittelten CSB-Isotherme kann eine Aussage über den nicht sorbierbaren Anteil leider nicht abgeleitet werden, da durch die Bestimmungsgrenze des Parameters der untere Kurvenverlauf unklar ist. Im oberen Bereich der Kurve zeichnet sich nur eine lineare Steigung, nicht jedoch eine Neigung in die Horizontale ab, so dass auch über die Sättigungsbeladung der Aktivkohle keine eindeutige Aussage gemacht werden kann. Sie wird aber deutlich über 400 mg CSB/g liegen; das entspricht einer CSB-Beladung von ca. 40 bis 50 Gew.-%!

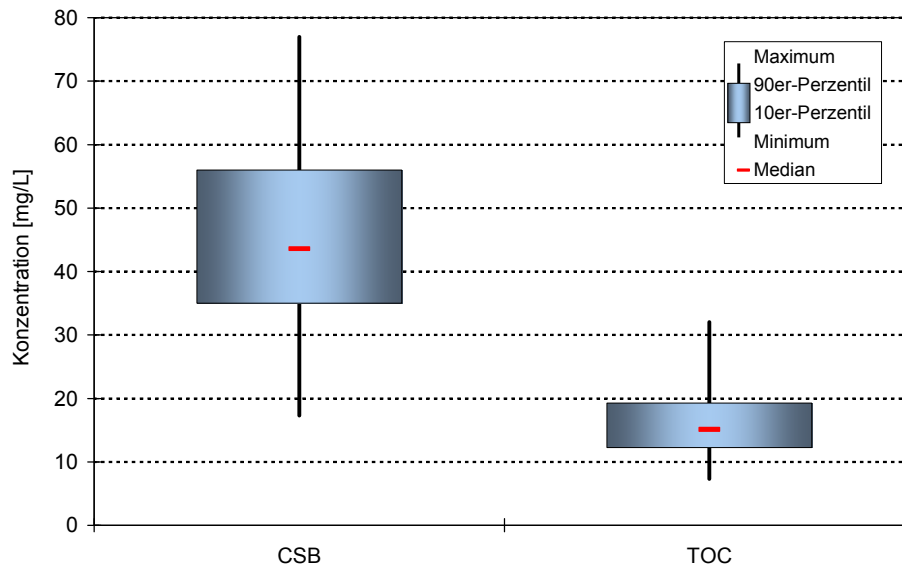


**Abbildung 12 Isotherme des Filterzulaufs und der Aktivkohle AquaSorb 5000 für die Parameter SAK(254nm) und CSB**

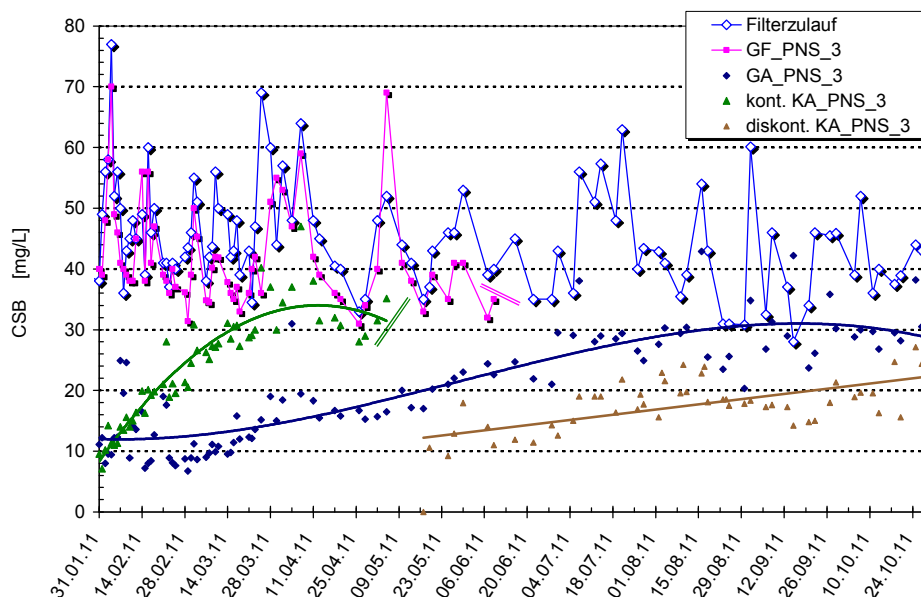
## 5.2 Standardparameter

Abbildung 13 gibt einen Überblick über den Median und die deutliche Schwankungsbreite der Messwerte für den CSB und TOC im Zulauf der Filter/Adsorber. Es wird deutlich, dass der Filterzulauf den Überwachungswert des CSB von 60 mg/L noch nicht konsequent unterschreitet, was die Relevanz dieses Forschungsprojektes auch in Hinsicht auf die organische Gesamtbelastung des Kläranlagenablaufs untermauert.

Den detaillierten zeitlichen Verlauf dieser Parameter in Form eines Vergleichs von Zulauf und Filtraten der Filter/Adsorber zeigen hingegen die Abbildung 14 und Abbildung 15. Es ist festzustellen, dass der Großfilter mit Biolit-Schüttung (GF) einen mikrobiologischen Abbau des CSB von bis zu 10 mg/L leistet, was der Einhaltung der Überwachungswerte einen großen Schritt näher kommt, sie aber nicht in vollem Umfang sicherstellt. Der großtechnische Adsorber (GA) erwirkt bei den langen Aufenthaltszeiten des Wassers im Aktivkohlebett anfänglich eine relativ konstante Filtratqualität, wobei der CSB i. d. R. um 10 mg/L liegt. Nur sporadisch werden auch mal Werte bis gut 20 mg/L CSB erreicht. Bis zum 22.03.2011 ist kaum eine Veränderung an diesem Verhalten zu erkennen, danach findet ein linearer Anstieg des CSB statt mit Spitzenwerten von bis zu 30 mg/L im Juli, d. h. nach 174 Betriebstagen. Im Anschluss nähert sich die Kurve asymptotisch einem Mittelwert des CSB von 30 bis 32 mg/L, der sich weitgehend unabhängig von der Zulaufkonzentration zeigt.



**Abbildung 13** Schwankungsbreite der jeweils 104 Messwerte für die Parameter CSB und TOC im Zulauf der Filter/Adsorber im Versuchszeitraum 31.01. bis 27.10.2011



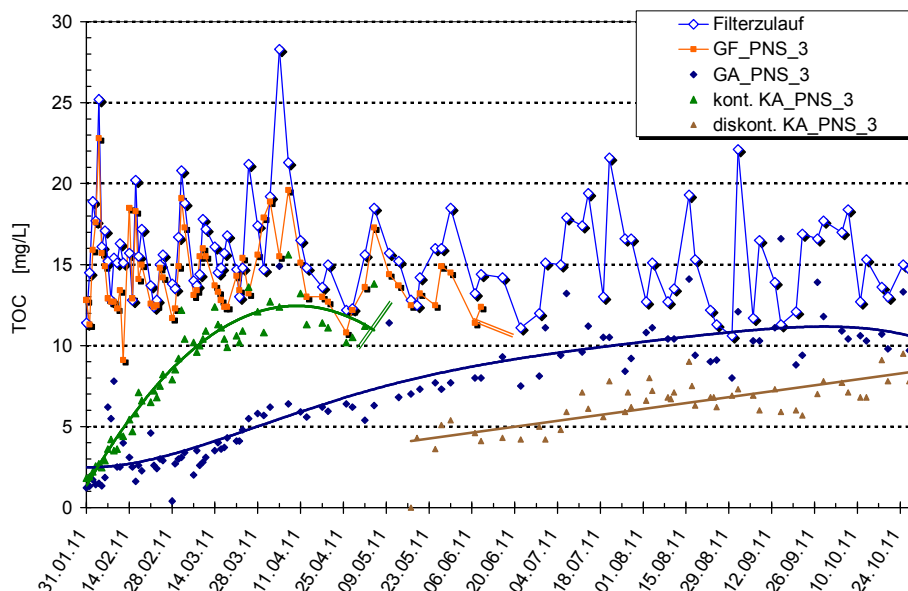
**Abbildung 14** Zeitlicher Verlauf der CSB-Konzentration im Zulauf und in den Filtraten der Filter/Adsorber (GA: 28.01. bis 21.07.2011; GF: 28.01. bis 09.06.2011; kontinuierlicher KA: 28.01. bis 05.05.2011; diskontinuierlicher KA: 17.05. bis 27.10.2011)

Der kontinuierlich betriebene kleintechnische Adsorber (kont. KA) mit einer gegenüber dem GA um 80 % geringeren Kontaktzeit des Wassers in der Aktivkohleschüttung startet in der ersten Woche mit einer nahezu vergleichbaren Filtratqualität. Diese zu Beginn fast identischen CSB-Ablaufwerte beider Adsorber, d. h. die Unabhängigkeit des Prozesses bei einem unbeladenen Bett von der Filtergeschwindigkeit, legen insbesondere vor dem Hintergrund der sehr hohen Kontaktzeiten im GA den Schluss



nahe, dass der im Wasser verbliebene CSB von etwa 10 mg/L durch einen nicht sorbierbaren Anteil verursacht wird. Den analogen Schluss kann man aus Abbildung 15 auch für den Parameter TOC ziehen, dessen nicht sorbierbarer Anteil mit etwa 1 bis 2 mg/L beziffert werden kann.

Sowohl die CSB als auch die TOC-Konzentration im Filtrat des kont.KA nimmt aber bereits in der Startphase langsam und zunächst in etwa linear zu. Nach etwa 60 Tagen Filtrationszeit erreicht der CSB des Filtrats ab etwa Mitte März asymptotisch die Werte des Zulaufs von ca. 30 bis 40 mg/L, die (leider) gegen Ende März auf einem vergleichsweise niedrigen Niveau lagen (Analogie beim TOC in Abbildung 15 mit 12 bis 14 mg/L). Die zeitliche Steigung der CSB- oder auch TOC-Konzentration im Filtrat des diskontinuierlich betriebenen kleintechnischen Adsorbers (diskont.KA) verhält sich so flach wie diejenige des GA und weniger steil als beim kont.KA. Es ist innerhalb des Betriebszeitraumes von 163 Tagen (Filtrationszeit von 117 Tagen) nur ein linearer Verlauf beim CSB oder auch TOC ohne die Tendenz einer asymptotischen Annäherung an die Zulaufkonzentration festzustellen.

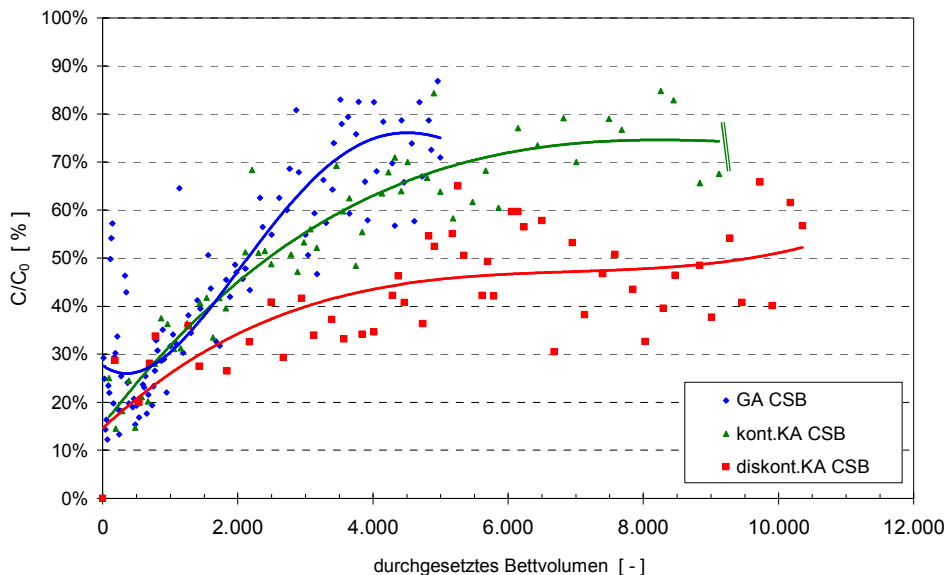


**Abbildung 15 Zeitlicher Verlauf der TOC-Konzentration im Zulauf und in den Filtraten der Filter/Adsorber (GA: 28.01. bis 21.07.2011; GF: 28.01. bis 09.06.2011; kontinuierlicher KA: 28.01. bis 05.05.2011; diskontinuierlicher KA: 17.05. bis 27.10.2011)**

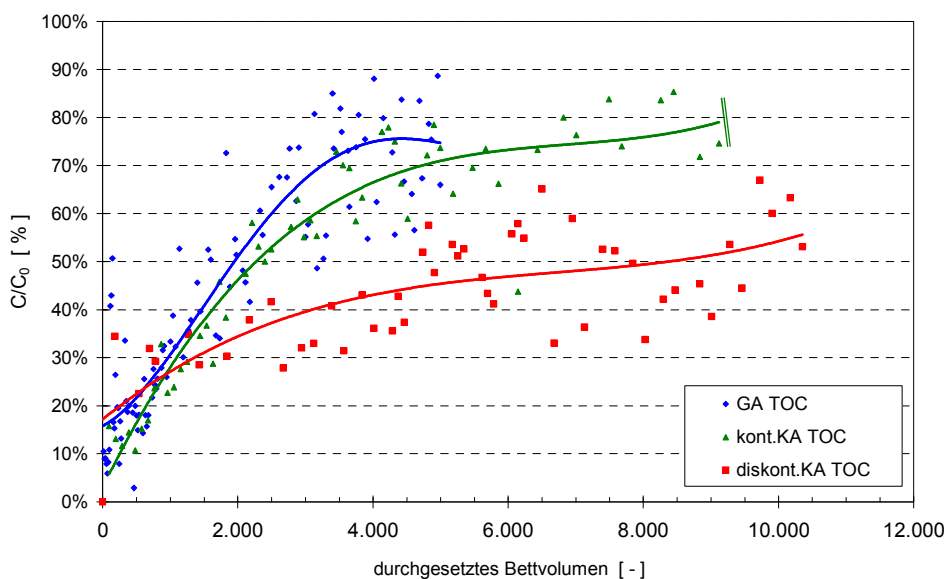
Während der kont.KA und der diskont.KA täglich (an Tagen mit Filtrationsbetrieb) gespült werden mussten, um Verbackungen sicher zu vermeiden, was auch der Durchströmungsrichtung im KA von oben nach unten geschuldet ist, war beim GA eine wöchentliche Spülung (weitgehend montags) vollkommen ausreichend. Mit der Wahl dieser Spülintervalle traten keine Verbackungsprobleme mehr auf.

Die Prozesse werden aber klarer, wenn man eine relative Ablaufkonzentration  $c/c_0$ , also Quotienten von Ab- und Zulauf der Adsorber, berechnet und diese nicht zeitlich, sondern über das jeweils durch die Adsorber durchgesetzte Bettvolumen und damit grob überschlägig in Abhängigkeit der Fracht im Zulauf aufträgt, wie in Abbildung 16 und Abbildung 17 geschehen. So ist die tatsächliche Filtrationszeit (Betriebszeit mit Wasserdurchsatz) des diskont.KA bis zu einem gleichen durchgesetzten Bettvolumen mit

dem des kont.KA identisch. Der gesamte Betriebszeitraum des diskont.KA beträgt infolge der Stillstandzeiten bei einem bestimmten durchgesetzten Bettvolumen ca. 7/5 des kont.KA (d. h. das 1,4-fache). Beim GA ergibt sich hingegen infolge der mit dem Faktor 1/5 geringeren Filtergeschwindigkeit bis zum Erreichen eines gleichen Bettvolumens ein Zeitversatz um den Faktor 5 zum kont.KA und um den Faktor  $5 \cdot 5/7$  (d. h. das ca. 3,6-fache) zum diskont.KA.



**Abbildung 16** Abhängigkeit der relativen Filtratkonzentration  $c/c_0$  der Adsorber für den Parameter CSB vom durchgesetzten Bettvolumen (GA: 28.01. bis 21.07.2011; kontinuierlicher KA: 28.01. bis 05.05.2011; diskontinuierlicher KA: 17.05. bis 27.10.2011)



**Abbildung 17** Abhängigkeit der relativen Filtratkonzentration  $c/c_0$  der Adsorber für den Parameter TOC vom durchgesetzten Bettvolumen (GA: 28.01. bis 21.07.2011; kontinuierlicher KA: 28.01. bis 05.05.2011; diskontinuierlicher KA: 17.05. bis 27.10.2011)

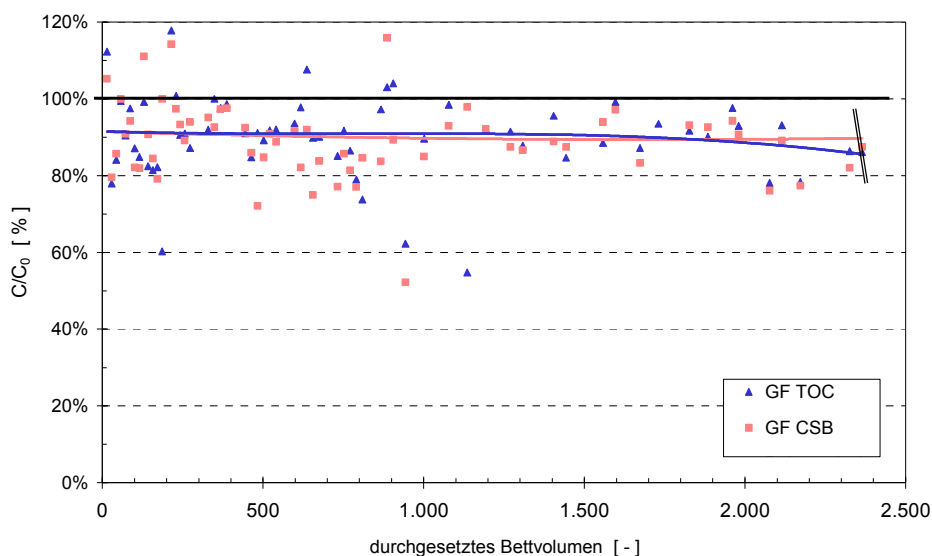
Vergleicht man die jeweilige Kurve der einzelnen Adsorber (GA, kont.KA, diskont.KA) für den Parameter CSB in Abbildung 16 mit derjenigen für den TOC in Abbildung 17, so differiert die relative Eliminationen zwischen beiden Parametern in Abhängigkeit durchgesetzter Bettvolumina nur wenig. Der Unterschied von GA und kont.KA bei gleichen durchgesetzten Bettvolumina zeigt sich primär in einer etwas stärkeren Streuung der Werte des GA in Form von Wochenganglinien infolge des entsprechenden Spülintervalls. Während aber gegen Anfang Mai (05.05.2011) die Sorptionskapazität des kont.KA gegenüber CSB und TOC nach gut 9.100 durchgesetzten Bettvolumina fast erschöpft war (je nach Höhe der Zulaufkonzentration) und die Aktivkohle ausgetauscht werden musste, waren beim GA nur etwa 1.700 Bettvolumina durchgesetzt worden. Die Werte für die Parameter CSB und TOC im Filtrat des kont.KA hatten sich Anfang Mai bis zu 83 % den Zulaufkonzentrationen angenähert. Das Filtrat des GA wies zu diesem Zeitpunkt nur Werte um 40 % der Zulaufkonzentration auf.

Ab etwa 2000 durchgesetzten Bettvolumina zeigt der GA einen etwas steileren Kurvenanstieg als der kont.KA und erreicht ab etwa 3500 Bettvolumina bis zum Projektende (jedoch nicht Laufzeitende) mit ca. 5000 Bettvolumina ein Plateau mit einer relativen Ablaufkonzentration von ca. 77 % des Zulaufs. Diese im Vergleich zum kont.KA eher einsetzende Plateauphase ist vermutlich der im August dieses Jahres geringen Zulaufkonzentration des GA geschuldet (der kont.KA durchlief die Phase mit einem analogen durchgesetzten Bettvolumen im März 2011 bei höherer Belastung des Zulaufs).

Die relativen Filtratkonzentrationen (CSB und TOC) des diskont.KA haben im Vergleich mit beiden zuvor diskutierten Betriebsweisen (GA, kont.KA) einen deutlich flacheren Gesamtverlauf. Zum Projektende wurden gut 10.000 Bettvolumina durchgesetzt und die Eliminationen von CSB und TOC lagen im Mittel immer noch bei 43 bis 48 % (entspr. 52 bis 57 % relative Ablaufkonzentration). Die Filterlaufzeiten von kont.KA und diskont.KA fanden aber zeitlich nacheinander statt und der GA war während dieser Gesamtzeit in Betrieb, so dass die Zulaufbedingungen für die einzelnen Adsorber nicht direkt vergleichbar sind. Dennoch scheinen sich die in Kapitel 3.4 erläuterten Effekte für die Adsorptionskinetik infolge der Stillstandszeit des intermittierenden Betriebs ganz wesentlich auf Effektivität und Laufzeit des Adsorbers auszuwirken.

Um den jeweils ablaufenden Adsorptionsprozess objektiver darzustellen, empfiehlt sich daher eine Auftragung der relativen Ablaufkonzentration (CSB, TOC oder auch Spurenstoff) über der aktuellen Beladung des einzelnen Adsorbers. Hierzu kann am sinnvollsten die CSB-Beladung (d. h. die Beladung mit CSB verursachenden Wasserinhaltsstoffen) oder auch die TOC-Beladung herangezogen werden.

Zuvor soll aber mit Hilfe von Abbildung 18 für den GF (Filtermaterial Bioform, periodisch belüftet) dargelegt werden, dass im Mittel etwa 10 % der CSB- oder auch TOC-Elimination das Ergebnis eines biologischen Abbaus oder eines Trübstoffrückhalts auf dem Filterkorn ist. Obwohl nun der Schluss nahe liegt, dass bei der nachfolgend diskutierten Bilanzierung einer Beladungszunahme der Adsorber diese 10 % bei der Beladung in Abzug zu bringen sind, wird darauf verzichtet. Denn grundsätzlich ist festzustellen, dass die biologischen Prozesse auf der Aktivkohleoberfläche nicht mit denen am Biofilit-Korn vergleichbar sind. Auf der einen Seite fehlt mit die periodische Belüftung und damit die Sauerstoffzufuhr in das Kornkohlebett. Auf der anderen Seite ergeben sich auf der Aktivkohleoberfläche auch andere Eliminationspfade, z. B. über adsorbierten Sauerstoff und die katalytische Wirkung der Kohleoberfläche.



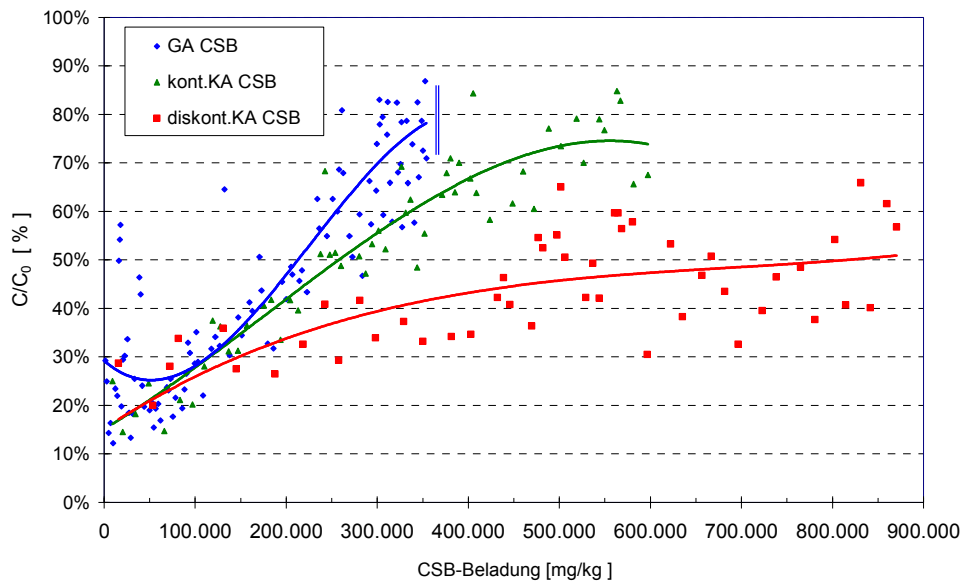
**Abbildung 18** Abhängigkeit der relativen Filtratkonzentration  $c/c_0$  für die Parameter CSB und TOC des Großfilters GF mit belüftetem Biofiltermaterial (GF: 28.01. bis 09.06.2011)

Bei der Bilanzierung der CSB-Beladung in Abbildung 19 der einzelnen Adsorber mit Hilfe der Messwerte für den CSB im Zu- und Ablauf und der jeweils durchgesetzten Bettvolumina (Integration mittels Trapezregel) ließ sich also das Manko nicht umgehen, auf eine separate Bilanzierung mikrobiologischer Abbauprozesse und der Trübstoffabscheidung zu verzichten. In analoger Weise wurde in Abbildung 20 die TOC-Beladung der Aktivkohlen ermittelt.

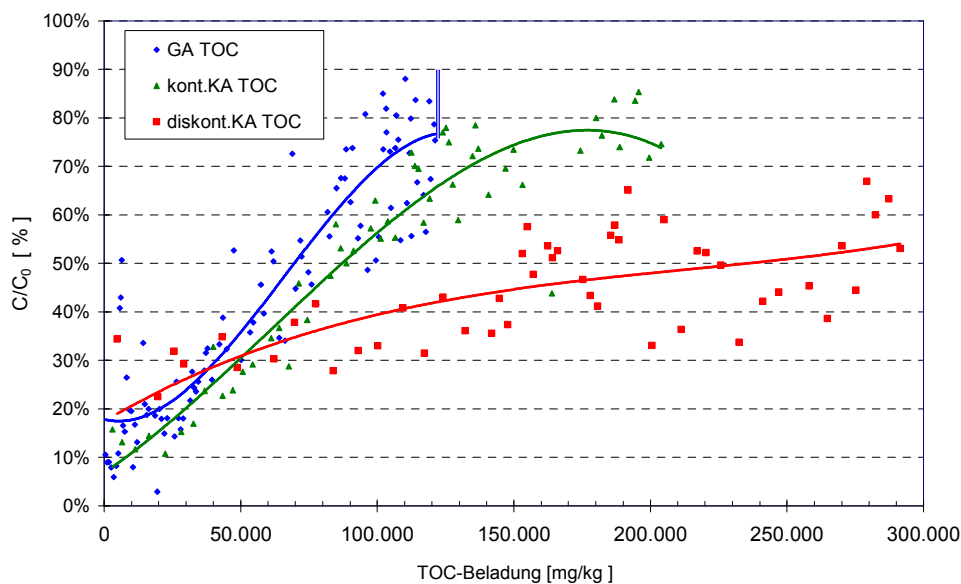
Die insgesamt effektive und stabile Eliminationsleistung beim CSB und TOC und eine für den

- kont.KA am Ende der Filterlaufzeit von (am 05.05.2011 mit Filterlaufzeit von 66 Tagen) erzielte hohe CSB-Beladung von nahezu 45 Gew.-% CSB)
- diskont.KA noch vor Ende einer maximal möglichen Filterlaufzeit (bis zum 27.10.2011, Betriebszeitraum von 163 Tagen mit 117 Tagen Filterlaufzeit) erzielte hohe CSB-Beladung von nahezu 45 Gew.-% CSB)

sind Indizien dafür, dass die periodisch ausgeführten Filterspülungen eine nur mäßige Durchmischung des Aktivkohlebetts hervorrufen und die Adsorptionsprozesse insbesondere in Bezug auf das Erreichen einer hohen Maximalbeladung am Ende der Filterlaufzeiten kaum stören. Ohne Durchmischungseffekte findet ein Gegenstromprozess statt, bei dem sich das Aktivkohlebett im Bereich des Zulaufs stets in Kontakt mit der hohen Zulaufkonzentration befindet. Entsprechend hoch kann sich in derartigen Zonen die Gleichgewichtsbeladung ausbilden.



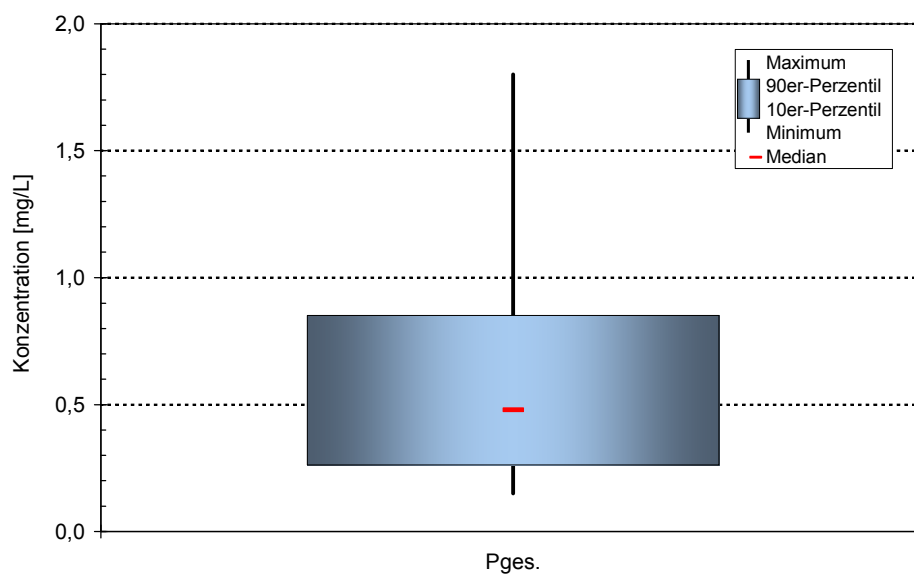
**Abbildung 19** Abhängigkeit der relativen Filtratkonzentration  $c/c_0$  der Filter/Adsorber für die Parameter CSB und TOC von der CSB-Beladung (GA: 28.01. bis 21.07.2011; kontinuierlicher KA: 28.01. bis 05.05.2011; diskontinuierlicher KA: 17.05. bis 27.10.2011)



**Abbildung 20** Abhängigkeit der relativen Filtratkonzentration  $c/c_0$  der Filter/Adsorber für den Parameter TOC von der TOC-Beladung (GA: 28.01. bis 21.07.2011; kontinuierlicher KA: 28.01. bis 05.05.2011; diskontinuierlicher KA: 17.05. bis 27.10.2011)

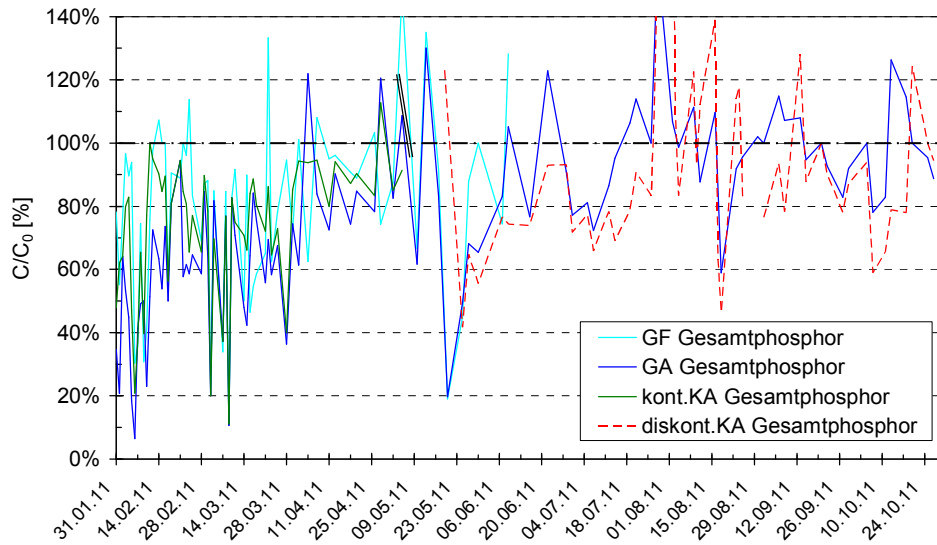
Abbildung 21 gibt mittels Median und Perzentile einen Überblick über die Schwankungsbreite der Messergebnisse für den gesamten Phosphor ( $P_{ges}$ ) im Zulauf des GF/der Adsorber. Der Überwachungswert für den gesamten Phosphor von 0,7 mg/L wird bereits am Filterzulauf überwiegend (83 % der Messwerte) eingehalten. Im Gegensatz zu der Situation für die Parameter CSB und TOC zeigt die relative Ablaufkonzentration

zentration des Gesamtphosphors ( $P_{\text{ges}}$ ) erwartungsgemäß kaum Unterschiede zwischen den einzelnen Filtern/Adsorbern. In Einzelfällen wird eine Elimination ( $1-c/c_0$ ) von bis zu 80 % erzielt ( $c/c_0 = 20$  %), es kommt aber auch zu Überhöhungen von bis zu 40 % ( $c/c_0 = 140$  %). Eine nur leichte Rangfolge der Filtratbelastung  $c/c_0$  zeichnet sich zwischen den Filtern/Adsorbern ab: Das Filtrat des GF hält den Überwachungswert bei 98 % aller Messwerte ein, der kont.KA bei 97 %, der GA bei 95 % und der diskont.KA bei 94 %, was den Schluss nahelegt, dass höhere Filtergeschwindigkeiten tendenziell geringfügig höhere Ablaufkonzentrationen für den Gesamtphosphor verursachen: Durch Mitreißeffekte (schlechterer Partikeltransport an die Kornoberfläche heran und schlechtere Haftbedingung auf dem Korn) werden Phosphor-haltige Partikel in das Filtrat ausgetragen.

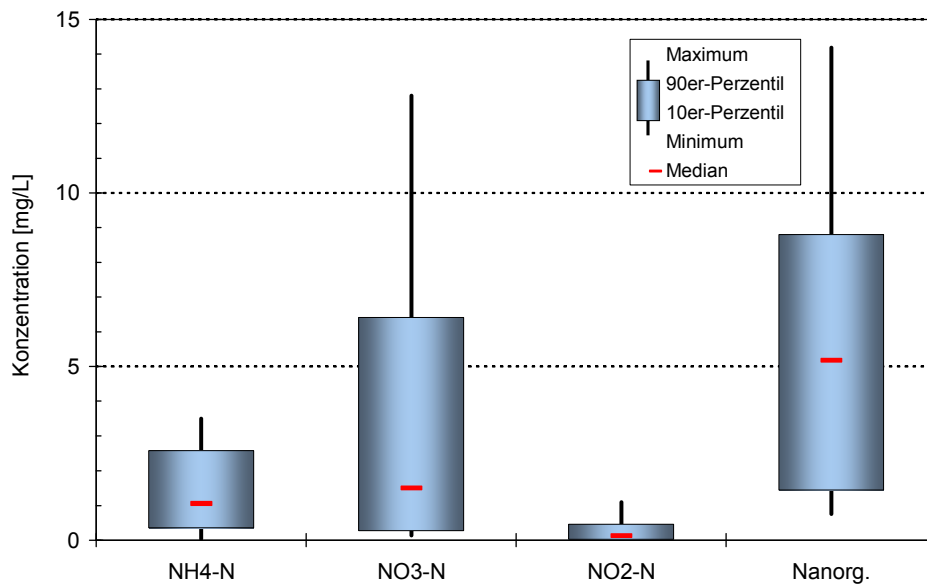


**Abbildung 21 Schwankungsbreite der 104 Messwerte des Gesamtphosphors  $P_{\text{ges}}$  im Zulauf der Filter/Adsorber für den Versuchszeitraum 31.01. bis 27.10.2011**

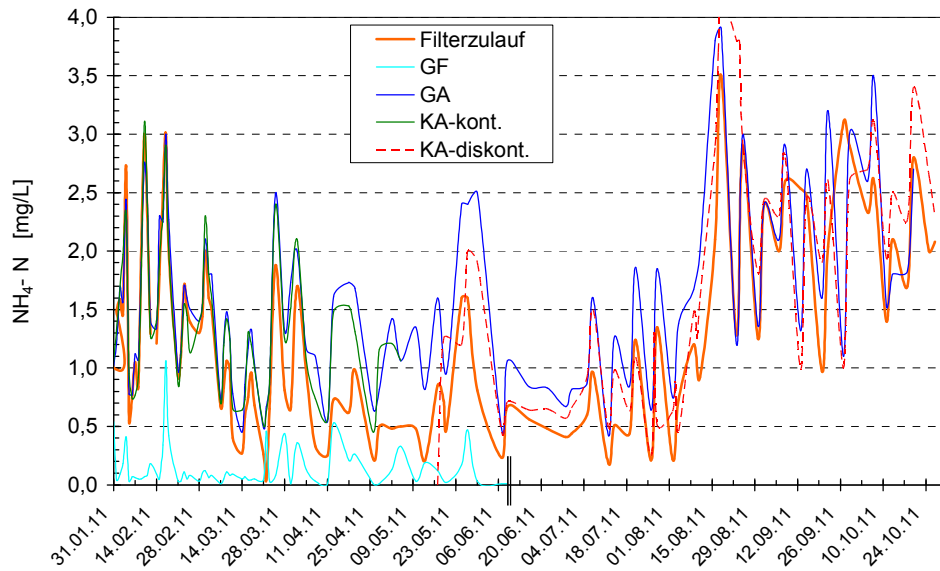
Die Situation des Zulaufs in Bezug auf die Parameter des anorganischen Stickstoffs (Ammonium-N, Nitrit-N, Nitrat-N und deren Summe) veranschaulicht Abbildung 22. Abbildung 23 bis Abbildung 26 zeigen die zeitlich detaillierten Verläufe im Kontext der Messwerte für die Filtrate der Filter/Adsorber. Im Gegensatz zum GF ist sowohl im GA als auch im KA beider Betriebsmodi (kont./diskont.) keine Nitrifikation nachweisbar. Der Ammonium-N in Abbildung 24 wie auch der Nitrit-N in Abbildung 25 passieren beide Adsorber nahezu unverändert. Dieser Umstand ist vermutlich einem zu geringen Sauerstoffpolster des Zulaufs von etwa 2 bis 4 mg/L im Vergleich zum bestehenden  $BSB_5$  für einen sehr weitgehenden biologischen Abbau geschuldet. Um 1 mg  $NH_4^+$  zu  $NO_3^-$  zu nitrifizieren, werden 4,57 mg/L Sauerstoff benötigt. Für die Nitrifikation von 1 mg  $NO_2^-$  sind hingegen nur 1,14 mg/L Sauerstoff notwendig.



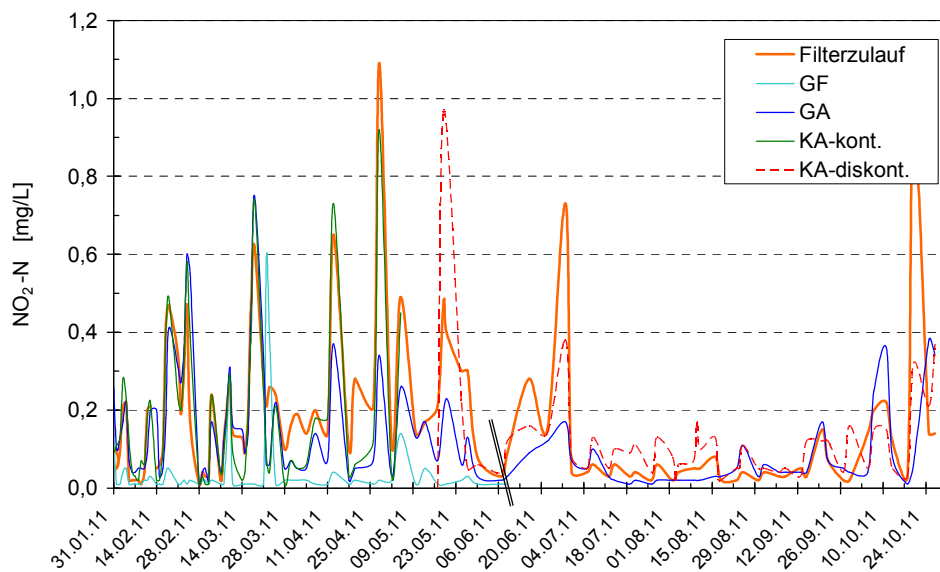
**Abbildung 22** Abhängigkeit der auf die Zulaufkonzentration bezogenen Messwerte für den Parameter Gesamtphosphor  $P_{ges}$  in den Filtraten der Filter/Adsorber im Versuchszeitraum 31.01. bis 27.10.2011



**Abbildung 23** Schwankungsbreite der jeweils 104 Messwerte der Stickstoffspezies Ammonium-N ( $NH_4-N$ ), Nitrat-N ( $NO_3-N$ ), Nitrit-N ( $NO_2-N$ ) und deren Summe ( $N_{anorg.}$ ) im Versuchszeitraum 28.01. bis 27.10.2011 im Zulauf der Filter/Adsorber

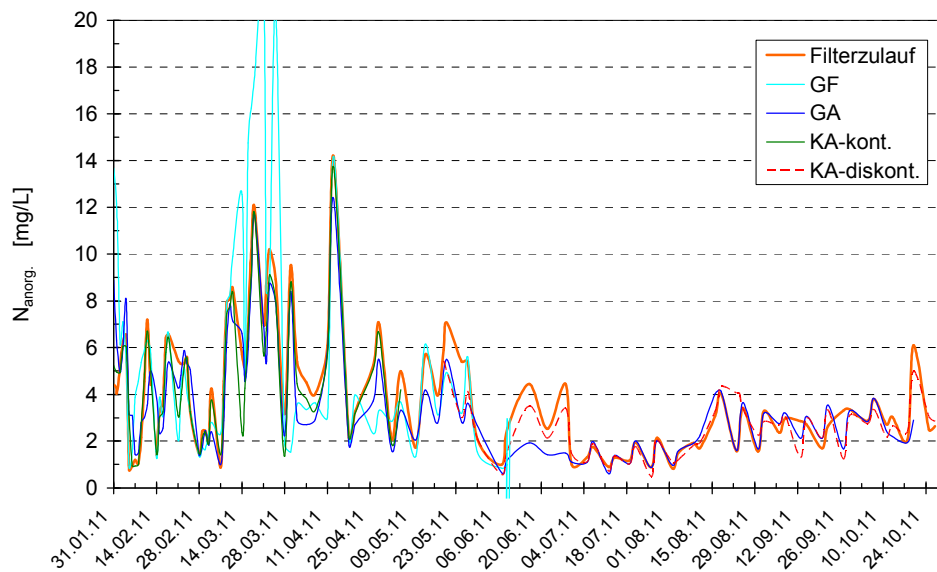


**Abbildung 24** Zeitlicher Verlauf der Messwerte des  $\text{NH}_4\text{-N}$  im Zulauf und in den Filtraten der Filter/Adsorber für den Versuchszeitraum 28.01. bis 27.10.2011



**Abbildung 25** Zeitlicher Verlauf der Messwerte des  $\text{NO}_2\text{-N}$  im Zulauf und in den Filtraten der Filter/Adsorber im Versuchszeitraum 28.01. bis 27.10.2011

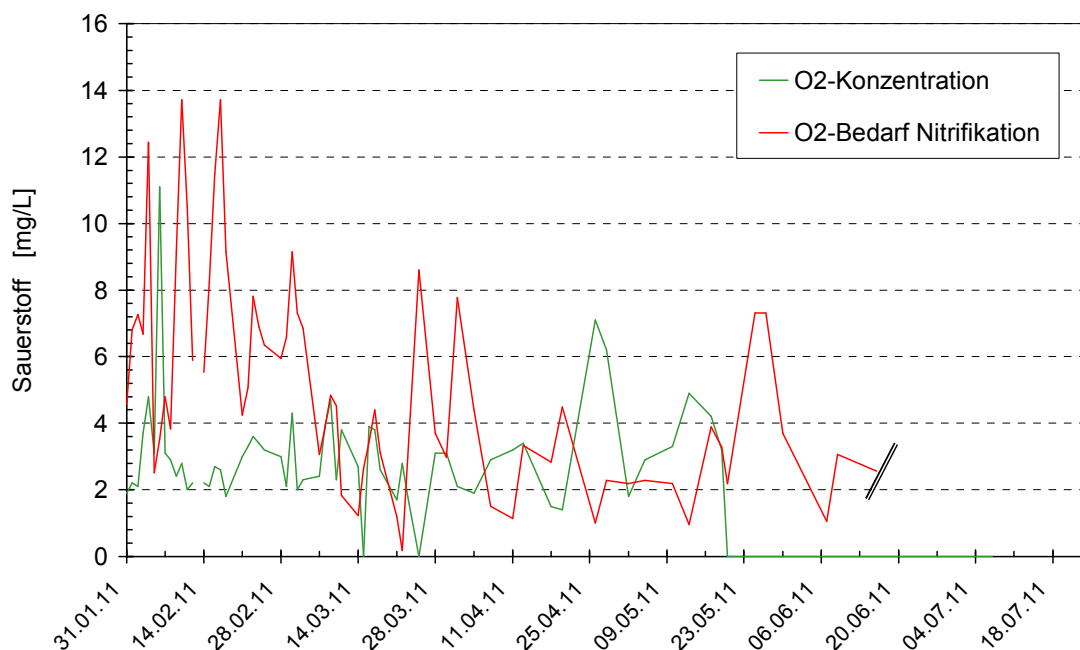




**Abbildung 26 Zeitlicher Verlauf der Messwerte für den gesamten anorganischen Stickstoff  $N_{\text{anorg.}}$  im Zulauf und in den Filtraten der Filter/Adsorber im Versuchszeitraum 28.01. bis 27.10.2011**

Die zu bestimmten Zeiträumen der bisherigen Filterlaufzeit aufgetretene Diskrepanz zwischen dem gelösten Sauerstoff im Zulauf und dem Sauerstoffbedarf für eine vollständige Nitrifikation des Nitrits und Ammoniums innerhalb der KA und GA soll die Abbildung 27 verdeutlichen. Eine umfangreichere mikrobiologische Aktivität der Adsorber in dem bisher betrachteten Zeitraum ist zumindest nicht nachweisbar. Der Überwachungswert für das Ammonium-N von 3 mg/L wird von den Filtraten der Adsorber jedoch nur in Einzelfällen überschritten (GA: 5 % der 100 Messwerte; kont.KA: 1 % der 53 Messwerte, diskont.KA: 12 % der 48 Messwerte). Diese Daten stellen jedoch keine Rangfolge dar, sondern sind der hohen Ammoniumkonzentration des Zulaufs im August und dem Zeitversatz in den Filter-/Adsorberläufen geschuldet.

Im Gegensatz zu der Sauerstoff-Mangelsituation beim GA und KA verfügt der GF über einen Eintrag von Luftsauerstoff, mit dem er in der Lage ist, einen Teil des  $BSB_5$  und damit auch die beiden Stickstoffverbindungen zu Nitrat zu nitrifizieren. Auf der anderen Seite führt die gute Nitrifikation im GF bei der Gesamtbilanz für den gesamten anorganischen Stickstoff (Abbildung 26) zu der Situation, dass zusätzlich organisch gebundener Stickstoff des Zulaufs nach einem biologischen Abbau als Nitrat-N im Filtrat auftritt. Als Folge kann dadurch aber der Überwachungswert von 13 mg/L für den anorganischen Stickstoff nicht immer eingehalten werden.

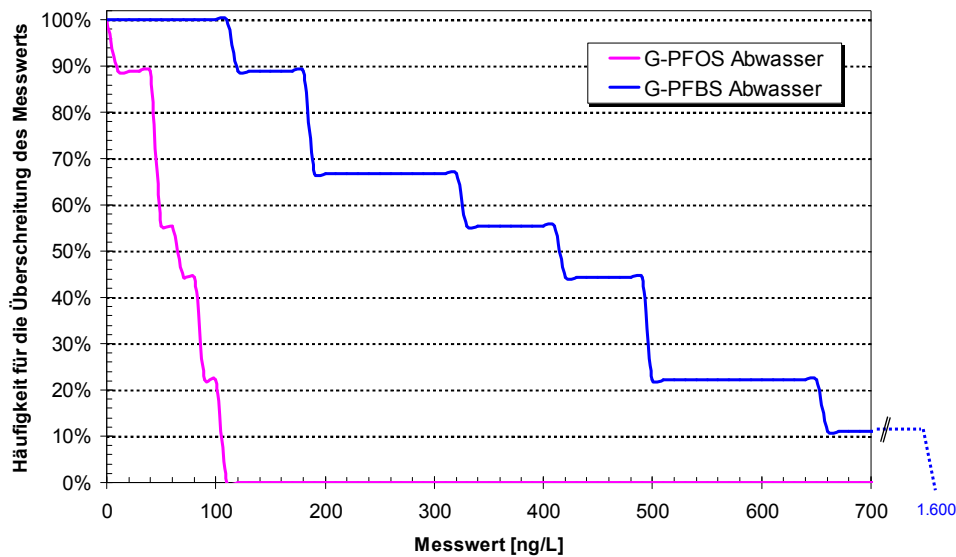


**Abbildung 27 Zeitlicher Verlauf der Messwerte für die Sauerstoffkonzentration im Zulauf und der für die Nitrifikation bestehende Sauerstoffbedarf der Adsorber im Zeitraum 28.01. bis 16.06.2011**

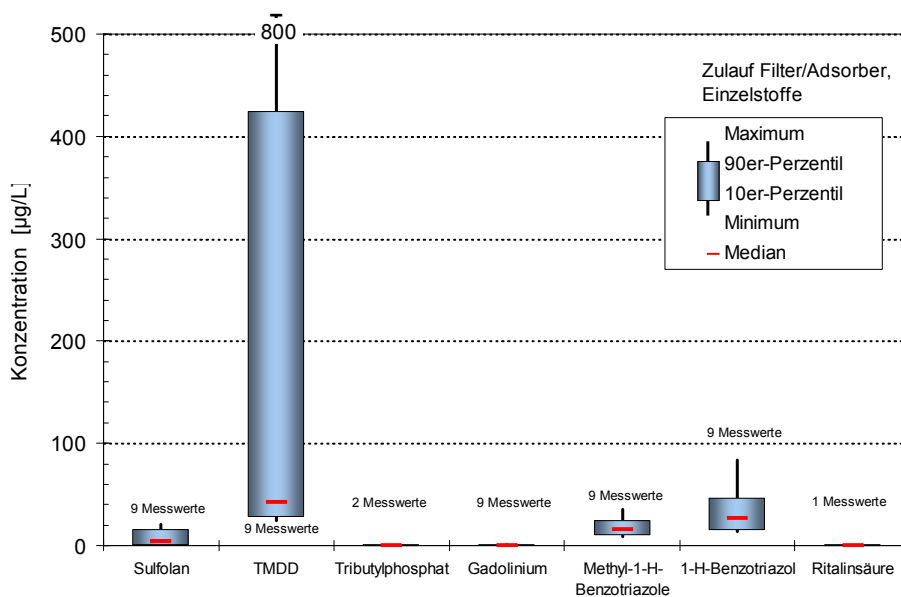
### 5.3 Spurenstoffe

Die Zeitreihen für alle erfassten Einzelsubstanzen der Spurenstoffanalytik (Analysen mit großem und mit kleinem Parameterumfang gemäß Tabelle 1 und Tabelle 2) sind dem Anhang A.3 zu entnehmen (Abbildung 53 bis Abbildung 64) und sollen an dieser Stelle nur in Bezug auf zwei festgestellte Kriterien diskutiert werden:

- Keine Verbindungen der Parametergruppe PFC (perfluorierte Kohlenwasserstoffe) konnten nachgewiesen werden. Durch die überwachende Behörde waren Positivbefunde für die Verbindungen PFBS und PFOS aus den Jahren 2008 bis 2010 bekannt, wie die Häufigkeitsverteilung für einzelne Befunde in Abbildung 28 belegt, die aufgrund der erzielten Nachweisgrenzen im IWW-Labor (siehe Anhang A.4) auch im Rahmen dieser Studie hätten detektiert werden müssen. Da dieses bis zur Probenahme (PN) am 10.03.2011 nicht geschehen war, liegt die Vermutung nahe, dass die Belastung des Abwassers entsprechend gesunken ist. Ggf. hat auch die Technik bei der amtlichen Probenahme (Probenahmeflaschen aus Kunststoff) eine Auswirkung mit der Folge von falschpositiv Befunden. Nach dem 10.03.2011 wurden Parameter aus der Gruppe der PFC daher nicht mehr untersucht.
- Die enorm hohen Zulaufkonzentrationen für den Zulauf der Filter/Adsorber in Bezug auf den Parameter TMDD (*2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol*, ein Tensid) gingen über das erwartete Maß weit hinaus. Es wurde Spitzenwerte von bis zu 800 µg/L TMDD gemessen, wie der statistischen Zusammenfassung der Ergebnisse in Abbildung 29 und dem zeitlichen Verlauf in Abbildung 64 zu entnehmen sind. Der Median für die TMDD-Messwerte im Zulauf der Filter/Adsorber liegt bei 42 µg/L TMDD.

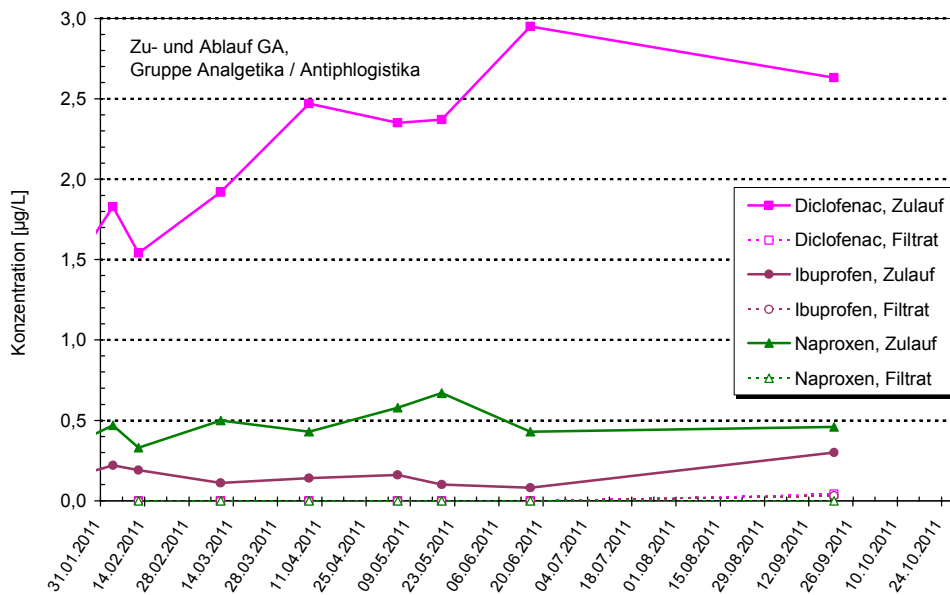


**Abbildung 28** Statistische Auswertung der durch die überwachende Behörde detektierten Messwerte für zwei Vertreter (PFBS und PFOS) der Parametergruppe PFC (Zeitraum 2008 bis Sept. 2010)



**Abbildung 29** Statistische Auswertung der Messwerte verschiedener Einzelstoffe im Zulauf der Filter/Adsorber im Versuchszeitraum

Trotz der z. T. hohen Zulaufkonzentrationen, wie z. B. für TMDD, zeigte sich das Filtrat des GA im Licht der analysierten Spurenstoffe weitgehend unbelastet, wenn man von den polaren Komplexbildnern (Chelatbildner) NTA, EDTA, DTPA und der Industriechemikalie Sulfolan absieht. Abbildung 30 belegt diese Aussage am Beispiel der Konzentrationsverläufe im Zulauf und im Filtrat des GA für die Spurenstoffe Diclofenac, Ibuprofen und Naproxen.



**Abbildung 30 Konzentrationen von Diclofenac, Ibuprofen und Naproxen im Zulauf und im Filtrat des GA**

Abbildung 31 bietet eine Gesamtübersicht zur Veränderung der relativen Ablaufkonzentrationen  $c/c_0$  der gemessenen Spurenstoffe mit zunehmender Filterlaufzeit des GA. Es treten nach 14 Tagen die ersten Spuren an EDTA und NTA sowie das ebenfalls polare Sulfolan im Filtrat des GA auf. Beim EDTA wurde dann bereits bei der Probe vom 07.04.2011 eine Ablaufkonzentration oberhalb des Zulaufes gemessen, womit eine Verdrängung des EDTA infolge der konkurrierenden Adsorption nachgewiesen wurde. Ab dem 16.06.2011 liegt ein solches Verhalten auch für das DTPA vor, während die Filtratkonzentration des NTA ab dem 10.03.2011 stabil zwischen 70 und 80 % des Zulaufes pendelt.

Das Element Gadolinium wurde von Anfang an relativ konstant mit 7 bis 9 % der Zulaufkonzentration nachgewiesen und erreichte zwischenzeitlich auch mal Spitzenwerte bis 53 %. Da dieses Element weitgehend komplexiert vorliegt, kann nur vermutet werden, dass dessen Adsorptionsverhalten an das der zuvor diskutierten Komplexbildner, insbesondere an das des EDTA gebunden ist. Ob sich ab dem 16.06.2011 für das Gadolinium eine Tendenz zum Durchbruch ankündigt, ist mit Blick auf das Verhalten des kont.KA (Abbildung 34) sehr wahrscheinlich. Das polare Lösungsmittel Sulfolan taucht uneinheitlich hin und wieder im Filtrat mit bis zu 25 % der Zulaufkonzentration auf, die ihrerseits mit bis zu 21 µg/L nachgewiesen wurde. Amidotriazoesäure wurde im Filtrat ab dem 16.06.2011 detektiert (28,2 % der Zulaufkonzentration am 16.06.2011 und bereits 68 % am 20.09.2011).

Abbildung 32 zeigt die bis zum 16.06.2011 erzielte mittlere Eliminationen für alle Spurenstoffe, den CSB (ca. 71 %) und den TOC (ca. 74 %). Bei den gemessenen Spurenstoffen liegt eine fast vollständige Elimination vor, wenn man von dem Komplexbildner absieht. Diese Gesamtbild ändert sich für die Humanpharmaka und –diagnostika bis zum letzten Probenahmetermin am 20.09.2011 kaum (Abbildung 33). Nur bei Amidotriazoesäure fällt ein deutlicher Einbruch der mittleren Elimination (71 %) auf.

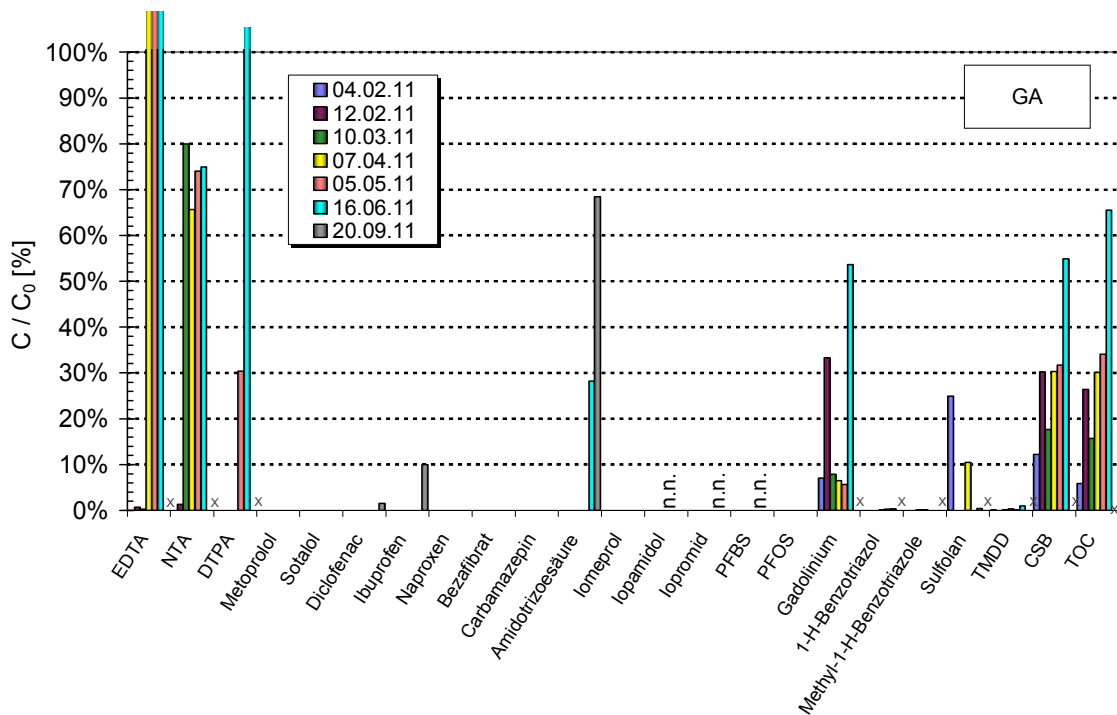


Abbildung 31 Relative Filtratkonzentration  $c/c_0$  des GA für den kleinen Parameterumfang der Spurenstoffe im Versuchszeitraum (X = Parameter nicht analysiert; n.n. = im Zulauf nicht nachweisbar)

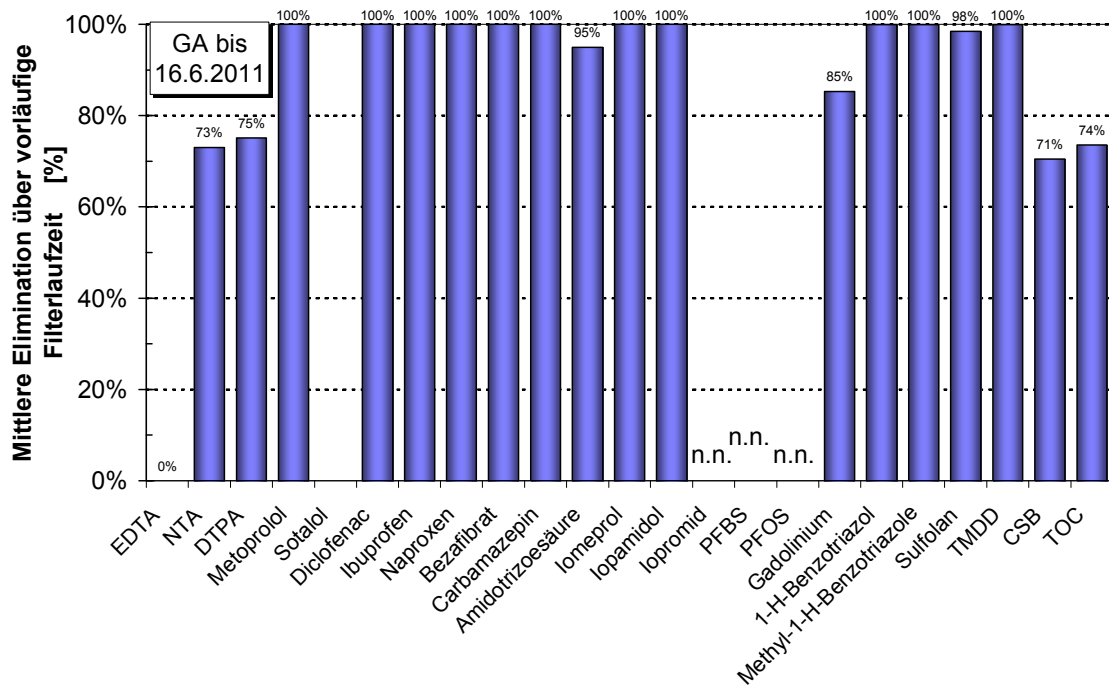
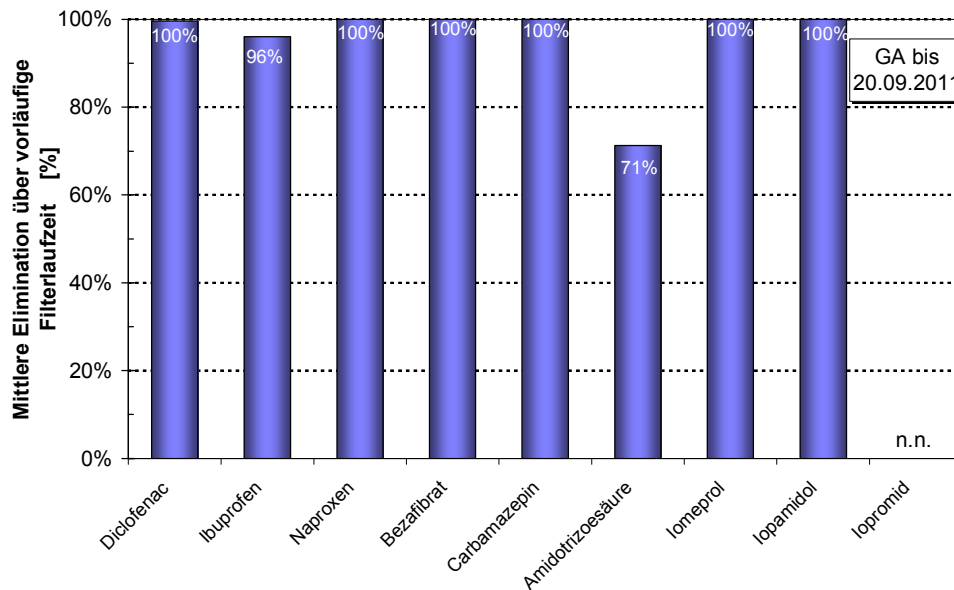


Abbildung 32 Vorläufig erzielte mittlere Elimination von Spurenstoffen, CSB und TOC in der bisherigen Laufzeit (28.01.2011 bis 16.06.2011) des Großadsorbers (GA;  $v_f = 2$  m/h)



**Abbildung 33 Vorläufig erzielte mittlere Elimination von Spurenstoffen, CSB und TOC in der bisherigen Laufzeit (28.01.2011 bis 20.09.2011) des Großadsorbers (GA;  $v_f = 2$  m/h)**

Im Gegensatz zum GA liegen beim kont.KA die relativen Ablaufkonzentrationen  $c/c_0$  aller Parameter (Abbildung 34 und Abbildung 35) deutlich höher. Für dieses Verhalten muss die um den Faktor 5 höhere Filtergeschwindigkeit (= Faktor 5 höherer Durchsatz) und auch die daraus resultierende, um 80 % kleinere Kontaktzeit verantwortlich gemacht werden. Das grundsätzlich zu erwartende Durchbruchverhalten zeichnet sich hier ab Anfang März für alle im Zulauf detektierten Spurenstoffe ab. Zu diesem Zeitpunkt werden bereits viele Stoffe durch die konkurrierende Adsorption in das Filtrat verdrängt. Insbesondere für die Humanpharmaka besteht aber bis in den Mai hinein noch ein Aufnahmevermögen.

Während jedoch auch im Mai die Beladung für einige Stoffe weiterhin zunimmt, sinkt die jeweilige prozentuale Elimination und damit auch der jeweilige Wert für die im Mittel erzielte Elimination (Abbildung 36). In Abbildung 37 wurden diese Mittelwerte in eine Rangfolge gebracht. Die geringsten mittleren Eliminationen liegen bei den beiden Komplexbildner EDTA (3 %) und DTPA (15 %) vor, gefolgt von den Röntgenkontrastmitteln Amidotrizoesäure (22 %) und Iomeprol (35 %). Daran schließen sich auf einem fast einheitlichen Eliminationsniveau (42 bis 47 %) an: Gadolinium (in Verbindungen und Komplexen), das polare Lösungsmittel Sulfolan, der CSB, der Betablocker Sotalol und der TOC. Das nächst höhere Eliminationsniveau (58 bis 63 %) bilden die Stoffe Iopamidol, Ibuprofen und der Komplexbildner NTA (es liegt damit wider Erwarten auch ein Komplexbildner im guten Mittelfeld). Etwa ab dem Lipidsenker Bezafibrat mit 77 % wird die mittlere Elimination von Spurenstoff zu Spurenstoff stetig besser. Am besten schneiden die Methyl-1-H-Benzotriazole (95 % ab), die im Zulauf der Adsorber in relativ hohen Konzentrationen vorlagen.

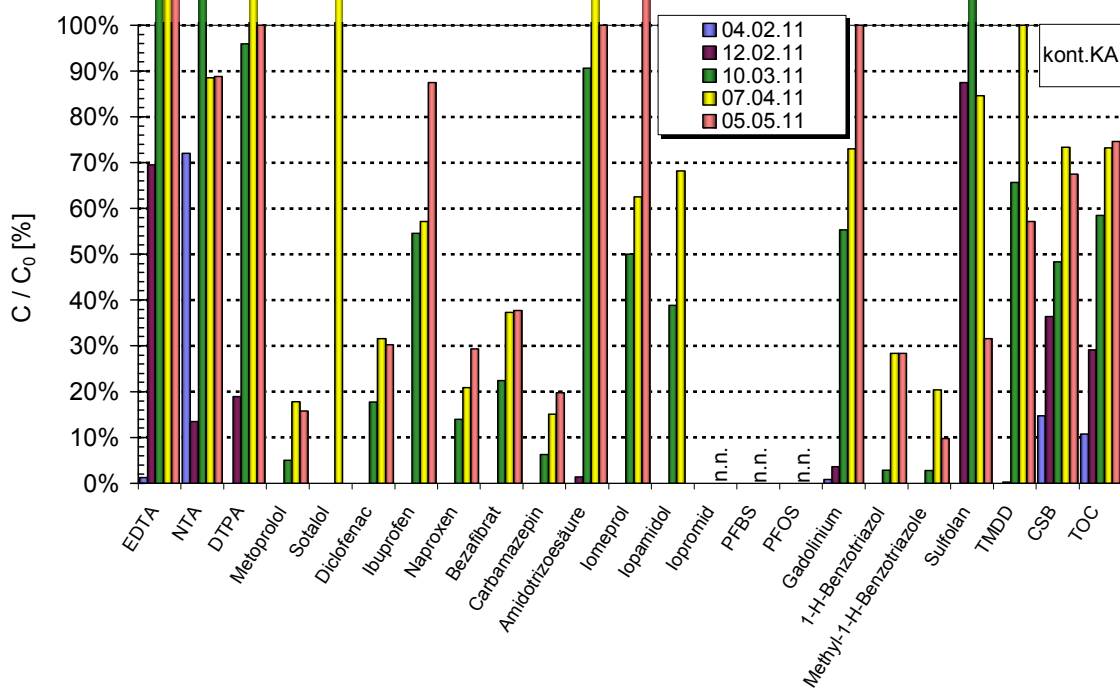


Abbildung 34 Relative Filtratkonzentration  $c/c_0$  des kont.KA für den kleinen Parameterumfang der Spurenstoffe im Versuchszeitraum 31.01. bis 05.05.2011 (Laufzeitende)

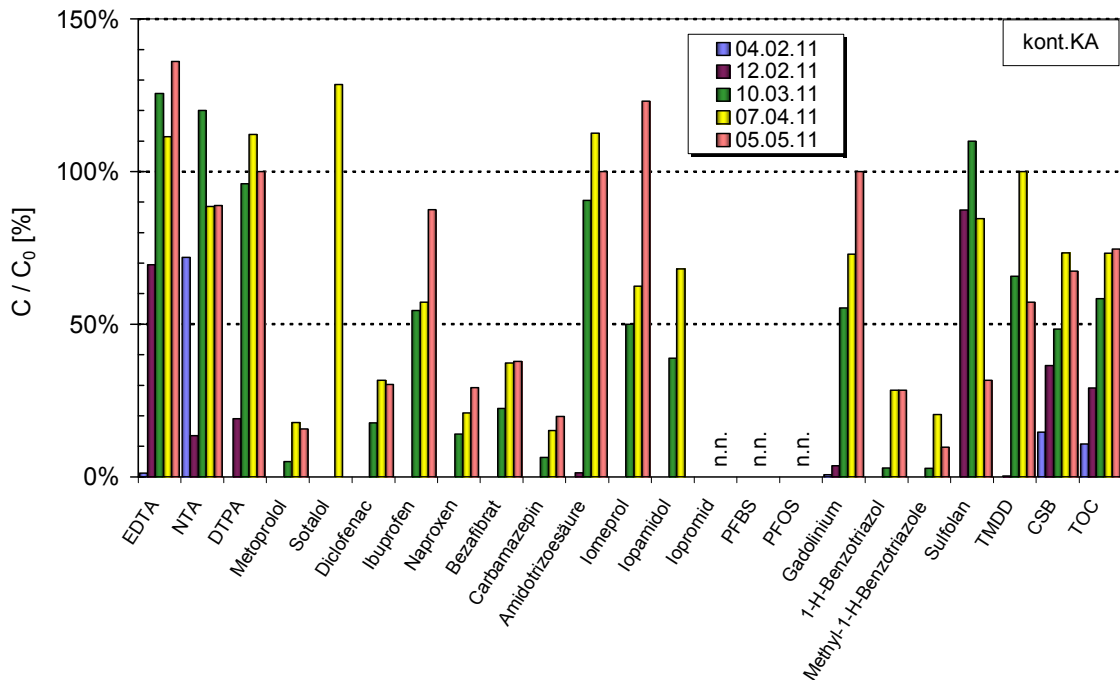


Abbildung 35 Relative Filtratkonzentration  $c/c_0$  des kont.KA für den kleinen Parameterumfang der Spurenstoffe im Versuchszeitraum 31.01. bis 05.05.2011 (Laufzeitende, Y-Achse bis 150 % skaliert)

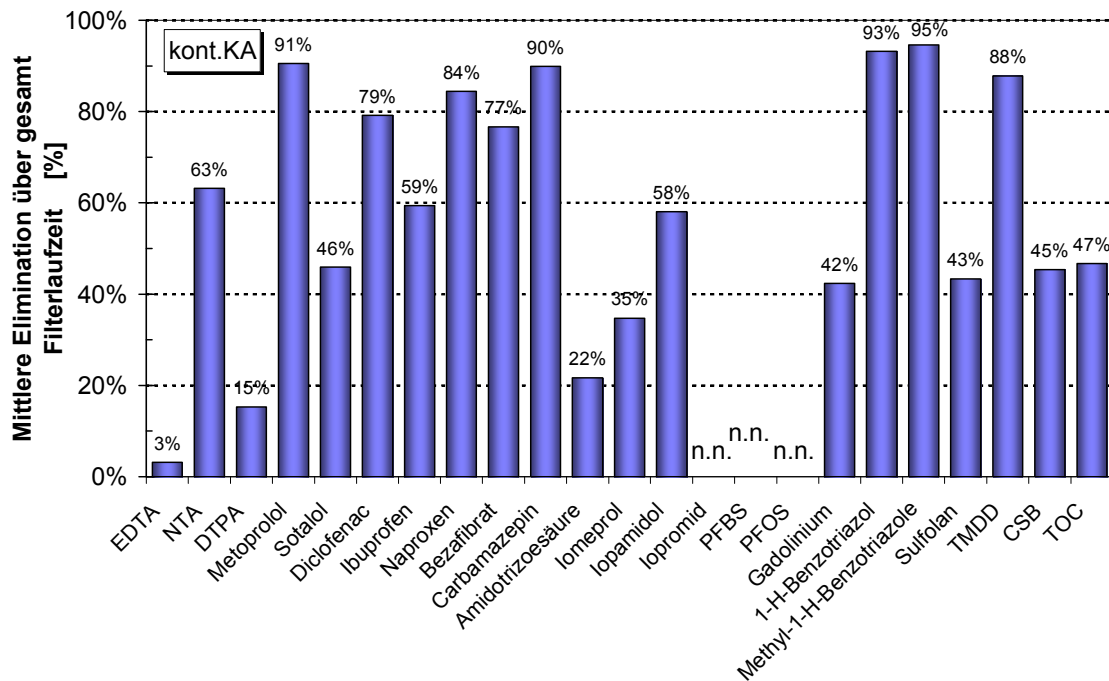


Abbildung 36 Erzielte mittlere Elimination von Spurenstoffen, CSB und TOC über die gesamte Laufzeit des kontinuierliche betriebenen Kleinsorbbers (kont.KA;  $v_f = 10$  m/h)

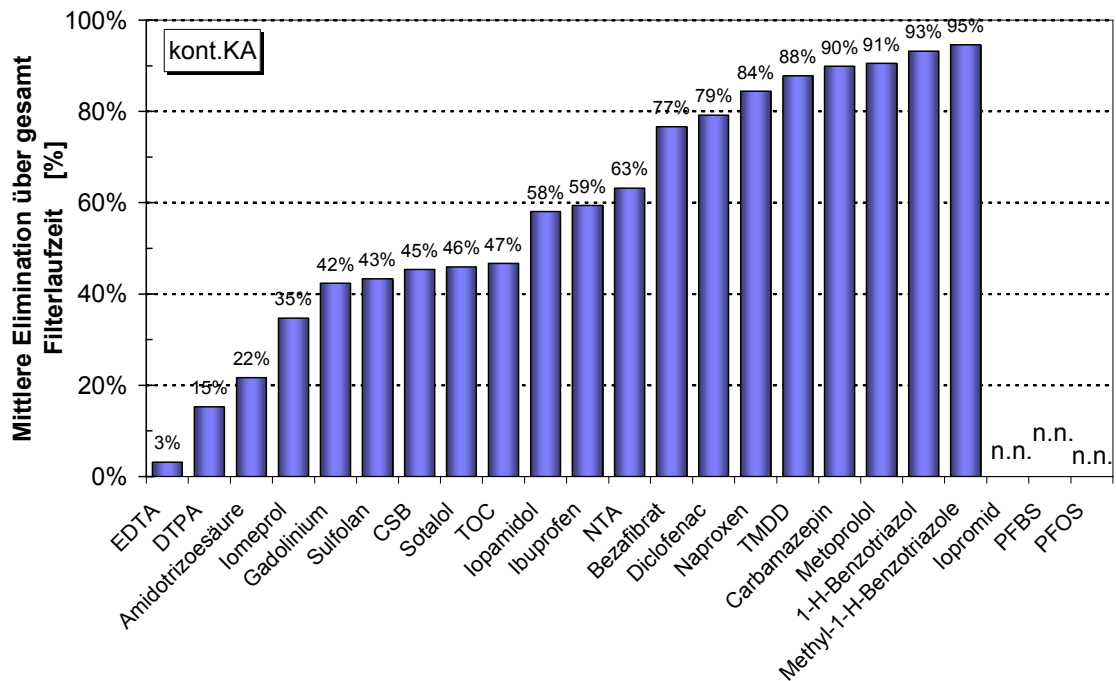
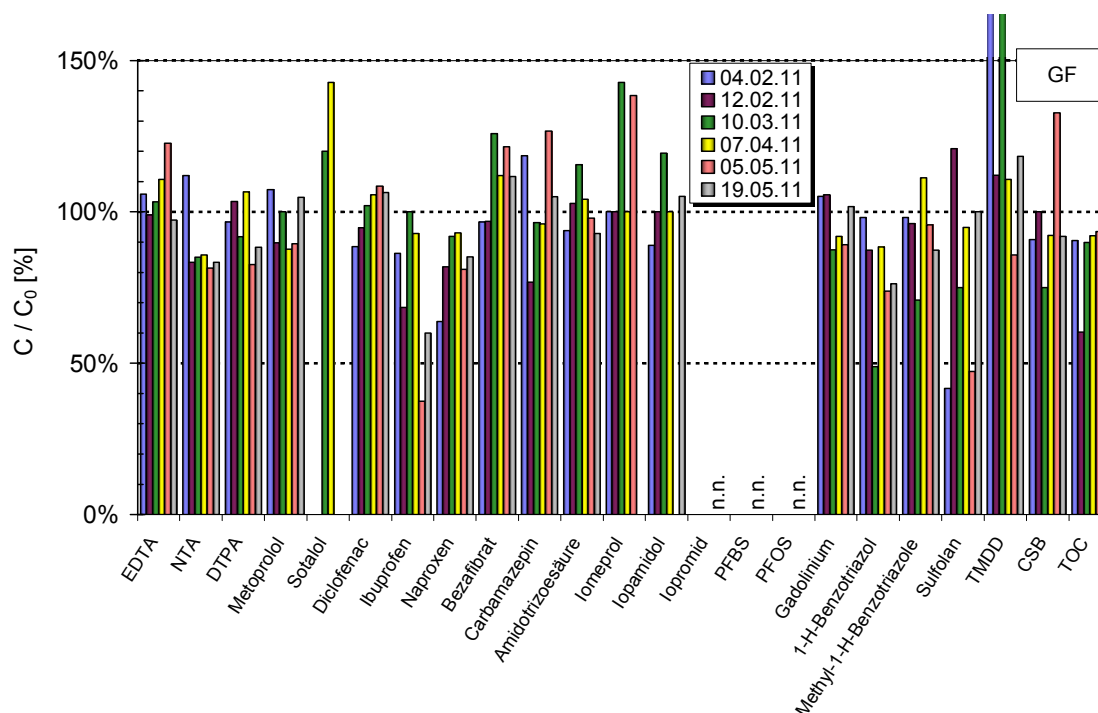


Abbildung 37 Erzielte mittlere Elimination (über die gesamte Laufzeit) von Spurenstoffen, CSB und TOC in einer Rangfolge für den kont.KA



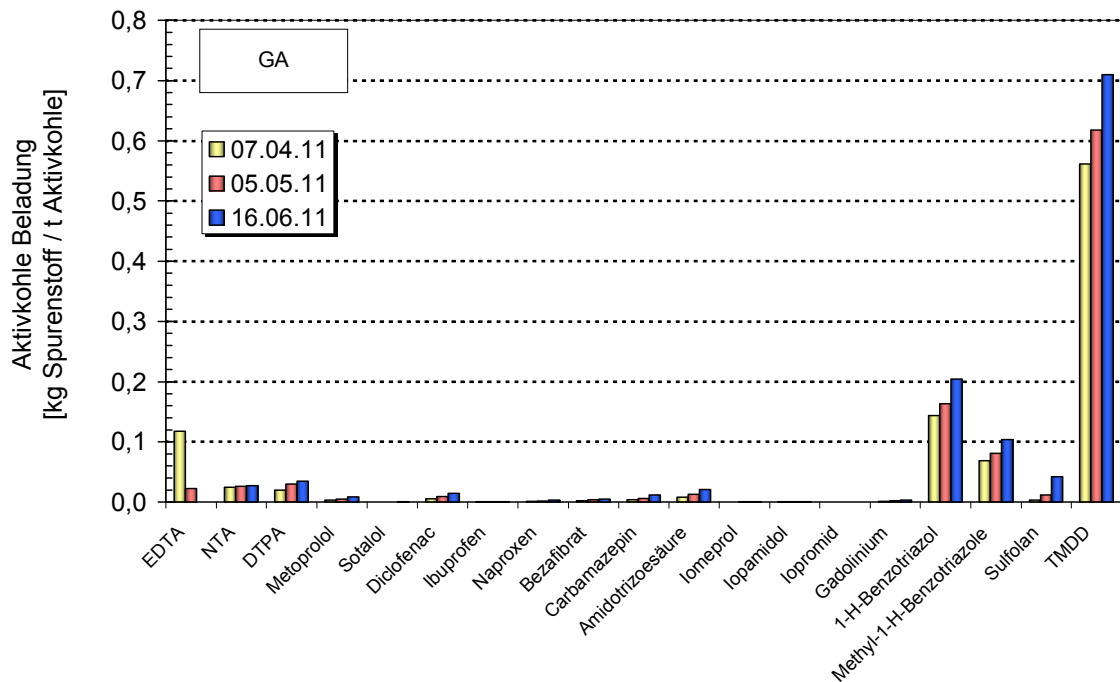
Im GF findet nur eine Abscheidung von Partikeln und mikrobiologischer Abbau statt. Gelöste Spurenstoffe könnten also nur durch einen biologischen Abbau oder durch eine Adsorption an abgeschiedenen Partikeln entfernt werden. Daher bleiben die Konzentrationen der Spurenstoff auch weitgehend unbeeinflusst. Für Ibuprofen und Naproxen ist in Abbildung 38 eine geringe Elimination um 25 % und ggf. für Diclofenac und 1-H-Benzotriazol von knapp 10 % zu konstatieren. Zeitliche Trends sind nicht erkennbar. Doch auch hier kommen ab und zu relative Filtratkonzentrationen über 100 % des Zulaufs vor. Dies ist ggf. auf die Probenahme (PN, 24 h-Mischprobe) zurück zu führen, die bei annähernd gleicher Probenahmezeit Stoßkonzentrationen der Spurenstoffe in unterschiedlichen Mengenanteilen erfassen. Dies ließ sich nicht absolut synchronisieren. Daher sind auch die Überhöhungen über 100 % für den kont.KA in Abbildung 38 nicht immer ausschließlich der konkurrierenden Adsorption zuzuordnen.



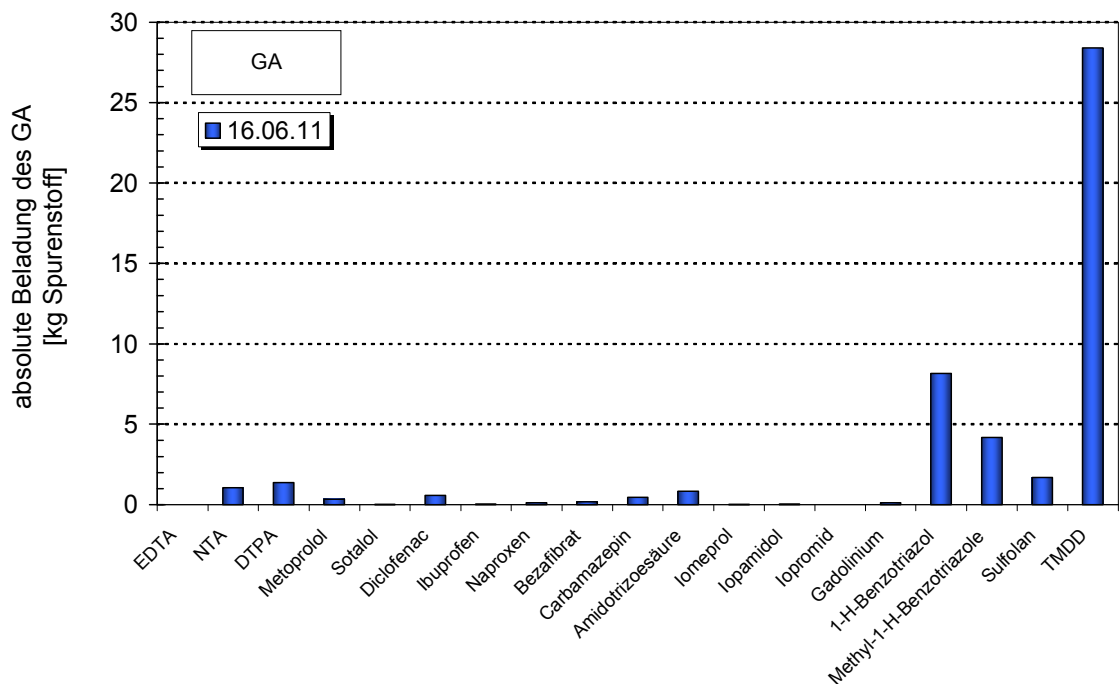
**Abbildung 38** Relative Filtratkonzentration  $c/c_0$  des GF für den kleinen Parameterumfang der Spurenstoffe im Versuchszeitraum 28.01. bis 19.05.2011 (letzte PN am GF)

Für die Spurenstoffe wurden stoffspezifische Filterbeladungen der Adsorber bilanziert. Da die Analysen der Spurenstoffe aus Kostengründen in einem zeitlich sehr viel größerem Raster vorgenommen wurden als bei den Routineparametern CSB, TOC usw., sind diese Bilanzen mit einer entsprechend höheren Unsicherheit behaftet. Abbildung 39 zeigt derartige Bilanzen für den GA und die Tage der drei letzten Probenahmen der Spurenstoffanalytik. Bei allen detektierten Stoffen mit Ausnahme des EDTA ist bis zum 16.06.2011 eine Beladungszunahme zu erkennen. EDTA durchschreitet bereits am 07.04.2011 ein Beladungsmaximum, das anschließend infolge der konkurrierenden Adsorption vollständig in das Filtrat verdrängt wird. Die größten Beladungen (z. B. bis 710 g TMDD je t Aktivkohle entsprechend 19,8 kg TMDD im gesamten Bett des GA) werden für die Industriechemikalien mit den hohen Zulaufkonzentrationen – allerdings nicht für die Komplexbildner bei diesen Filterlaufzeiten - erzielt (siehe TMDD, die beide Benzotriazole und Sulfolan in Abbildung 39).

Die absolute Beladung der 28 t Aktivkohle bzw. die insgesamt an dieser Aktivkohle adsorbierte Spurenstofffracht ist in Abbildung 40 dargestellt. Für TMDD ergibt sich eine Fracht von 28 kg, für 1-H-Benzotriazol von 8,2 kg, Methyl-1-H-Benzotriazole von 4,2 kg und für Sulfolan von 1,7 kg. Von dem Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure wurde eine Fracht von 0,83 kg adsorptiv entfernt.

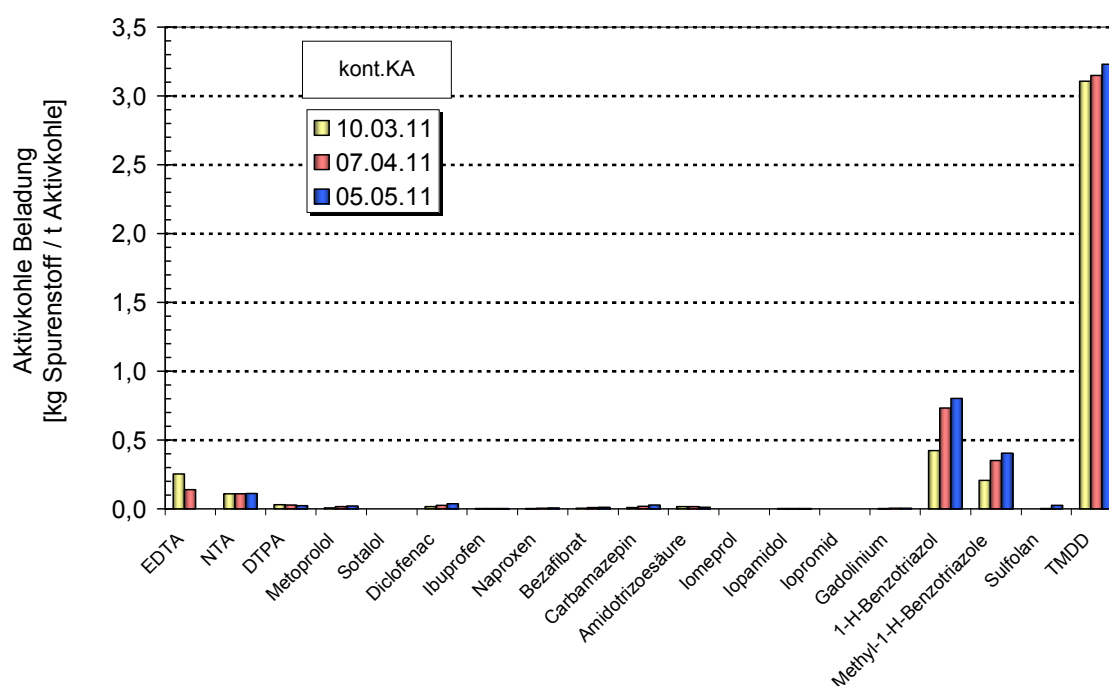


**Abbildung 39 Spezifische Spurenstoffbeladung des GA für den kleinen Parameterumfang, Versuchszeitraum 28.01. bis 16.06.2011**



**Abbildung 40 Absolute Spurenstoffbeladung des GA für den kleinen Parameterumfang, Versuchszeitraum 28.01. bis 16.06.2011**

Abbildung 41 und Abbildung 42 (in höherer Auflösung der Y-Achse) stellen analoge Bilanzen für die drei letzten Probenahmezeitpunkte am kontinuierlich betriebenen KA (kont.KA) dar. Auch hier ist trotz der hohen Anzahl durchgesetzter Bettvolumina und der hohen Beladung mit CSB und TOC bei allen detektierten Spurenstoffen bis auf EDTA, DTPA und NTA bis zum Ende immer noch eine Aufnahmekapazität (zeitlich zunehmende Balkenhöhe) mit fortschreitender Filterlaufzeit zu erkennen.



**Abbildung 41 Spezifische Spurenstoffbeladung (kleinen Parameterumfang) des kont.KA, Versuchszeitraum 28.01. bis 05.05.2011 (Laufzeitende)**

Für das TMDD werden in Abbildung 41 maximale Beladungen von 3.2 kg TMDD je t Aktivkohle erreicht (würden 28 t Aktivkohle wie im GA eingesetzt, entspräche das einer Gesamtfracht von 90 kg TMDD)! Für die Humanpharmaka und –diagnostika sind die Beladungen aufgrund der um Zehnerpotenzen geringeren Zulaufkonzentrationen entsprechend kleiner, wie die geringere Skalierung in Abbildung 42 verdeutlichen soll.

Für die Diskussion der Spurenstoffadsorption mittels intermittierend, d. h. diskontinuierlich betriebenen Kleinadsorber (diskont.KA), deren im Projektzeitraum erzielten Ergebnisse der Abbildung 43 zu entnehmen sind, ist die Datenlage noch zu unvollständig. Was sich aber bereits deutlich abzeichnet, ist ein zu den anderen Adsorbieren analoges Durchbruchverhalten für die beiden Komplexbildner EDTA und NTA infolge konkurrierender Adsorption.

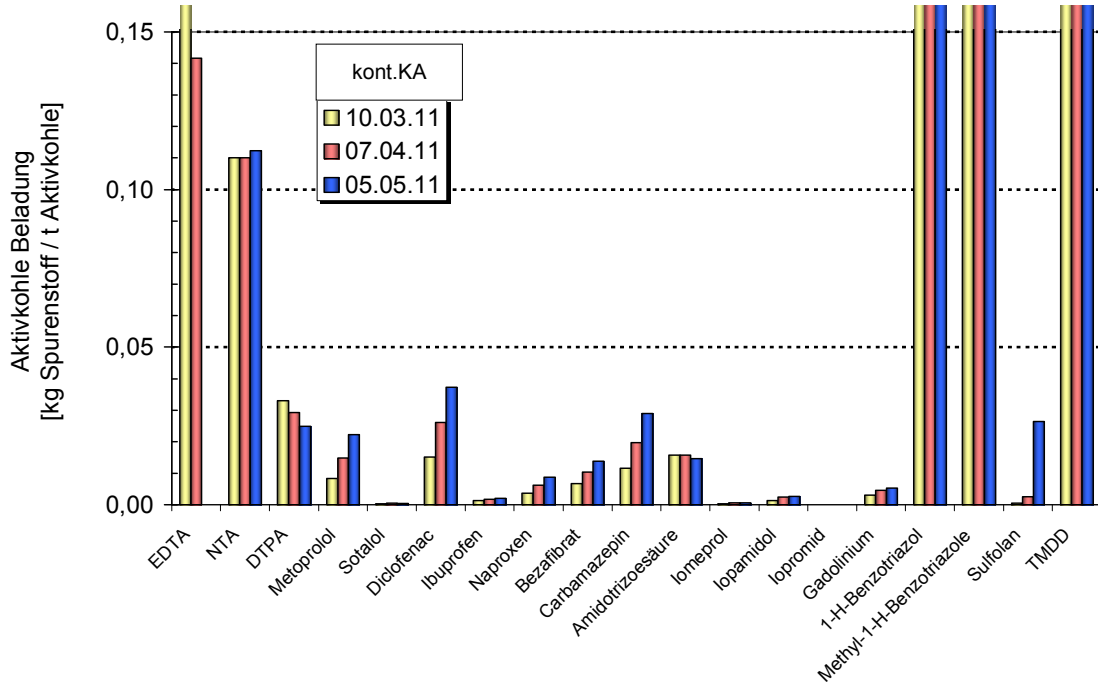


Abbildung 42 Spezifische Spurenstoffbeladung (kleinen Parameterumfang) des kont.KA (kleinerer Skalierung der y-Achse, Versuchszeitraum 28.01. bis 05.05.2011, dem Laufzeitende)

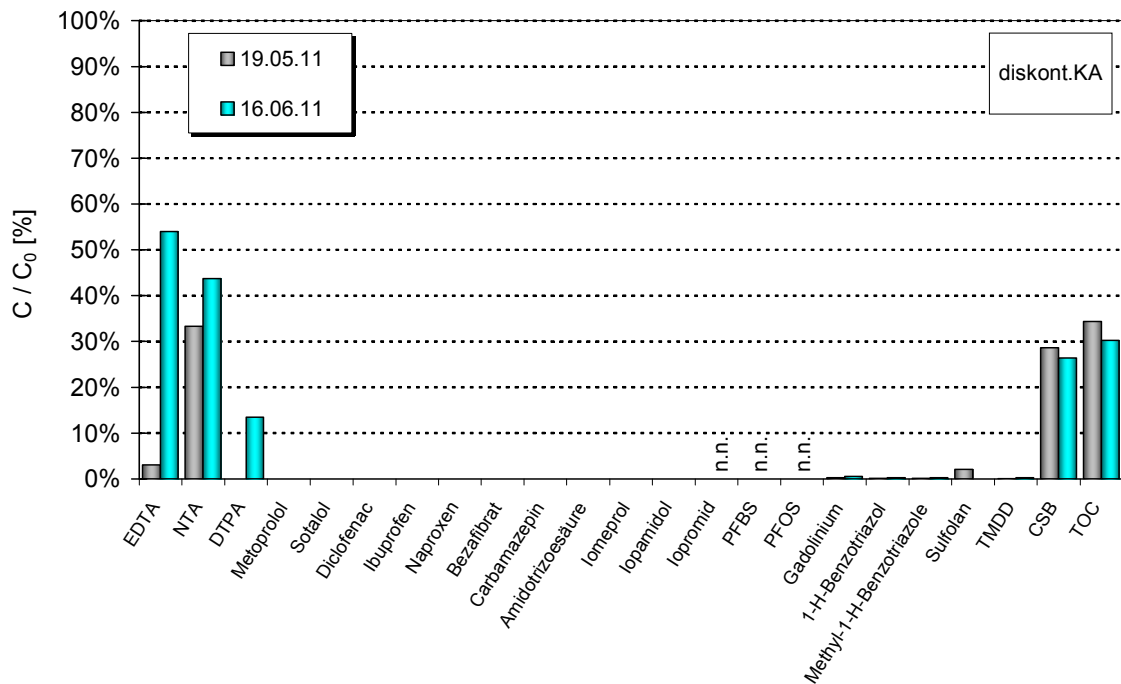


Abbildung 43 Relative Filtratkonzentration  $c/c_0$  des diskont.KA für den kleinen Parameterumfang der Spurenstoffe im Versuchszeitraum 16.05. bis 16.06.2011

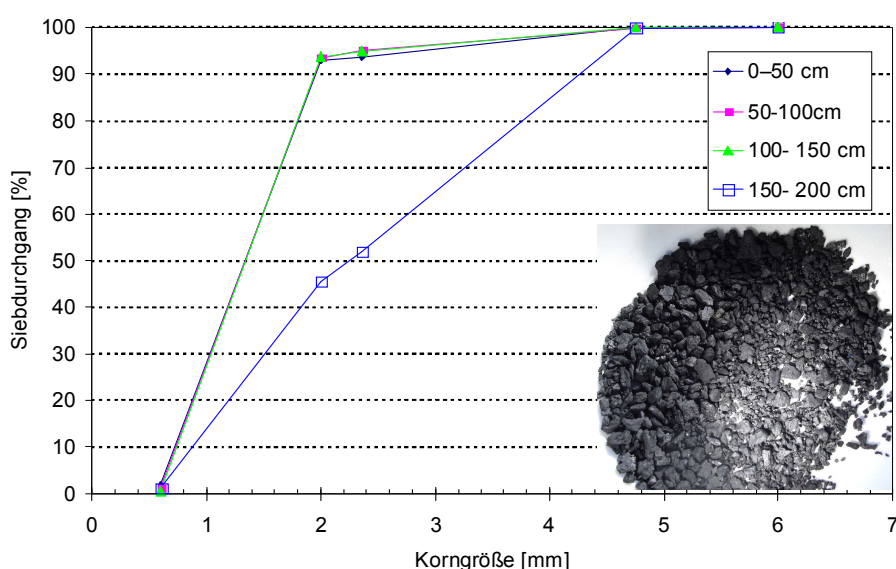
## 6 Ergebnisse zum Betriebsverhalten der Aktivkohleadsorber

Bei der Planung dieses Projektes wurden neben dem Messprogramm für das Adsorptionsverhalten der Adsorber noch eine Reihe weiterer Mess- und Prüfkriterien festgelegt, die sich einerseits an das physikalische Verhalten des Kornes und des Betts und andererseits an die Wiederverwendung erschöpfter Aktivkohle nach einer Regeneration richteten.

Nach dem Befüllvorgang wurde die Aktivkohle zunächst nur mit dem Zulaufwasser der Stufe benetzt. Ein geringer Anteil der Aktivkohle ließ sich auch nach mehreren Tagen nicht benetzen, schwamm auf und wurde vor Versuchsstart per Spülung ausgetragen.

Der potenziell zumindest in kleinem Umfang erwartete periodische Austrag des leichten Aktivkohlekorns mit dem stirnseitig aus dem Filtratraum (Überstau) des GA abgeleiteten Spülabwasser blieb vollständig aus. Um eine Kontrolle dieses Sachverhalts zu ermöglichen und im Falle eine Austrags mit der Absenkung der Filterspülgeschwindigkeit rasch reagieren zu können, wurde zu Projektbeginn ein handelsübliches feinmaschiges Sieb an einem langen Stil befestigt und mit diesem das ablaufende Spülwasser bei jeder Filterspülung durchkämmt. Körnige Aktivkohle wurde hier aber nicht beobachtet. Messungen der Betthöhe des GA beim Filterstart und nach 229 Tagen (ca. 7,5 Monate) Laufzeit ergab praktisch keine Differenzen. Ein Austrag von Aktivkohlekorn mit dem Spülabwasser ist somit auszuschließen.

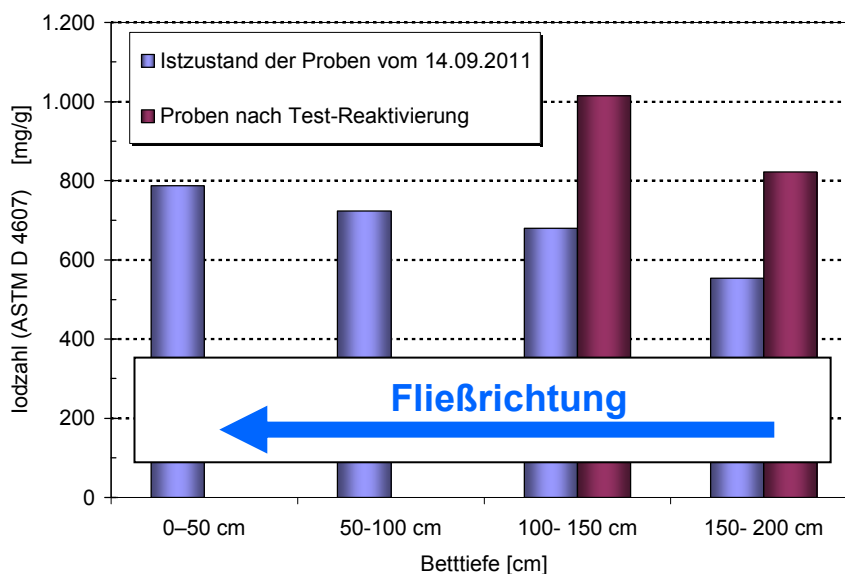
Ein weiterer Austragsmechanismus für die Aktivkohle hätte prinzipiell in Form von Kohleabrieb während der Filterspülung stattfinden können. Um ein praxisrelevantes Auftreten dieses Effekts ausschließen zu können, wurden nach o. g. Laufzeit von 229 Tagen mittels eines speziellen Probenstechers zylindrische Kerne von 50 cm Höhe aus verschiedenen Tiefen des Bettes entnommen und diese Proben u. a. einer Siebanalyse unterzogen. In Abbildung 22 sind die nach Trocknung ermittelten Siebkurven gemeinsam aufgetragen.



**Abbildung 44 Siebkurven der am 14.09.2011 (nach 229 Tagen Filterlaufzeit und 35 Filterspülungen) in 4 verschiedenen Bettiefen des GA entnommenen Aktivkohle (unten rechts: Blick auf getrocknete Probe)**

Die drei Proben (0 bis 50 cm, 50 bis 100 cm und 100 bis 150 cm Betttiefe) für den oberen Teil des Filterbettes mit Aktivkohle der kleineren Körnung führten zu nahezu deckungsgleichen Sieblinien. Eine sogenannte Stratifizierung (Klassierung der Korngröße in Abhängigkeit der Betttiefe) infolge Spülung trat also nicht auf. Ein infolge Spülung erzeugtes Feinkorn unterhalb von 0,63 mm (nominaler Minimalwert des Herstellers für das angelieferte Produkt) und damit eine Tendenz zur Kornzerkleinerung zeichnen sich in den Siebkurven ebenfalls nicht ab. Die bei der untersten Probe (150 bis 200 cm Betttiefe) erkennbare Abweichung beim Grobkornanteil gegenüber den übrigen Sieblinien ist die Folge der Probenahme, bei der anteilig auch die auf dem Siebboden aufgebrauchte grobe Aktivkohle (ab etwa > 200 cm Betttiefe) mit erfasst wurde.

Mit analogen Probesätzen wurde im Betriebslabor der Fa. Jacobi eine Bestimmung der zum Probenahmezeitpunkt noch vorliegenden Jodzahl (Standard ASTM D 4607) durchgeführt. Bei diesem Test wird mittels einer Iod-haltigen Modelllösung auf der Aktivkohle eine Beladungszunahme erzeugt, und zwar durch die noch freien und für Iod zugänglichen Adsorptionsplätze. Die Werte der bereits im Einsatz befindlichen Aktivkohlen, die in Abbildung 55 aufgetragen wurden, können z. B. mit dem Wert im Neuzustand (Herstellerangabe: 1100 mg/g) verglichen werden. Wie erwartet liegt im unteren Bereich des Bettes nahe dem Zulauf die geringste Iodzahl mit 553 mg/g vor, was in etwa der Hälfte des Wertes der Neuware entspricht. Mit geringerer Betttiefe in Richtung Filtrat-ablauf steigen die Jodzahlen dann bis zu einem Wert von 787 mg/g (72 % des Wertes der Neuware) an. Dieser kontinuierliche Anstieg ist ein weiteres Indiz dafür, dass eine Bettdurchmischung infolge Filterspülung nur in geringem Maße stattfindet. Andernfalls lägen alle Jodzahlen auf etwa gleichem Niveau.

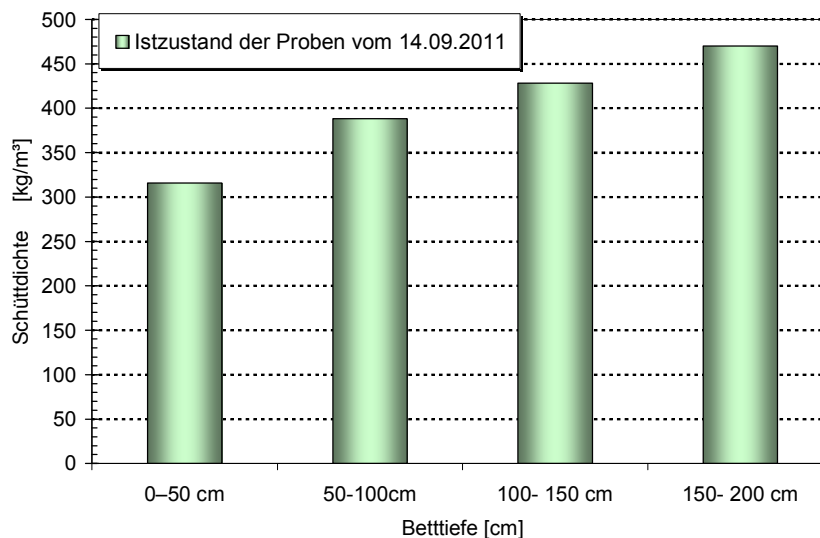


**Abbildung 45 Gemessene Jodzahlen der am 14.09.2011 (nach 229 Tagen Filterlaufzeit) dem GA in 4 verschiedenen Bettiefen entnommenen Aktivkohleproben vor und nach einer Test-Reaktivierung**

Eine Teilmenge der beiden untersten Proben mit der geringsten Iodzahl wurde jeweils einer Test-Reaktivierung unterzogen, um eine Abschätzung des Erfolgs einer solchen großtechnischen Maßnahme am Ende der Laufzeit des GA vornehmen zu können. Die danach resultierenden Iodzahlen wurde ihren Ausgangswerten in Abbildung 55 gegen-

über gestellt. Die in einer Bettiefe von 150 bis 200 cm eingesetzte Aktivkohle mit der geringsten Iodzahl erhält durch die Reaktivierung einen Iodzahl-Zuwachs von 269 mg/g (553 von auf 822 mg/g). Die im Bett darüber befindliche Aktivkohle erfährt eine Steigerung um 335 mg/g (680 von auf 1.015 mg/g) und liegt damit relativ dicht (92 %) am Ausgangswert von 1.100 mg/g neuer Aktivkohle (die Messgenauigkeit liegt hier etwa im Bereich von  $\pm 25$  mg/g). Eine gute Reaktivierbarkeit erscheint daher möglich.

Eine Betrachtung der Schüttdichte der getrockneten Proben zeigt im Vergleich zur unbeladenen Aktivkohle mit einem Wert von 300 mg/L den Massenzuwachs infolge Beladungszunahme der Aktivkohle. Die Zunahme beträgt 57 % im unteren Bett (150 bis 200 cm) und nur 5 % im oberen Teil. Der sich hier abzeichnende und sich mit der Filterlaufzeit mehr und mehr ausbildende Dichtegradient hat einen stabilisierenden Einfluss auf die Schichtung des Filtermaterials. Er sorgt mehr und mehr für eine weitgehende Vermeidung von Bettdurchmischungen während der Spülvorgänge und ist ein Beleg dafür.



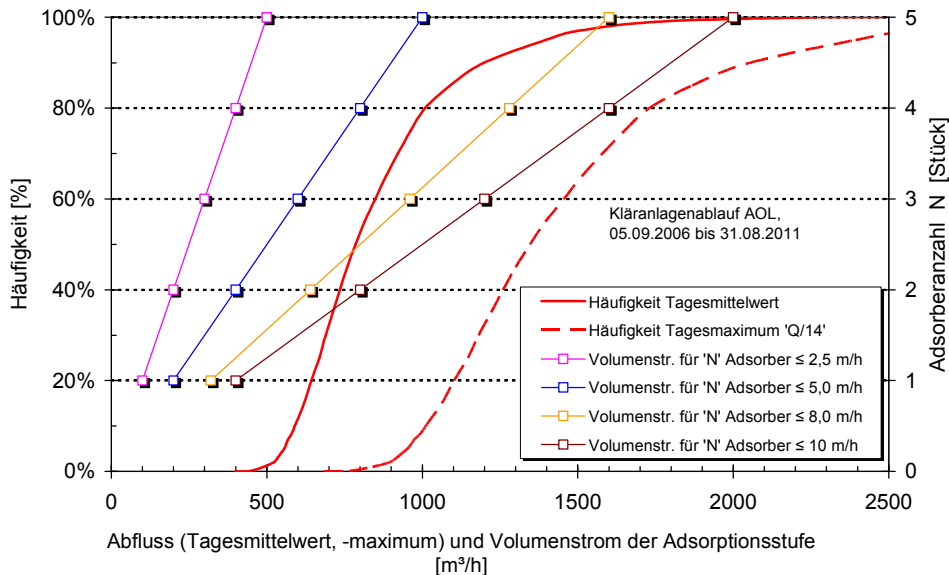
**Abbildung 46 Die Schüttdichte der am 14.09.2011 (nach 229 Tagen Filterlaufzeit) dem GA in 4 verschiedenen Bettiefen entnommen Aktivkohleproben**

## 7 Kosten

### 7.1 Anzahl notwendiger Adsorber

In einem ersten Schritt soll mittels Abbildung 47 analysiert werden, wie häufig (prozentualer Anteil an Tagen) beim AOL bestimmte Volumenströme bzw. Abflussereignisse auftreten, wobei sowohl Tagesmittelwerte als auch (über die "Q/14-Regel") überschlägig berechnete Tagesspitzen eingezeichnet sind. Diesen Abflusswerten wird der maximal adsorptiv aufbereitbare Volumenstrom gegenübergestellt, der von der Anzahl umgerüsteter Adsorber (mit einer Filterfläche von jeweils 40 m<sup>2</sup>) und von einer Limitierung der Filtergeschwindigkeit (z. B. auf Maximalwerte von bis zu 10 m/h) abhängig ist (Geraden in Abbildung 47). Die Limitierung der Filtergeschwindigkeit berücksichtigt, dass bei einer konkreten Anzahl in Betrieb befindlicher Adsorber geringe Abflussvolumenströme dazu beitragen können, dass die Filtergeschwindigkeit unweigerlich unter den Sollwert fällt.

Wählt man in Abbildung 47 auf der Häufigkeitskurve einen bestimmten Mittelwert für den Abflussvolumenstrom aus, so bieten die rechter Hand hierzu liegenden Punkte auf den Geraden für die Adsorption höhere Volumenströme an: Der Abfluss kann vollständig adsorptiv aufbereitet werden. Bei den linker Hand liegenden Punkten auf den Geraden müsste die Differenz zwischen den Volumenströmen Abfluss und Adsorptionsstufe ohne Adsorptionsschritt im Bypass eingeleitet werden. Mit den überschlägig berechneten Tagesspitzenwerten in Abbildung 47 kann man analog zu Mittelwerten verfahren. Eine zeitlich höhere Auflösung des Abflusses zwischen Mittel- und überschlägigem Maximalwert war nicht möglich.



**Abbildung 47** Zeitliche Häufigkeit für das Auftreten bestimmter Tagesmittelwerte und -maxima beim Abfluss und der maximal aufzubereitende Volumenstrom in Abhängigkeit von Adsorberanzahl und Limit für die Filtrationsgeschwindigkeit

Wird die Filtrationsgeschwindigkeit mit 10 m/h auf einen relativ hohen Wert limitiert, können drei Adsorber einen Volumenstrom von maximal 1.200 m<sup>3</sup>/h aufbereiten. Ein solches Ereignis (als Tagesmittelwert) würde dann nur mit einer Häufigkeit von 10 %



(also an 10 von 100 Tagen) überschritten. Mit vier Adsorbern könnten 1.600 m<sup>3</sup>/h aufbereitet werden, die als Mittelwert nur noch an einem von 100 Tagen (1 %) überschritten würden.

Wie in Kapitel 7.3.2 noch dargelegt wird, treten bei den hohen Abflussvolumenströmen entsprechend große Verdünnungen des CSB und in Konsequenz auch der Spurenstoffkonzentrationen am derzeitigen Kläranlagenablauf auf. Daher erscheint es ggf. vertretbar, in einer solchen Situation eine Teilstrommenge ohne adsorptive Behandlung einzuleiten. Grundsätzlich könnten in den Adsorbern kurzzeitig aber auch höhere Filtrationsgeschwindigkeiten als 10 m/h zum Einsatz kommen. Die dabei erreichbare Eliminationsleistung ist jedoch nicht anhand der in diesem Projekt durchgeführten Versuchsreihen abzuschätzen.

Wichtig ist bei einer Adsorption im Aufstrom aber generell, einen ausreichenden Abstand zwischen maximaler Filtrationsgeschwindigkeit und Fluidisierungsgeschwindigkeit des Aktivkohlebetts einzuhalten. Andernfalls würde ein Austrag von Aktivkohle aus dem Adsorber einsetzen.

Auf der anderen Seite ist bei der Bemessung der Adsorberanzahl zu berücksichtigen, dass infolge einer periodisch notwendigen Reaktivierung einzelne Adsorber für Zeiträume von etwa 2 Wochen ausfallen und nur noch (N-1) Adsorber für den Aufbereitungsprozess zur Verfügung stehen.

Vor dem Hintergrund all dieser Kriterien erscheint die Umrüstung von 4 Filterkammern zu Adsorbern technologisch sinnvoll. Eine zeitlich begrenzte Anhebung des Limits für die Filtergeschwindigkeit von 10 m/h auf bis zu 15 m/h sollte noch in einem großtechnischen Versuch in Hinsicht auf Eliminationsleistung und Aktivkohleaustrag geprüft werden.

## 7.2 Investitionskosten

Der AOL verfügt über eine Biofor-Stufe mit 10 parallel geschalteten Filterkammern. Bei der Planung dieses Forschungsvorhabens wurden die Abmessungen und das Design dieser Kammern als günstig für die Aktivkohleadsorption erachtet, so dass nur noch an der Peripherie der Kammern Modifikationen für den Versuchsbetrieb vorgenommen wurden. Diese Einschätzung und Vorgehensweise hat sich im Laufe des Projekts als sinnvoll bestätigt: Änderungen an den bestehenden Betonbauteilen sind nicht notwendig. Bei der Investition, die in Tabelle 3 aufgelistet sind, treten somit nur noch zwei Positionen auf, auf die sich die Anzahl der Adsorber (= Anzahl umzurüstender Filterkammern) jeweils als Faktor auswirkt:

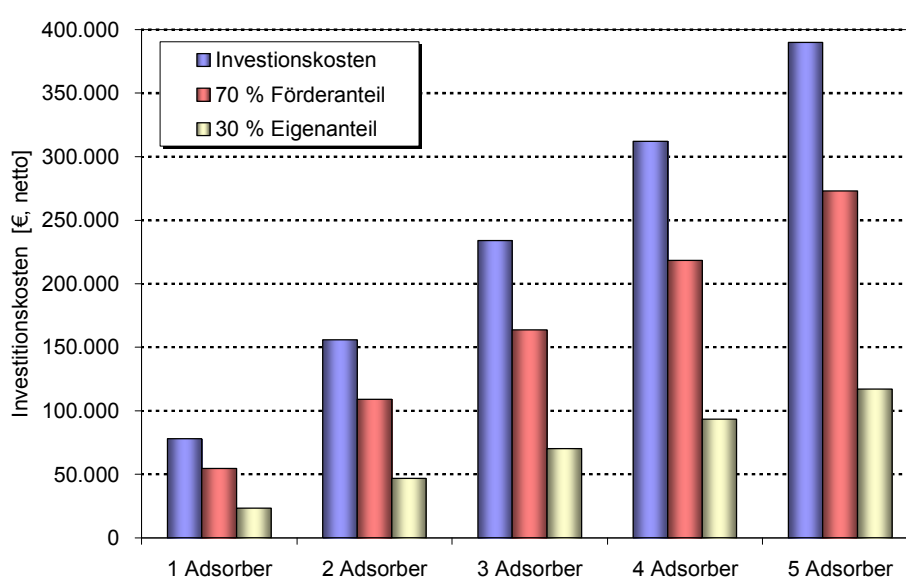
**Tabelle 3: Einzelpositionen der Investitionskosten je Adsorber**

I.1	Erstbefüllung der Filterkammer mit neuer Aktivkohle:	30 t/Filter · 1.600 €/t = 48.000 €/Adsorber
I.2	Um-/Nachrüstung der Organe in der Zuleitung der Filter (Durchflussmessung, Klappen) für eine Volumenstromregelung:	30.000 €/Adsorber
SUMME je Filter:		78.000 €/Adsorber

Die Investitionskosten  $I_{ges}$  ergeben sich mit  $N$  umzurüstender Filterkammern zu:

$$I_{ges} = N \cdot 78.000 \text{ €/Filter} \quad (\text{netto})$$

Eine solche Investition wird vom Land NRW mit einer Förderquote von 70 % bezuschusst, so dass beim AOL ein Eigenkostenanteil von 30 % und eine Investitionssumme von 23.400 €/Filter verbleibt. In Abbildung 48 sind diese Summen in Abhängigkeit der Filteranzahl aufgetragen. Für den Eigenanteil des AOL (Umrüstung von 4 Adsorbern: 93.600 € und Umrüstung von 5 Adsorbern 117.000 €) ist ein entsprechender Kapaldienst zu leisten. Die Investition für den Umbau eines dieser Filter wurde im Rahmen dieses Projekts bereits Ende 2010 getätigt.



**Abbildung 48:** Aufschlüsselung der Investitionskosten (Investitionskosten AOL und Förderanteil Land NRW) in Abhängigkeit der Anzahl auf Adsorber umgerüsteter Filter

## 7.3 Betriebskosten

### 7.3.1 Einzelpositionen

Die Betriebskosten einer zukünftigen Adsorptionsstufe lassen sich in drei Gruppen unterteilen (siehe hierzu auch die tabellarischen Berechnungen in Anhang A.5):

B.1 Personalkosten mit einem spezifischen Ansatz von 40.000 €/(Person Jahr)

B.2 Energiekosten mit einem spezifischen Ansatz von 0,16 €/(kWh)

B.3 Kosten für die Aktivkohlereaktivierung (inklusive Make-up-Kohle, das ist diejenige Menge an neuer Aktivkohle, die benötigt wird, um den Abbrand beim Reaktivierungsprozess zu ersetzen) eines Adsorber mit einem spezifischen Ansatz von 1.250 €/t und 30 t je Austausch (= 37.500 €/je Austausch).

Der Personalaufwand zu Position B.1 ergibt sich aus den Positionen

- Abwicklung des Aktivkohleaustauschs in der Verwaltung und der Betreuung der Adsorber vorort (7 Arbeitstage je Austausch, dessen zeitliche Häufigkeit von der

insgesamt in einer zukünftigen Adsorptionsstufe adsorbierten CSB-Fracht abhängt) und

- Anlagenkontrolle (im Mittel 2 Stunden je Werktag) inklusive Überwachung von Wasserqualitätsparametern, d. h. Probenahme und Analytik.

Eine zweite Gruppe (B.2) bilden die Energiekosten, die

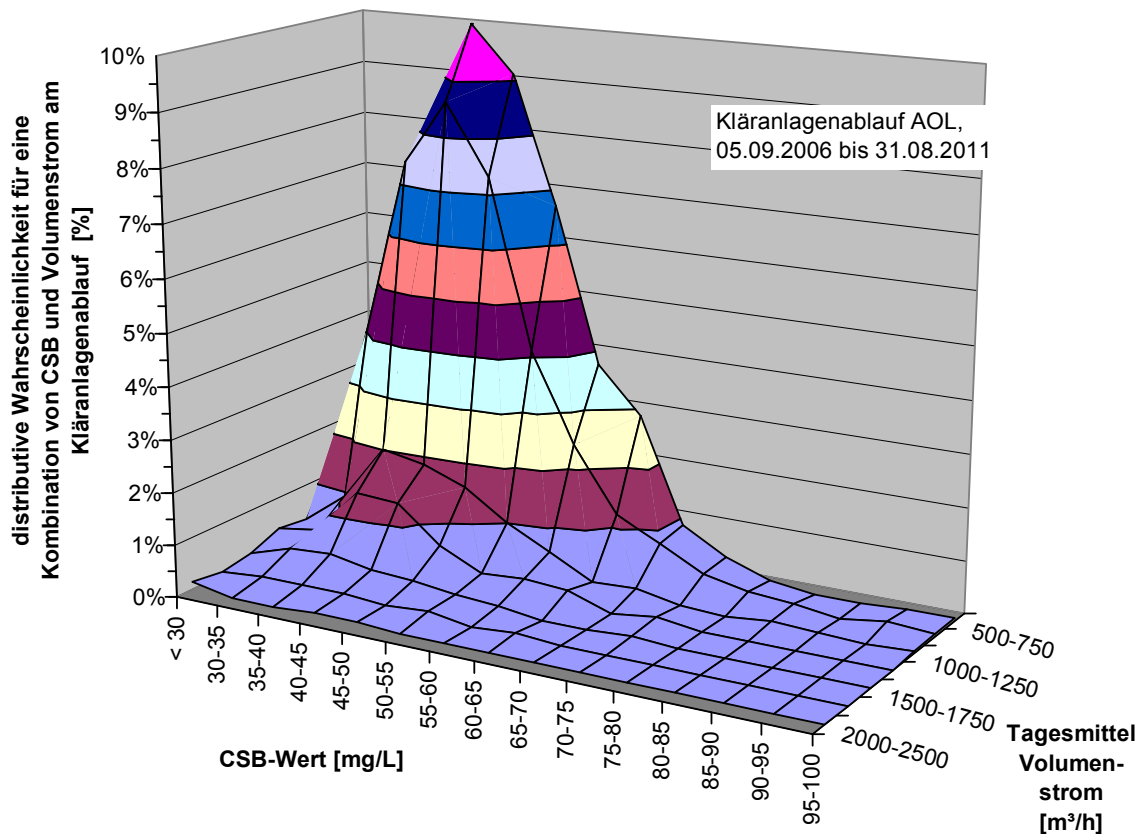
- sich einerseits ergibt aus dem Volumenstrom je Adsorber bzw. aus der gewählten Filtrationsgeschwindigkeit, die allerdings in einem zeitlich begrenzten Umfang auch durch eine geringe Abflussmenge unterschritten werden kann, sowie dem dabei auftretenden Druckverlust (im Mittel 230 mbar) und
- sich andererseits ergibt aus dem Energiebedarf (1,4 kWh/Spülung) gemäß der Parameter des Spülprogramms (Volumenstrom Spülwasser, Druckverlust inkl. Rohrleitung, Dauer) und dem Pumpenwirkungsgrad) sowie aus der Anzahl aller Spülungen je Jahr (Erfahrungswert aus den Versuchen: Spülung einzelner Adsorber stets nach 240 durchgesetzten Bettvolumina).

Die dritte Position B.3 ergibt sich aus der insgesamt pro Jahr adsorptiv zu eliminierenden CSB-Fracht bzw. im Kontext der Randbedingungen für diese Fracht beim AOL aus der Anzahl der durch eine zukünftige Adsorptionsstufe pro Jahr durchgesetzten Bettvolumina. Mit dem experimentell ermittelten Ergebnis aus den Kleinadsorberversuchen (KA) wird erwartet, dass bei einem einzelnen Adsorber ca. 9000 Bettvolumina bis zum Erreichen einer CSB Sättigungsbeladung durchgesetzt werden können. Die mittlere Anzahl notwendiger Reaktivierungen je Jahr berechnet sich demnach als Quotient der jährlich durch die Adsorptionsstufe durchgesetzten Bettvolumina und den 9000 Bettvolumina bis zum Erreichen der Sättigungsbeladung einzelner Adsorber.

### 7.3.2 Einsparpotenzial

Aus den Betriebsdaten des AOL des Zeitraums 5.9.2006 bis 31.8.2011 wurde die relative zeitliche Häufigkeit berechnet, mit der bestimmte Kombinationen aus Wertebereichen für den CSB (Schrittweite 5 mg/L) und Wertebereichen für den Volumenstrom (Tagesmittelwerte, Schrittweite 250 bzw. 500 m<sup>3</sup>/h) auftreten. Der Blick auf das entsprechende Diagramm in Abbildung 49 macht deutlich, dass insbesondere bei Trockenwetterlage (Tagesmittelwert des Abfluss von ca. 750 m<sup>3</sup>/h) der aktuell erklärte CSB-Wert von 60 mg/L nicht konsequent eingehalten wird. Bis zu Abflussmengen von 1.500 m<sup>3</sup>/h wird ein CSB-Wert von 50 mg/L ab und zu überschritten.

Der Betrieb einer Adsorptionsstufe im Ablauf der Kläranlage eröffnet dem Kläranlagenbetreiber die Möglichkeit, den Erklärungswert für den CSB zu senken und anschließend sicher einzuhalten. Voraussetzung dafür ist, die einzelnen Adsorber mit einem Zeitversatz (oder alternativ bei gleichzeitigem Beginn mit zunächst unterschiedlichen Filtrationsgeschwindigkeiten) in Betrieb zu nehmen. Nur so ist eine mittlere Eliminationsleistung nicht nur als zeitliches Mittel auf dem Rechenweg zu erzielen, sondern als reale Messgröße im Sammelfiltrat. Der Mittelwert ergibt sich dann aus der unterschiedlichen Wasserqualität der Einzelfiltrate von Adsorbern mit zeitversetzter Beladung und Eliminationsleistung.



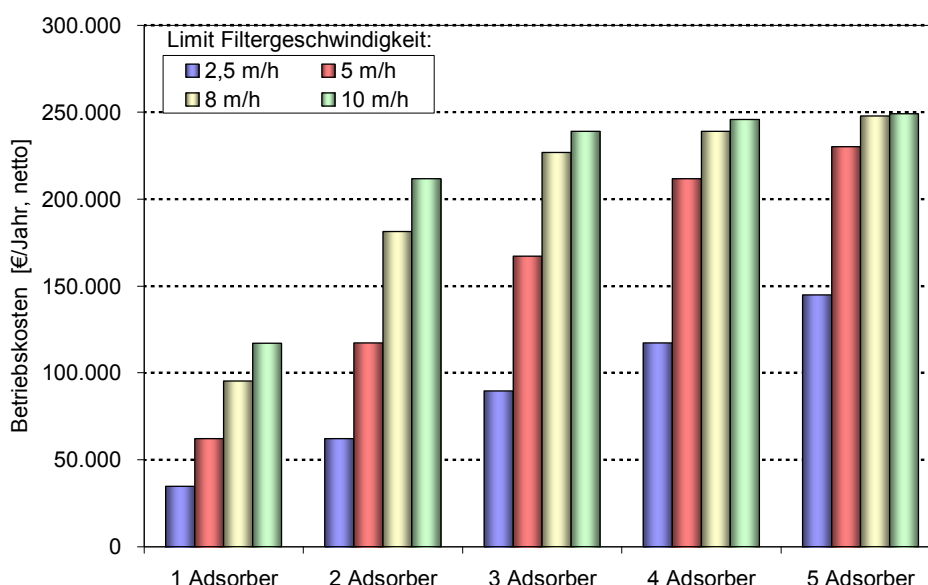
**Abbildung 49** Distributive Wahrscheinlichkeit für das Auftreten bestimmter Kombinationen aus CSB-Wert im Kläranlagenablauf und Abflussvolumenstrom (Daten des AOL vom 05.09.2006 bis 31.08.2011)

Damit bietet sich für die anfallenden Betriebskosten einer Adsorptionsstufe zu einem großen Anteil eine Gegenfinanzierung: Bereits eine Senkung des Erklärungswerts um nur 10 mg CSB/L entsprächen bei der jährlichen Abflussmenge des AOL einer Einsparung bei der Abwasserabgabe von gut 65.000 €/Jahr. Im Folgenden wird jedoch darauf verzichtet, dieses Sparpotenzial direkt bei den Betriebskosten in Abzug zu bringen, um die finanziellen Aufwendungen für diese Adsorptionstechnologie transparenter darstellen zu können.

## 8 Auslegung und Betrieb einer Adsorptionsstufe beim AOL

Um den speziellen Randbedingungen bei der Belastung des Kläranlagenzulauf durch die hohen CSB- und Spurenstoff Einleitungen der Industrie an den Arbeitstagen Montag bis Freitag Rechnung zu tragen, wurde ab Mitte Juni der Kleinadsorber (KA) an nur noch 5 von 7 Wochentagen ("5/7-Betrieb") mit einer Filtrationsgeschwindigkeit von 10 m/h betrieben. Das daraus resultierende positive Betriebsverhalten des Adsorbers im Vergleich zu den anderen Betriebsweisen (kontinuierlicher Betrieb mit 2 oder 10 m/h) wurde in Kapitel 5 dargestellt. Die Sorptionskapazität und Eliminationsleistung der Aktivkohle wird sehr viel besser genutzt. Daher wurden die nachfolgenden Bilanzen der Betriebskosten in Abbildung 50 für den "5/7-Betrieb" und eine variable Anzahl umgerüsteter Großadsorber (Filterkammern) erstellt (siehe tabellarische Übersichten in Anhang A.5).

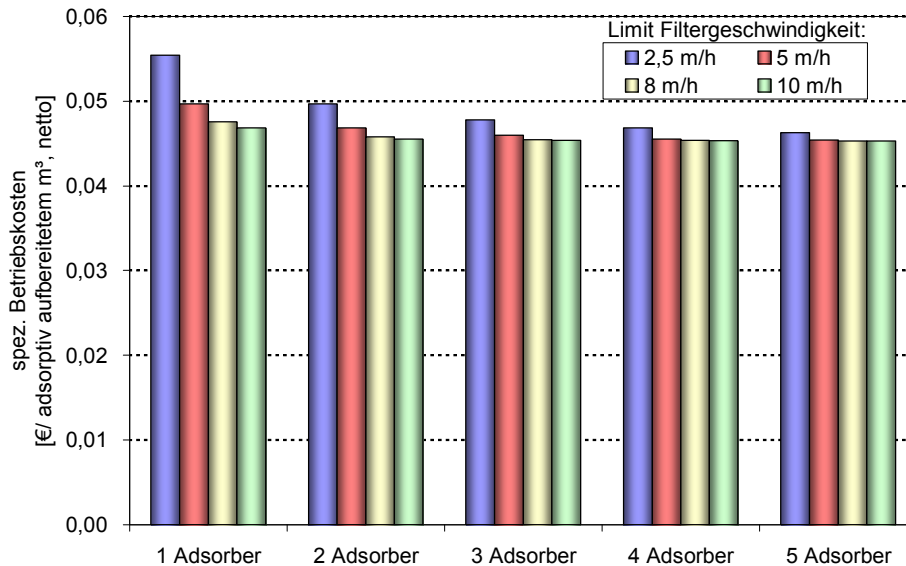
Während bei dem Limit für die Filtrationsgeschwindigkeit von bis zu 5 m/h die Betriebskosten linear mit der Adsorberanzahl anwachsen, nähern sie sich bei höheren Filtergeschwindigkeiten und höherer Adsorberanzahl asymptotisch einem Maximum von etwa 250.000 €/Jahr (netto). Für die effektive Nutzung der Option, mit vielen Adsorbern auch sehr große Volumenströme aufbereiten zu können, fehlt die Häufigkeit derart großer Abflussereignisse.



**Abbildung 50** Berechnete Betriebskosten einer Adsorptionsstufe als Funktion der beiden Parameter umgerüstete Filteranzahl  $N$  und Limit der Filtergeschwindigkeit für einen Adsorptionsbetrieb an 5 von 7 Wochentagen

Betrachtet man die spezifischen Betriebskosten, also die Aufwendungen in Bezug auf die mittels Adsorption aufbereiteten Wasservolumina in Abbildung 51, so ergibt sich insgesamt ein relativ enger Wertebereich, da sich die Häufigkeit für den Austausch der Aktivkohle in den einzelnen Adsorbern dominierend auswirkt und volumenspezifisch ist. Der einzelne Adsorber mit kleiner Filtergeschwindigkeit arbeitet erwartungsgemäß mit 5,5 Euro-Cent/m<sup>3</sup> am teuersten. Oberhalb des Limits für die Filtergeschwindigkeit

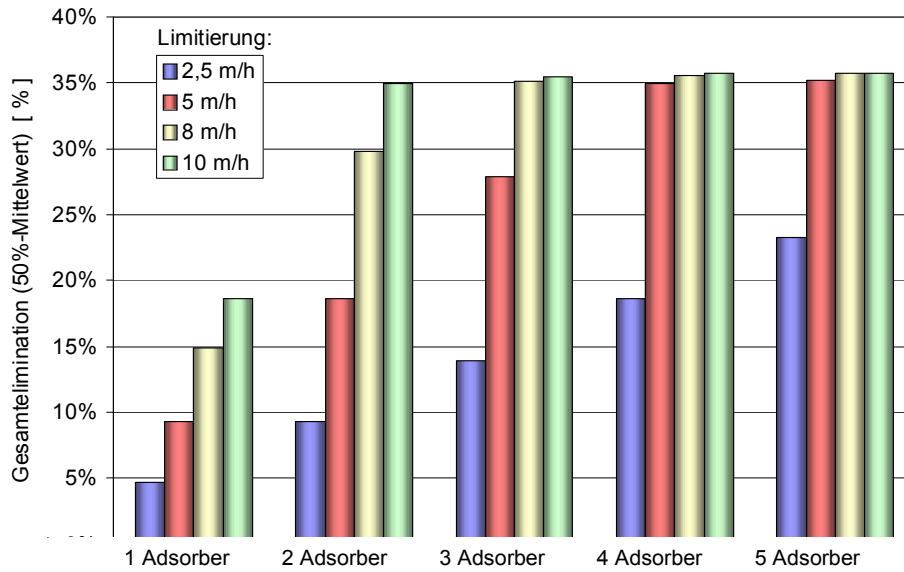
von 8 m/h und bei mehr als 2 umgerüsteten Adsorbern wirkt sich keine Kostendegression mehr aus und es wird ein Plateauwert von etwa 4,5 Euro-Cent/m<sup>3</sup> erreicht.



**Abbildung 51** Berechnete spezifische Betriebskosten einer Adsorptionsstufe (Bezugsgröße: mittels Adsorption aufbereitetes Volumen) als Funktion der beiden Parameter umgerüstete Filteranzahl N und Limit der Filtergeschwindigkeit für einen Adsorptionsbetrieb an 5 von 7 Wochentagen

Die im Mittel erzielte Eliminationsleistung der einzelnen Spurenstoff, des TOC oder des CSB verhält sich fast parallel zu den jährlichen Betriebskosten in Abbildung 50. In Abbildung 52 wurde die mittlere Elimination bei einem "5/7-Betrieb" für einen Stoff berechnet, für den bei ununterbrochener Betriebsweise eine mittlere Elimination von 50 % erzielt wurde und der an 7 von 7 Wochentagen im derzeitigen Kläranlagenablauf auftritt. Die industriebürtigen Stoffe im Zulauf der Kläranlage des AOL besitzen hingegen einen ausgeprägten "5/7-Wochengang", so dass ihre Elimination nicht von dieser Betriebsweise abhängt und rechnerisch dann um 27 % höher liegt (Faktor 1,27!). Für sie ergibt sich damit eine Elimination, wie bei den Versuchsergebnissen, die in Abbildung 36 aufgetragen wurden.

Auch anhand der erzielbaren Elimination (Abbildung 52) wird deutlich, dass – unter Beachtung des Ausfalls jeweils eines Adsorbers beim Austausch der Aktivkohle – in einer zukünftigen Adsorberstufe eine Anzahl von 3 bis 4 umgebauter Filterkammern mit einem hohem Limit für die Filtergeschwindigkeit von 10 m/h ausreichend ist und eine höhere Anzahl nahezu keinerlei Vorteile in Hinsicht auf eine verbesserte Filtratqualität bietet.



**Abbildung 52** Berechnete mittlere Eliminationsleistung im "5/7-Betrieb" für einen Stoff mit einer Elimination von 50 % bei kontinuierlichem Betrieb als Funktion der Filteranzahl N und dem Limit der Filtergeschwindigkeit

## 9 Literatur

Bergmann, A.; Hembrock-Heger, A.:  
Bewertung der Umweltrelevanz von Arzneistoffen. Umweltwiss. Schadst. Forsch. 20 (2008): S. 197-208

Bode, H.; Grünebaum, T.; Klopp, R.:  
Anthropogene Spurenstoffe aus Kläranlagen - Teil 2: Maßnahmen bei der Abwasserbehandlung – Möglichkeiten, Notwendigkeiten und Voraussetzungen. Korrespondenz Abwasser, Abfall, 57 (2010) Nr. 3, S. 240-244

Dieter, H. H.  
Grenzwerte, Leitwerte, Orientierungswerte, Maßnahmenwerte – Definitionen und Festlegungen mit Beispielen aus dem UBA. Hrsg. Umweltbundesamt: Fortschreibung eines Vortrags zur 42. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft „Mikroschadstoffe in der aquatischen Umwelt“ vom 18.-20. März 2009 im EUROGRESS Aachen; Stand: Oktober 2009

Hembrock-Heger, A.; Bergmann, A.:  
Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt - Literaturstudie. Kurzfassung zum Abschlussbericht (Fachbericht 2). Hrsg.: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, Recklinghausen (2007)

Merkel, W.:  
Arzneimittelrückstände in der aquatischen Umwelt: Neue Herausforderungen an Abwasserreinigung und Trinkwasseraufbereitung? GWF Wasser Abwasser 145 (2004) Nr. 5, 326-335

Mertsch, V.  
Maßnahmen an der Quelle. Vortrag anl. des Kolloquiums „Mikroschadstoffe in der aquatischen Umwelt“, Berlin, 21.10.2009.

Sontheimer, H.; Frick, B.R.; Fettig, J.; Hörner, G.; Hubele, C.; Zimmer, G.:  
Adsorptionsverfahren in der Wasserreinigung. Eigenverlag DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut Universität Karlsruhe (TH), (1985), ISBN 3-922 671-11-X.

Sontheimer, H.; Crittenden, J.C.; Summers, R.S.:  
Activated Carbon for Water Treatment. Eigenverlag DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut Universität Karlsruhe (TH), (1988), ISBN 3-922 671-20-9.

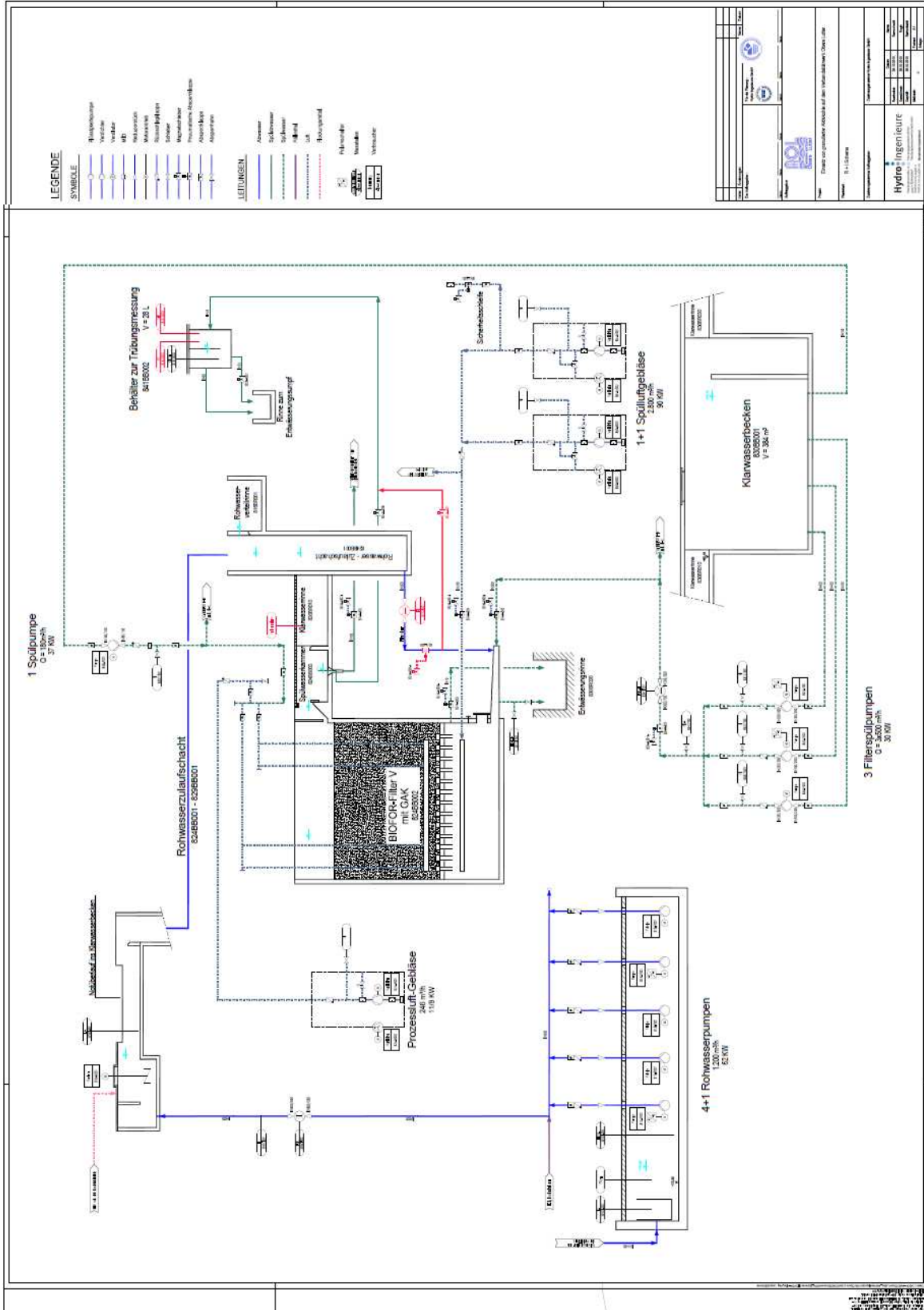
UBA-Fachgespräch  
„Bewertung der Trinkwasserrelevanz von Chemikalien im Rahmen der REACH-Verordnung“ am 19.01.2011, Ergebnisprotokoll, Institut für Wasserforschung GmbH Dortmund (2011)

<http://www.pills-project.eu/>



# 10 Anhang

## A.1 R+I-Schema Hydro-Ingenieure



## A.2 Produktdatenblatt AquaSorb 5000



# AquaSorb® 5000

Granulierte Aktivkohle zur Wasserreinigung

### Produktvorteile

- Hohe Aktivität
- Hoher Makroporenanteil
- Hohes Porenvolumen
- Optimierte Adsorptionskinetik
- Schnelle Schadstoffdiffusion im Porensystem
- Streng kontrollierte Partikelgröße

### Typische Anwendungen

- Abwasseraufbereitung in der chemischen und pharmazeutischen Industrie
- Aufbereitung von Deponiesickerwasser
- Interne Abwasserkreisläufe
- Ablauf industrieller Kläranlagen

### Verfügbare Körnung

- 8x30 mesh (0,63 – 2,36 mm)
- 12x40 mesh (0,42 – 1,70 mm)

### Verpackungsarten

- 20 kg Sack
- 325 kg Big Bags
- Lose Siloverladung

AquaSorb® 5000 ist eine hochaktive, granulierte Aktivkohle, hergestellt durch Wasserdampfaktivierung aus ausgewählten Braunkohlen. Der optimierte Anteil an Adsorptions- und Transportporen ermöglicht eine exzellente Entfernung von organischen Verbindungen auch im Spurenbereich. Der Anteil an Makroporen führt zu einer beschleunigten Adsorptionskinetik und erlaubt dadurch verkürzte Kontaktzeiten. Die guten Betriebseigenschaften werden auch durch die strenge Kontrolle der Körnung erreicht.



### Spezifikation\*

Jodzahl	min. 1100 mg/g
Wassergehalt (beim Abpacken)	max. 5 Gew.-%

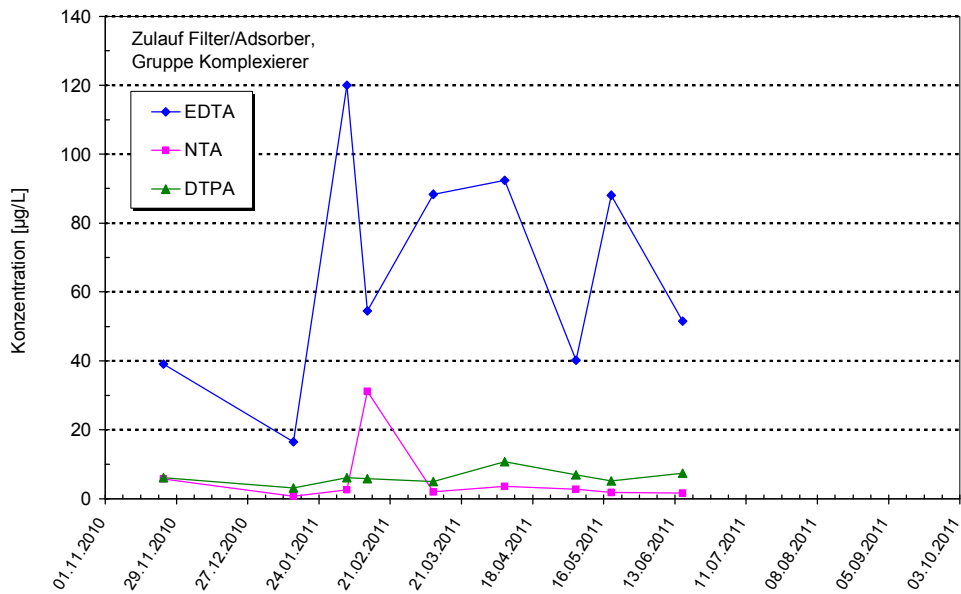
### Typische Eigenschaften\*

BET Oberfläche	1150 m <sup>2</sup> /g
Schüttdichte	300 kg/m <sup>3</sup>
pH-Wert	9

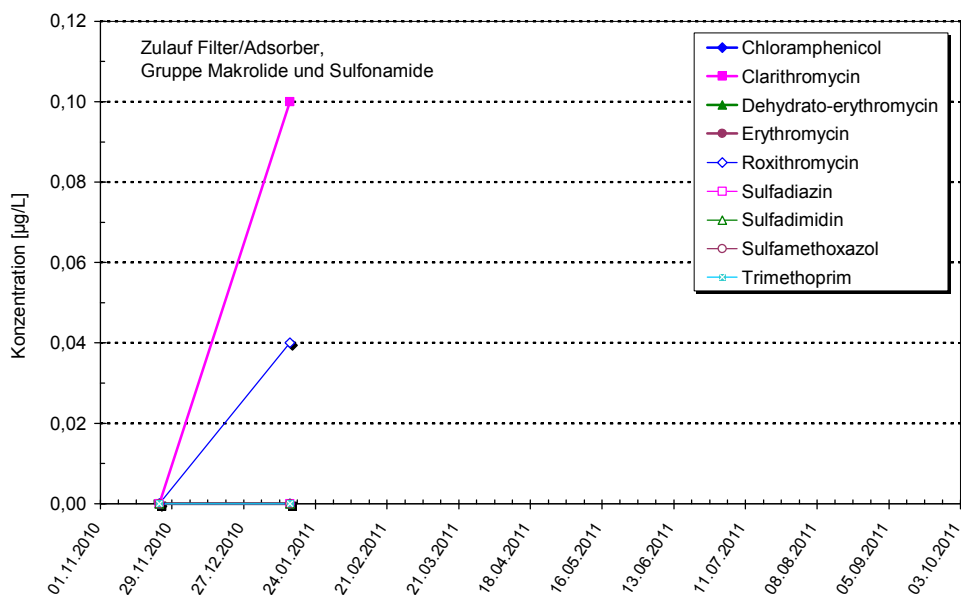
\*Spezifikationswerte und Angaben zu typischen Eigenschaften werden mit Testmethoden von Jacobi Carbons ermittelt. Oben aufgeführte Werte dienen lediglich zu informativen Zwecken und nicht als Verkaufsspezifikation. Verkaufsspezifikationen erhalten Sie auf Anfrage von Ihrem Jacobi Verkaufsbüro. Vor jeder Bestellung sollten diese geprüft werden.

AB2000 de Vo

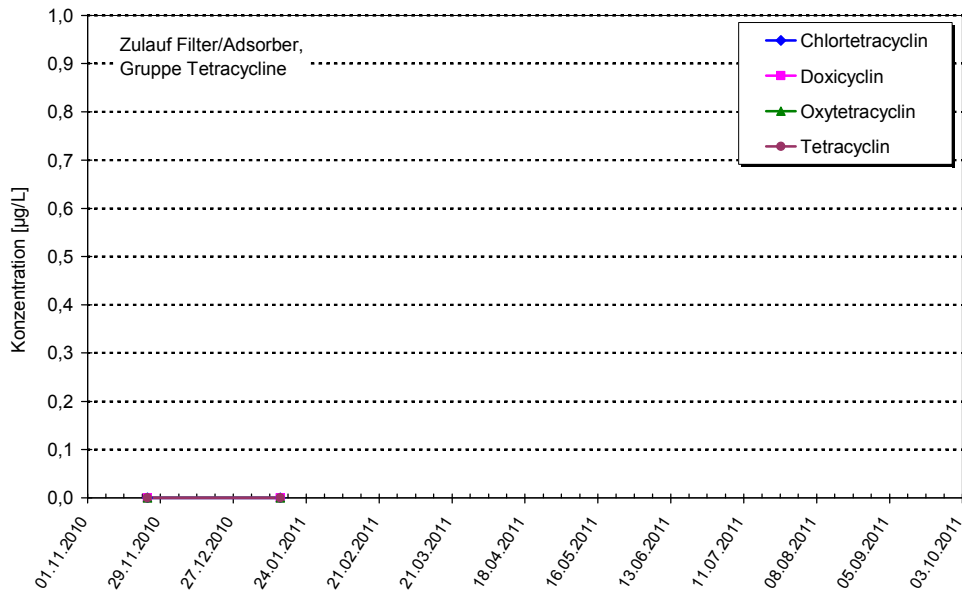
### A.3 Zeitreihen für die Messdaten der Spurenstoffe



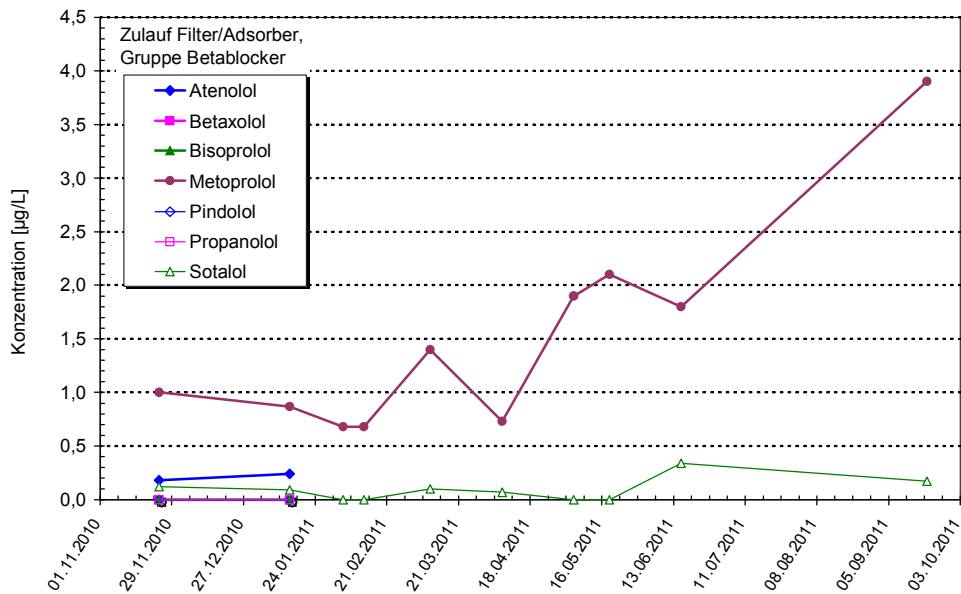
**Abbildung 53** Zeitlicher Verlauf der Messwerte für die Stoffgruppe Komplexbildner im Zulauf der Filter/Adsorber im Versuchszeitraum



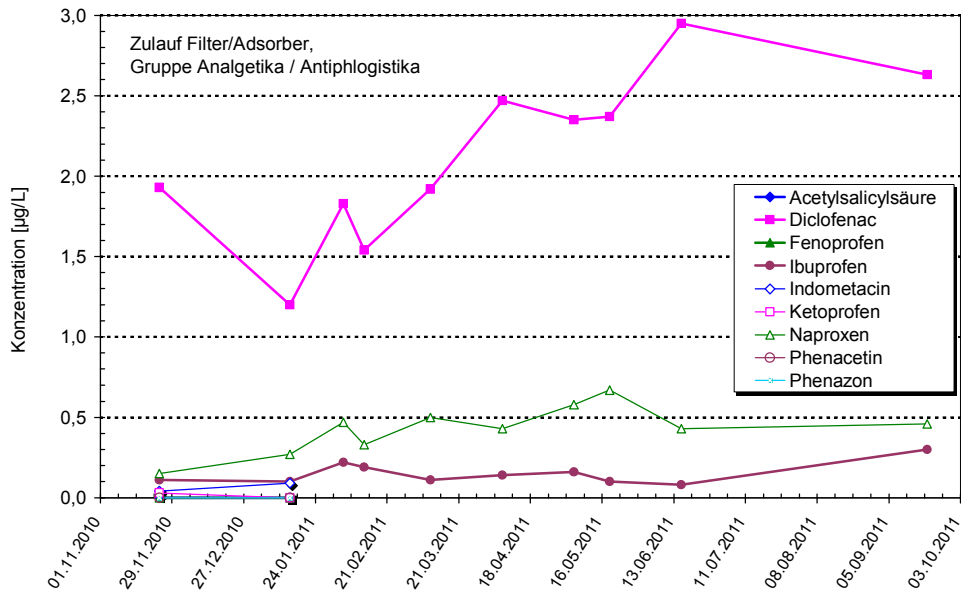
**Abbildung 54** Zeitlicher Verlauf der Messwerte für die Stoffgruppe Makrolide und Sulfonamide im Zulauf der Filter/Adsorber im Versuchszeitraum



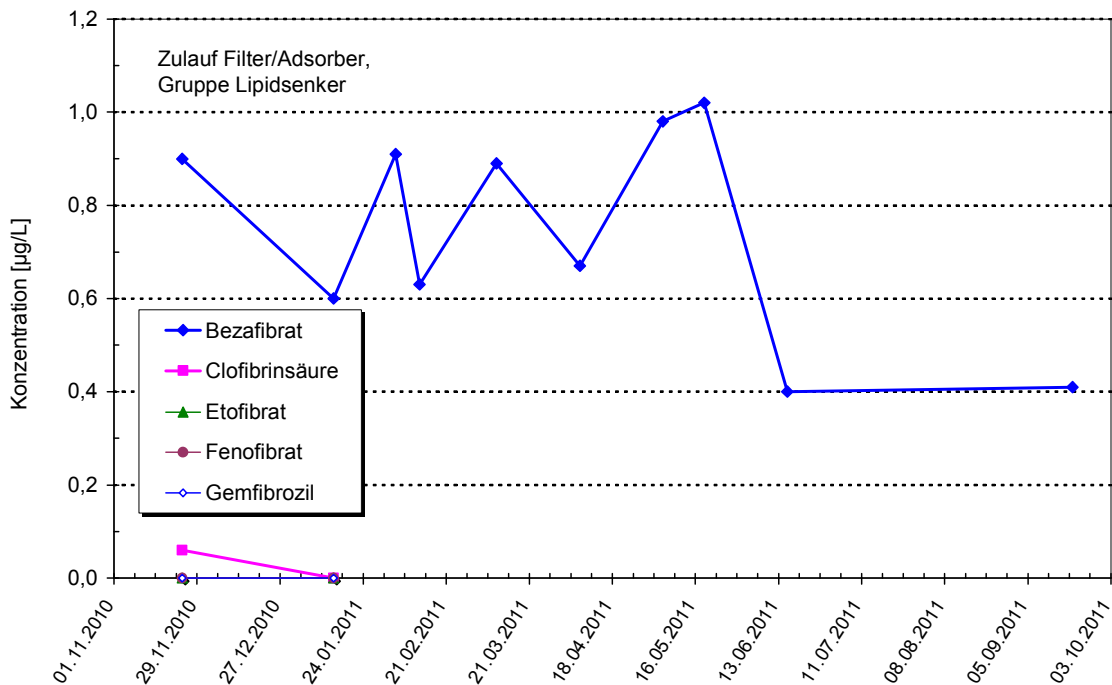
**Abbildung 55** Zeitlicher Verlauf der Messwerte für die Stoffgruppe Tetracycline im Zulauf der Filter/Adsorber im Versuchszeitraum



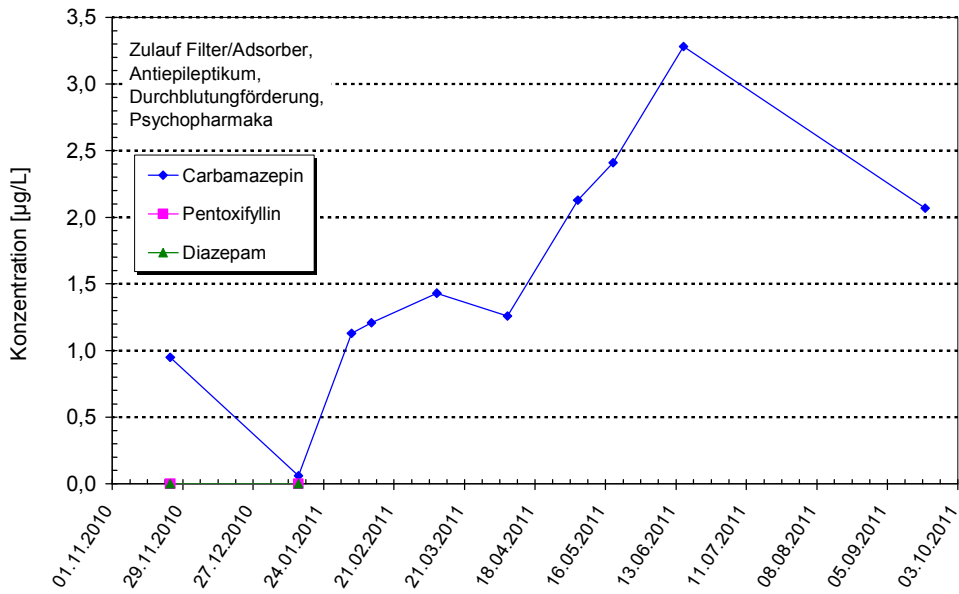
**Abbildung 56** Zeitlicher Verlauf der Messwerte für die Stoffgruppe Betablocker im Zulauf der Filter/Adsorber im Versuchszeitraum



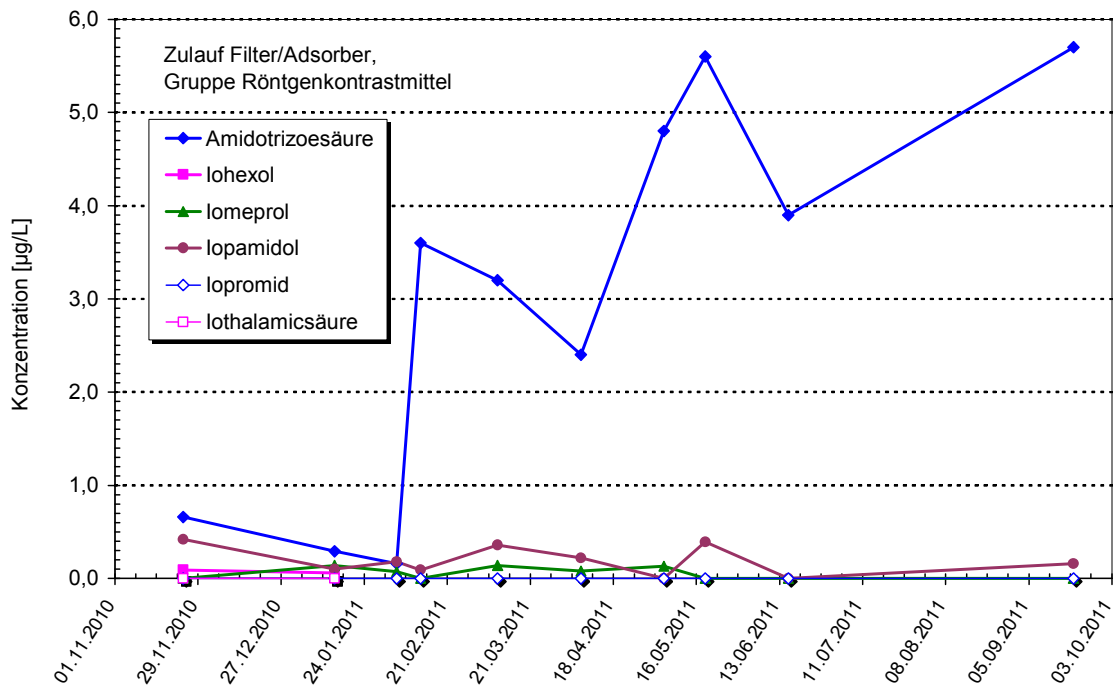
**Abbildung 57** Zeitlicher Verlauf der Messwerte für die Stoffgruppe Analgetika und Antiphlogistika im Zulauf der Filter/Adsorber im Versuchszeitraum



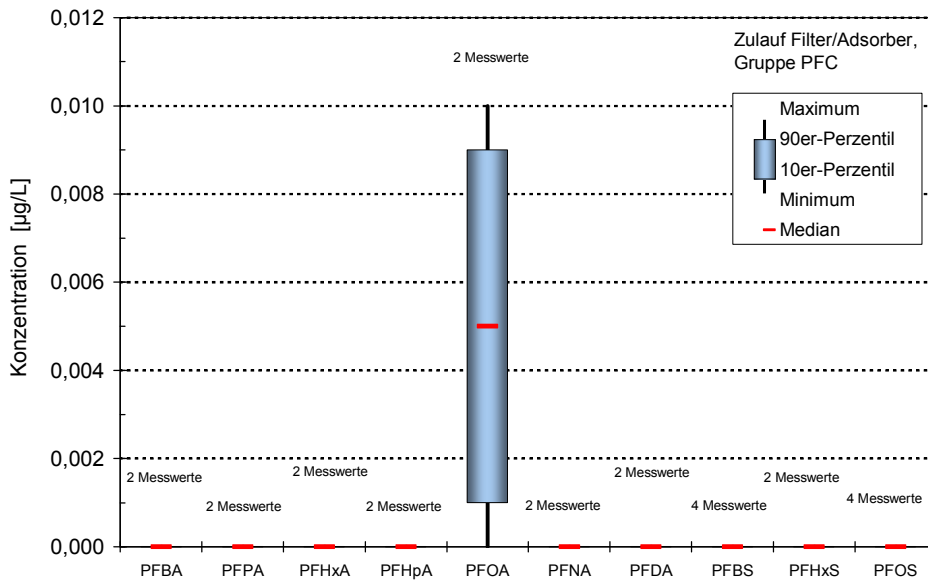
**Abbildung 58** Zeitlicher Verlauf der Messwerte für die Stoffgruppe Lipidsenker im Zulauf der Filter/Adsorber im Versuchszeitraum



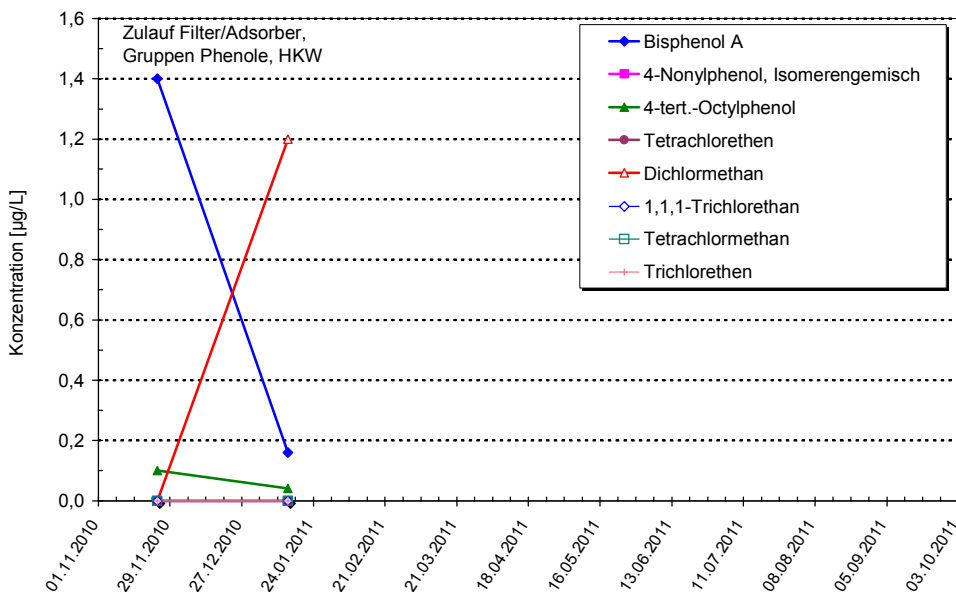
**Abbildung 59** Zeitlicher Verlauf der Messwerte für Carbamazepin (Antiepileptikum), Pentoxifyllin (durchblutungsfördernd) und Diazepam (Psychopharmaka) im Zulauf der Filter/Adsorber im Versuchszeitraum



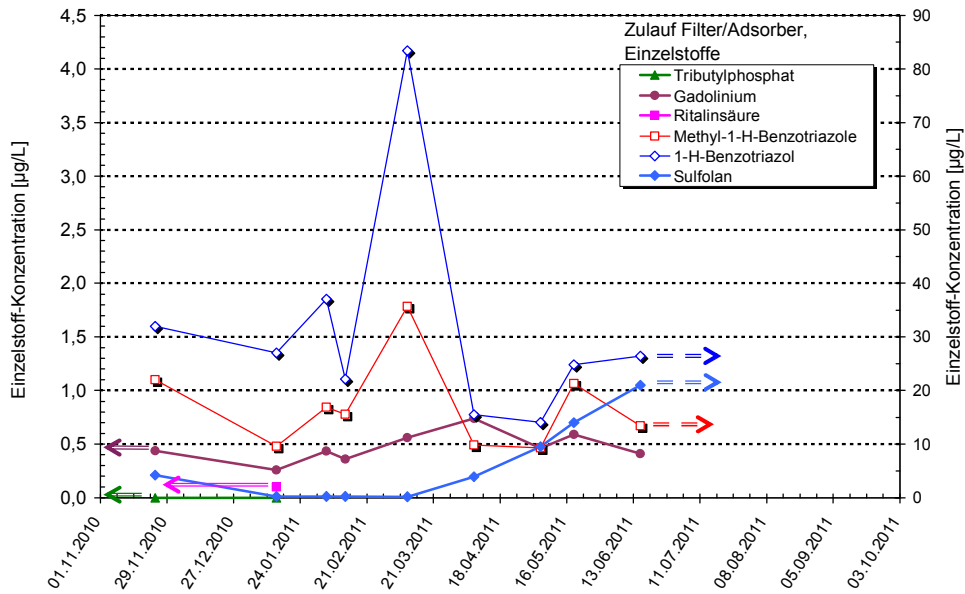
**Abbildung 60** Zeitlicher Verlauf der Messwerte für die Stoffgruppe Röntgenkontrastmittel im Zulauf der Filter/Adsorber im Versuchszeitraum



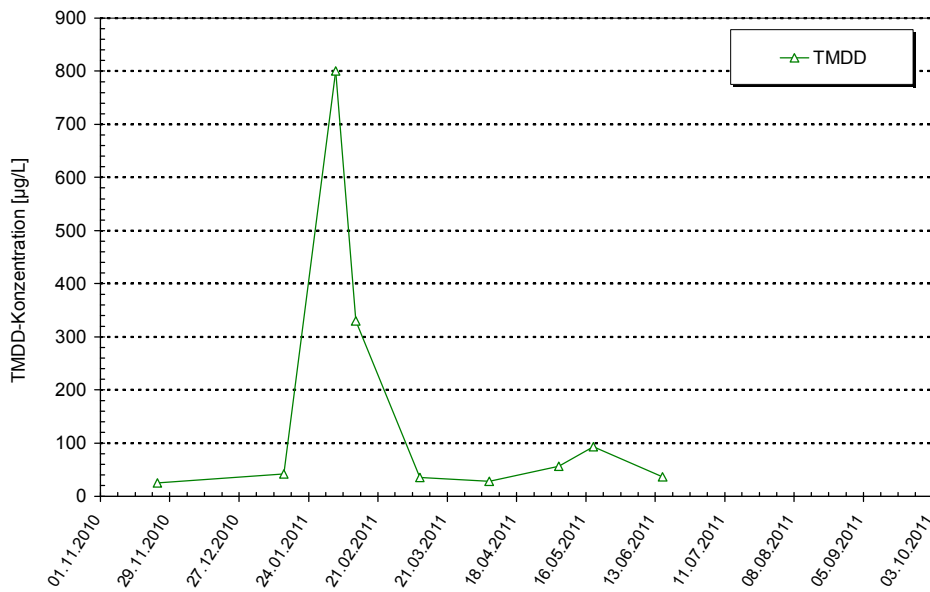
**Abbildung 61** Zeitlicher Verlauf der Messwerte für die Stoffgruppe PFC im Zulauf der Filter/Adsorber im Versuchszeitraum



**Abbildung 62** Zeitlicher Verlauf der Messwerte für die Stoffgruppen Phenole und HKW im Zulauf der Filter/Adsorber im Versuchszeitraum 28.01.2011 bis 14.01.2011



**Abbildung 63** Zeitlicher Verlauf der Messwerte für verschiedene Einzelstoffe im Zulauf der Filter/Adsorber im Versuchszeitraum 28.01.2011 bis 16.06.2011



**Abbildung 64** Zeitlicher Verlauf der Messwerte für den Stoffe im Zulauf der Filter/Adsorber im Versuchszeitraum 28.01.2011 bis 16.06.2011



## A.4 Nachweisgrenzen für die Spurenstoffanalytik

Tabelle 4: Nachweisgrenzen der Spurenstoffanalytik

Parameter(gruppe)	großer Parameterumfang	Einheit	Nachweisgrenze
Komplexbildner EDTA + NTA + DTPA	EDTA	[µg/L]	0,2
	NTA	[µg/L]	0,2
	DTPA	[µg/L]	0,5
med. Gruppe Antibiotika	<b>Makrolide und Sulfonamide</b>		
	Chloramphenicol	[µg/L]	0,07
	Clarithromycin	[µg/L]	0,05
	Dehydrato-erythromycin	[µg/L]	0,06
	Erythromycin	[µg/L]	0,06
	Roxithromycin	[µg/L]	0,02
	Sulfadiazin	[µg/L]	0,1
	Sulfadimidin	[µg/L]	0,02
	Sulfamethoxazol	[µg/L]	0,1
	Trimethoprim	[µg/L]	0,03
	<b>Tetracycline</b>		
	Chlortetracyclin	[µg/L]	0,1
	Doxycyclin	[µg/L]	0,1
Oxytetracyclin	[µg/L]	0,1	
Tetracyclin	[µg/L]	0,1	
med. Gruppe Betablocker	Atenolol	[µg/L]	0,05
	Betaxolol	[µg/L]	0,05
	Bisoprolol	[µg/L]	0,05
	Metoprolol	[µg/L]	0,05
	Pindolol	[µg/L]	0,05
	Propranolol	[µg/L]	0,05
	Sotalol	[µg/L]	0,05
med. Gruppe Humanpharmaka	<b>Analgetika / Antiphlogistika</b>		
	Acetylsalicylsäure	[µg/L]	0,02
	Diclofenac	[µg/L]	0,02
	Fenoprofen	[µg/L]	0,02
	Ibuprofen	[µg/L]	0,02
	Indometacin	[µg/L]	
	Ketoprofen	[µg/L]	0,02
	Naproxen	[µg/L]	0,04
	Phenacetin	[µg/L]	0,04
	Phenazon	[µg/L]	0,04
	<b>Lipidsenker</b>		
	Bezafibrat	[µg/L]	0,04
	Clofibrinsäure	[µg/L]	0,02
	Etofibrat	[µg/L]	0,02
	Fenofibrat	[µg/L]	0,04
	Gemfibrozil	[µg/L]	0,02
	<b>Antiepileptika</b>		
	Carbamazepin	[µg/L]	0,04
	<b>Durchblutungsfördernde Mittel</b>		
	Pentoxifyllin	[µg/L]	0,04
<b>Psychofarmaka</b>			
Diazepam	[µg/L]	0,02	
med. Gruppe Röntgenkontrastmittel	Amidotrizoesäure	[µg/L]	0,05
	Iohexol	[µg/L]	
	Iomeprol	[µg/L]	0,05
	Iopamidol	[µg/L]	0,05
	Iopromid	[µg/L]	0,05
	Iothalamicsäure	[µg/L]	0,05
	<b>PFC</b>		
Perfluorbutanoat (PFBA)	[µg/L]	0,02	
Perfluorpentanoat (PFPA)	[µg/L]	0,02	
Perfluorhexanoat (PFHxA)	[µg/L]	0,02	
Perfluorheptanoat (PFHpA)	[µg/L]	0,02	
Perfluoroctanoat (PFOA)	[µg/L]	0,01	
Perfluornonanoat (PFNA)	[µg/L]	0,02	
Perfluordecanoat (PFDA)	[µg/L]	0,02	
Perfluorbutylsulfonat (PFBS)	[µg/L]	0,02	
Perfluorhexylsulfonat (PFHxS)	[µg/L]	0,02	
Perfluoroctylsulfonat (PFOS)	[µg/L]	0,01	
<b>Phenole</b>	Bisphenol A	[µg/L]	
	4-Nonylphenol,	[µg/L]	0,02
	4-tert.-Octylphenol	[µg/L]	0,02
<b>HKW, FCKW</b>	Tetrachlorethen	[µg/L]	0,1
	1,1,1-Trichlorethan	[µg/L]	0,1
	Dichlormethan	[µg/L]	0,1
	Tetrachlormethan	[µg/L]	0,1
	Trichlorethen	[µg/L]	0,1
	HKW-Summe	[µg/L]	0,1
	Sulfolan (Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid)	Sulfolan	[µg/L]
TMDD (2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol) - Tensid	TMDD	[µg/L]	
Tributylphosphat	Tributylphosphat	[µg/L]	0,1
Gadolinium	Gadolinium	[µg/L]	
<b>Benzotriazol</b>	Methyl-1-H-Benzotriazole	[µg/L]	0,002
	1-H-Benzotriazol	[µg/L]	0,002
Ritalinsäure	Ritalinsäure	[µg/L]	

## A.5 Tabellarische Berechnung der Betriebskosten

Pos.	Kurztext	2,5 m/h				
		1 Filter 5/7-Betrieb	2 Filter 5/7-Betrieb	3 Filter 5/7-Betrieb	4 Filter 5/7-Betrieb	5 Filter 5/7-Betrieb
		€/a	€/a	€/a	€/a	€/a
<b>1</b>	<b>Personalkosten (inkl. Labor)</b>					
	Menge	0,19 1/a	0,21 1/a	0,22 1/a	0,23 1/a	0,25 1/a
	spez. Preis	40.000 1/a	40.000 1/a	40.000 1/a	40.000 1/a	40.000 1/a
		<b>7.676,19</b>	<b>8.209,52</b>	<b>8.742,86</b>	<b>9.276,19</b>	<b>9.809,52</b>
	Gesamtsumme 1 Personalkosten:	<b>7.676,19</b>	<b>8.209,52</b>	<b>8.742,86</b>	<b>9.276,19</b>	<b>9.809,52</b>
<b>2</b>	<b>Energiekosten</b>					
<b>2.1</b>	<b>Filtration</b>					
	Druckverlust	230 mbar	230 mbar	230 mbar	230 mbar	230 mbar
	Menge	5.711 kWh/a	11.422 kWh/a	17.133 kWh/a	22.844 kWh/a	28.554 kWh/a
	spez. Preis	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh
		<b>913,74</b>	<b>1.827,48</b>	<b>2.741,22</b>	<b>3.654,97</b>	<b>4.568,71</b>
<b>2.2</b>	<b>Spülung</b>					
	Druckverlust	180 mbar	180 mbar	180 mbar	180 mbar	180 mbar
	Energie/Spülg.	1,4 kWh/Spülg.	1,4 kWh/Spülg.	1,4 kWh/Spülg.	1,4 kWh/Spülg.	1,4 kWh/Spülg.
	Anzahl Spülg.	65 1/a	130 1/a	196 1/a	261 1/a	326 1/a
	spez. Preis	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh
		<b>10,43</b>	<b>20,86</b>	<b>31,29</b>	<b>41,71</b>	<b>52,14</b>
	Gesamtsumme 2 Energiekosten:	<b>924,17</b>	<b>1.848,34</b>	<b>2.772,51</b>	<b>3.696,68</b>	<b>4.620,85</b>
<b>3</b>	<b>Chemikalienkosten</b>					
<b>3.1</b>	<b>GAK</b>					
	Menge	21 t/a	42 t/a	63 t/a	83 t/a	104 t/a
	spez. Preis	1.250 €/t	1.250 €/t	1.250 €/t	1.250 €/t	1.250 €/t
		<b>26.071,43</b>	<b>52.142,86</b>	<b>78.214,29</b>	<b>104.285,71</b>	<b>130.357,14</b>
	Gesamtsumme 3 Chemikalienkosten:	<b>26.071,43</b>	<b>52.142,86</b>	<b>78.214,29</b>	<b>104.285,71</b>	<b>130.357,14</b>
<b>1</b>	<b>Gesamt Personalkosten</b>	<b>7.676,19</b>	<b>8.209,52</b>	<b>8.742,86</b>	<b>9.276,19</b>	<b>9.809,52</b>
<b>2</b>	<b>Gesamt Energiekosten</b>	<b>924,17</b>	<b>1.848,34</b>	<b>2.772,51</b>	<b>3.696,68</b>	<b>4.620,85</b>
<b>3</b>	<b>Gesamt Chemikalienkosten</b>	<b>26.071,43</b>	<b>52.142,86</b>	<b>78.214,29</b>	<b>104.285,71</b>	<b>130.357,14</b>
	<b>Summe Betriebskosten netto</b>	<b>34.671,79</b>	<b>62.200,72</b>	<b>89.729,65</b>	<b>117.258,59</b>	<b>144.787,52</b>
	+ 19 % MwSt.	<b>6.587,64</b>	<b>11.818,14</b>	<b>17.048,63</b>	<b>22.279,13</b>	<b>27.509,63</b>
	<b>Summe Betriebskosten brutto</b>	<b>41.259,43</b>	<b>74.018,86</b>	<b>106.778,29</b>	<b>139.537,72</b>	<b>172.297,15</b>
	<b>spez. Betriebskosten [€/m³]</b>	<b>0,055</b>	<b>0,050</b>	<b>0,048</b>	<b>0,047</b>	<b>0,046</b>

Pos.	Kurztext	5 m/h				
		1 Filter 5/7-Betrieb €/a	2 Filter 5/7-Betrieb €/a	3 Filter 5/7-Betrieb €/a	4 Filter 5/7-Betrieb €/a	5 Filter 5/7-Betrieb €/a
1	<b>Personalkosten (inkl. Labor)</b>					
	Menge	0,21 1/a	0,23 1/a	0,26 1/a	0,28 1/a	0,29 1/a
	spez. Preis	40.000 1/a	40.000 1/a	40.000 1/a	40.000 1/a	40.000 1/a
		<b>8.209,52</b>	<b>9.276,19</b>	<b>10.242,79</b>	<b>11.105,75</b>	<b>11.461,04</b>
	<b>Gesamtsumme 1 Personalkosten:</b>	<b>8.209,52</b>	<b>9.276,19</b>	<b>10.242,79</b>	<b>11.105,75</b>	<b>11.461,04</b>
2	<b>Energiekosten</b>					
2.1	<b>Filtration</b>					
	Druckverlust	230 mbar	230 mbar	230 mbar	230 mbar	230 mbar
	Menge	11.422 kWh/a	22.844 kWh/a	33.194 kWh/a	42.434 kWh/a	46.239 kWh/a
	spez. Preis	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh
		<b>1.827,48</b>	<b>3.654,97</b>	<b>5.311,00</b>	<b>6.789,49</b>	<b>7.398,19</b>
2.2	<b>Spülung</b>					
	Druckverlust	180 mbar	180 mbar	180 mbar	180 mbar	180 mbar
	Energie/Spülg.	1,4 kWh/Spülg.	1,4 kWh/Spülg.	1,4 kWh/Spülg.	1,4 kWh/Spülg.	1,4 kWh/Spülg.
	Anzahl Spülg.	130 1/a	261 1/a	379 1/a	484 1/a	528 1/a
	spez. Preis	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh
		<b>20,86</b>	<b>41,71</b>	<b>60,61</b>	<b>77,49</b>	<b>84,44</b>
	<b>Gesamtsumme 2 Energiekosten:</b>	<b>1.848,34</b>	<b>3.696,68</b>	<b>5.371,62</b>	<b>6.866,98</b>	<b>7.482,63</b>
3	<b>Chemikalienkosten</b>					
3.1	<b>GAK</b>					
	Menge	42 1/a	83 1/a	121 1/a	155 1/a	169 1/a
	spez. Preis	1.250 €/t	1.250 €/t	1.250 €/t	1.250 €/t	1.250 €/t
		<b>52.142,86</b>	<b>104.285,71</b>	<b>151.536,70</b>	<b>193.721,94</b>	<b>211.089,80</b>
	<b>Gesamtsumme 3 Chemikalienkosten:</b>	<b>52.142,86</b>	<b>104.285,71</b>	<b>151.536,70</b>	<b>193.721,94</b>	<b>211.089,80</b>
1	<b>Gesamt Personalkosten</b>	<b>8.209,52</b>	<b>9.276,19</b>	<b>10.242,79</b>	<b>11.105,75</b>	<b>11.461,04</b>
2	<b>Gesamt Energiekosten</b>	<b>1.848,34</b>	<b>3.696,68</b>	<b>5.371,62</b>	<b>6.866,98</b>	<b>7.482,63</b>
3	<b>Gesamt Chemikalienkosten</b>	<b>52.142,86</b>	<b>104.285,71</b>	<b>151.536,70</b>	<b>193.721,94</b>	<b>211.089,80</b>
	<b>Summe Betriebskosten netto</b>	<b>62.200,72</b>	<b>117.258,59</b>	<b>167.151,10</b>	<b>211.694,67</b>	<b>230.033,47</b>
	+ 19 % MwSt.	<b>11.818,14</b>	<b>22.279,13</b>	<b>31.758,71</b>	<b>40.221,99</b>	<b>43.706,36</b>
	<b>Summe Betriebskosten brutto</b>	<b>74.018,86</b>	<b>139.537,72</b>	<b>198.909,81</b>	<b>251.916,66</b>	<b>273.739,83</b>
	<b>spez. Betriebskosten [€/m³]</b>	<b>0,050</b>	<b>0,047</b>	<b>0,046</b>	<b>0,046</b>	<b>0,045</b>

Pos.	Kurztext	8 m/h				
		1 Filter 5/7-Betrieb €/a	2 Filter 5/7-Betrieb €/a	3 Filter 5/7-Betrieb €/a	4 Filter 5/7-Betrieb €/a	5 Filter 5/7-Betrieb €/a
1	<b>Personalkosten (inkl. Labor)</b>					
	Menge	0,22 1/a	0,26 1/a	0,28 1/a	0,29 1/a	0,30 1/a
	spez. Preis	40.000 1/a	40.000 1/a	40.000 1/a	40.000 1/a	40.000 1/a
		<b>8.849,52</b>	<b>10.517,91</b>	<b>11.398,91</b>	<b>11.633,19</b>	<b>11.806,22</b>
	<b>Gesamtsumme 1 Personalkosten:</b>	<b>8.849,52</b>	<b>10.517,91</b>	<b>11.398,91</b>	<b>11.633,19</b>	<b>11.806,22</b>
2	<b>Energiekosten</b>					
2.1	<b>Filtration</b>					
	Druckverlust	230 mbar	230 mbar	230 mbar	230 mbar	230 mbar
	Menge	18.275 kWh/a	36.140 kWh/a	45.573 kWh/a	48.082 kWh/a	49.936 kWh/a
	spez. Preis	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh
		<b>2.923,97</b>	<b>5.782,37</b>	<b>7.291,75</b>	<b>7.693,13</b>	<b>7.989,58</b>
2.2	<b>Spülung</b>					
	Druckverlust	180 mbar	180 mbar	180 mbar	180 mbar	180 mbar
	Energie/Spülg.	1,4 kWh/Spülg.	1,4 kWh/Spülg.	1,4 kWh/Spülg.	1,4 kWh/Spülg.	1,4 kWh/Spülg.
	Anzahl Spülg.	209 1/a	412 1/a	520 1/a	549 1/a	570 1/a
	spez. Preis	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh
		<b>33,37</b>	<b>65,99</b>	<b>83,22</b>	<b>87,80</b>	<b>91,19</b>
	<b>Gesamtsumme 2 Energiekosten:</b>	<b>2.957,34</b>	<b>5.848,36</b>	<b>7.374,97</b>	<b>7.780,94</b>	<b>8.080,76</b>
3	<b>Chemikalienkosten</b>					
3.1	<b>GAK</b>					
	Menge	67 t/a	132 t/a	166 t/a	176 t/a	182 t/a
	spez. Preis	1.250 €/t	1.250 €/t	1.250 €/t	1.250 €/t	1.250 €/t
		<b>83.428,57</b>	<b>164.986,01</b>	<b>208.052,75</b>	<b>219.505,19</b>	<b>227.963,52</b>
	<b>Gesamtsumme 3 Chemikalienkosten:</b>	<b>83.428,57</b>	<b>164.986,01</b>	<b>208.052,75</b>	<b>219.505,19</b>	<b>227.963,52</b>
1	<b>Gesamt Personalkosten</b>	<b>8.849,52</b>	<b>10.517,91</b>	<b>11.398,91</b>	<b>11.633,19</b>	<b>11.806,22</b>
2	<b>Gesamt Energiekosten</b>	<b>2.957,34</b>	<b>5.848,36</b>	<b>7.374,97</b>	<b>7.780,94</b>	<b>8.080,76</b>
3	<b>Gesamt Chemikalienkosten</b>	<b>83.428,57</b>	<b>164.986,01</b>	<b>208.052,75</b>	<b>219.505,19</b>	<b>227.963,52</b>
	<b>Summe Betriebskosten netto</b>	<b>95.235,44</b>	<b>181.352,28</b>	<b>226.826,64</b>	<b>238.919,32</b>	<b>247.850,51</b>
	+ 19 % MwSt.	18.094,73	34.456,93	43.097,06	45.394,67	47.091,60
	<b>Summe Betriebskosten brutto</b>	<b>113.330,17</b>	<b>215.809,22</b>	<b>269.923,70</b>	<b>284.313,99</b>	<b>294.942,11</b>
	<b>spez. Betriebskosten [€/m³]</b>	<b>0,048</b>	<b>0,046</b>	<b>0,045</b>	<b>0,045</b>	<b>0,045</b>

Pos.	Kurztext	10 m/h				
		1 Filter 5/7-Betrieb €/a	2 Filter 5/7-Betrieb €/a	3 Filter 5/7-Betrieb €/a	4 Filter 5/7-Betrieb €/a	5 Filter 5/7-Betrieb €/a
1	<b>Personalkosten (inkl. Labor)</b>					
	Menge	0,23 1/a	0,28 1/a	0,29 1/a	0,29 1/a	0,30 1/a
	spez. Preis	40.000 1/a	40.000 1/a	40.000 1/a	40.000 1/a	40.000 1/a
		9.272,86	11.105,75	11.633,19	11.766,51	11.828,71
	<b>Gesamtsumme 1 Personalkosten:</b>	9.272,86	11.105,75	11.633,19	11.766,51	11.828,71
2	<b>Energiekosten</b>					
2.1	<b>Filtration</b>					
	Druckverlust	230 mbar	230 mbar	230 mbar	230 mbar	230 mbar
	Menge	22.808 kWh/a	42.434 kWh/a	48.082 kWh/a	49.510 kWh/a	50.176 kWh/a
	spez. Preis	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh
		3.649,26	6.789,49	7.693,13	7.921,55	8.028,12
2.2	<b>Spülung</b>					
	Druckverlust	180 mbar	180 mbar	180 mbar	180 mbar	180 mbar
	Energie/Spülg.	1,4 kWh/Spülg.	1,4 kWh/Spülg.	1,4 kWh/Spülg.	1,4 kWh/Spülg.	1,4 kWh/Spülg.
	Anzahl Spülg.	260 1/a	494 1/a	549 1/a	565 1/a	573 1/a
	spez. Preis	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh	0,16 €/kWh
		41,65	77,49	87,80	90,41	91,63
	<b>Gesamtsumme 2 Energiekosten:</b>	3.690,90	6.866,98	7.780,94	8.011,96	8.119,74
3	<b>Chemikalienkosten</b>					
3.1	<b>GAK</b>					
	Menge	83 t/a	155 t/a	176 t/a	181 t/a	183 t/a
	spez. Preis	1.250 €/t	1.250 €/t	1.250 €/t	1.250 €/t	1.250 €/t
		104.122,77	193.721,94	219.505,19	226.022,46	229.063,08
	<b>Gesamtsumme 3 Chemikalienkosten:</b>	104.122,77	193.721,94	219.505,19	226.022,46	229.063,08
1	<b>Gesamt Personalkosten</b>	9.272,86	11.105,75	11.633,19	11.766,51	11.828,71
2	<b>Gesamt Energiekosten</b>	3.690,90	6.866,98	7.780,94	8.011,96	8.119,74
3	<b>Gesamt Chemikalienkosten</b>	104.122,77	193.721,94	219.505,19	226.022,46	229.063,08
	<b>Summe Betriebskosten netto</b>	117.086,53	211.694,67	238.919,32	245.800,94	249.011,54
	+ 19 % MwSt.	22.246,44	40.221,99	45.394,67	46.702,18	47.312,19
	<b>Summe Betriebskosten brutto</b>	139.332,97	251.916,66	284.313,99	292.503,11	296.323,73
	<b>spez. Betriebskosten [€/m³]</b>	0,047	0,046	0,045	0,045	0,045