

Universität Stuttgart

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft

Entwicklung einer Untersuchungskonzeption zur Überprüfung der Spurenstoffelimination aus Abwässern mit Ozon und Aktivkohle

– Abschlussbericht Modulphase 2 –

gefördert durch das Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft

M. Sc. Katrin Merkler
B. Sc. Eva Katharina Derra
M. Sc. Maria Thiel
M. Sc. Vera Kohlgrüber

Juli 2025

Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg

Eine Kooperation von

DWA Landesverband Baden-Württemberg • Hochschule Biberach • Universität Stuttgart

Abschlussbericht

zum Forschungsvorhaben

„Entwicklung einer Untersuchungskonzeption zur Überprüfung der Spurenstoffelimination aus Abwässern mit Ozon und Aktivkohle“

Modulphase 2

UM-Vorhabensnummer: 448/2018

Gefördert vom



AutorInnen:

KomS BW: Katrin Merkler, Eva Katharina Derra, Maria Thiel, Vera Kohlgrüber

Stuttgart, im Juli 2025

Zitierung:

Merkler, K., Derra, E.K., Thiel, M., Kohlgrüber, V. (2025): Entwicklung einer Untersuchungskonzeption zur Überprüfung der Spurenstoffelimination aus Abwässern mit Ozon und Aktivkohle. Abschlussbericht Modulphase 2.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	3
Abbildungsverzeichnis.....	5
Tabellenverzeichnis.....	7
1 Einleitung.....	8
2 Stand der Forschung und des Wissens.....	10
2.1 Ozonung zur Spurenstoffelimination	10
2.1.1 Grundlagen der Ozonbehandlung von Abwasser	10
2.1.2 Aufbau von großtechnischen Ozonanlagen	11
2.1.3 Skalierung von Ozonanlagen und deren Eliminationsleistung	12
2.2 Aktivkohlefiltration zur Spurenstoffelimination	13
2.3 Kombinationsverfahren: biologisch aktivierte Aktivkohlefiltration (BAK)	14
2.3.1 Aufbau großtechnischer BAK-Anlagen.....	14
2.3.2 Stand der großtechnischen Umsetzung in Deutschland	15
3 Versuchskonzept und Zielsetzung.....	18
4 Material und Methoden.....	19
4.1 Kläranlagen	19
4.1.1 Lehr- und Forschungsklärwerk Büsnau.....	19
4.1.2 Verbandskläranlage Donaueschingen	19
4.2 Ozonlaboranlage zur Starkwasserproduktion.....	19
4.2.1 Ozonlaborversuche zur Spurenstoffelimination und Bromat-Bildung	20
4.2.2 Ozonzehrungsversuche	21
4.3 Halbtechnische Pilotanlage: Kombiverfahren Ozon GAK.....	21
4.3.1 Halbtechnische Ozonanlage	22
4.3.2 Granulierter Aktivkohlefilter	22
4.4 Probenahmestrategie	23
4.4.1 Vergleichsmessungen Halbtechnik und Labor	23
4.4.2 Stufenversuch	24
4.5 Analytik.....	25
5 Ergebnisse der Versuchsbetriebs	26
5.1 Betriebsrelevante Erfahrungen und Herausforderungen	26
5.1.1 Halbtechnische Ozonanlage	26
5.1.2 Granulierter Aktivkohlefilter	28
5.1.3 Learnings and Takeaway Messages.....	28
5.2 Betrieb der halbtechnischen Ozonanlage.....	29
5.2.1 Ozondosierung.....	29
5.2.2 SAK ₂₅₄ -Messung	33
5.2.3 Trübungsmessung	35
5.3 Spurenstoffelimination.....	37

5.3.1	Abwasserzusammensetzung im Zulauf zur Ozonanlage	37
5.3.2	Vergleich der Spurenstoffelimination zwischen Halbtechnischer Ozonanlage und Ozonlaboranlage.....	44
5.3.3	Spurenstoffelimination im GAK-Filter	47
5.3.4	Spurenstoffelimination im BAK-Verfahren.....	48
5.5	Stufenversuch	49
5.6	Bromatbildung	51
5.6.1	Halbtechnische Untersuchungen	51
5.6.2	Laborozonversuche.....	52
5.6.3	Stufenversuch	53
5.7	Ozonzehrung.....	54
6	Untersuchungen Kläranlage Donaueschingen.....	56
6.1	Spurenstoffelimination	56
6.1.1	Spurenstoffkonzentrationen	56
6.1.2	Spurenstoffelimination.....	57
6.2	Bromatbildung	59
6.3	Ozonzehrung.....	59
7	Fazit und Ausblick.....	62
8	Literaturverzeichnis.....	64

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Verfahrensschema Ozonung.....	11
Abbildung 2:	Verfahrensschema GAK-Filtration.....	13
Abbildung 3:	Verfahrensschema Kombination aus Ozonung und Aktivkohleverfahren	14
Abbildung 4:	Versuchskonzept	18
Abbildung 5:	Verfahrensschema der Ozonlaboranlage.....	20
Abbildung 6:	Verfahrensschema der halbtechnischen Pilotanlage (Kombi-Verfahren Ozon GAK)	21
Abbildung 7:	Versuchsplan Probenahmen LFKW von Juli bis November 2023	23
Abbildung 8:	Notwendige Regelbereiche des Ozongenerators in Abhängigkeit des DOC des zu behandelnden Abwassers, der gewünschten spezifischen Ozondosis und der zu behandelnden Wassermenge.	27
Abbildung 9:	Abweichung zwischen SOLL und IST Ozondosis im Rahmen des Stufenversuches	30
Abbildung 10:	Eintragseffizienz der halbtechnischen Ozonanlage	31
Abbildung 11:	Ozonkonzentration in Produkt- (a) und Off-Gas (b) in Abhängigkeit der IST Ozondosis	32
Abbildung 12:	SAK ₂₅₄ -Rückgang und SOLL Ozondosis über den gesamten Versuchszeitraum	32
Abbildung 13:	Korrelation zwischen den photometrisch im Labor und online durch SAK ₂₅₄ -Sonden gemessenen SAK ₂₅₄ -Werten (a) und den daraus resultierenden Δ SAK ₂₅₄ -Werten (b)	33
Abbildung 14:	Überblick über die SAK ₂₅₄ -Sondenwerte (Stundenwerte)	34
Abbildung 15:	Regelung der Ozondosis nach Δ SAK ₂₅₄ (10-Minutenwerte).....	35
Abbildung 16:	Korrelation zwischen den im Labor und den Online mittels Sonden gemessenen Trübungswerten im Zulauf der Ozonanlage und im Ablauf des GAK-Filters	36
Abbildung 17:	Übersicht über die Trübungsmesswerte im Labor über den gesamten Versuchszeitraum (März 2023 bis November 2023)	37
Abbildung 18:	Spurenstoffkonzentration sehr gut eliminierbarer Substanzen im Zulauf zur Ozonanlage	43
Abbildung 19:	Spurenstoffkonzentration gut eliminierbarer Substanzen im Zulauf zur Ozonanlage (1)	43
Abbildung 20:	Spurenstoffkonzentration gut eliminierbarer Substanzen im Zulauf zur Ozonanlage (2)	44
Abbildung 21:	Spurenstoffkonzentration Röntgenkontrastmittel im Zulauf zur Ozonanlage	44
Abbildung 22:	Vergleich der Elimination sehr gut (a) und gut (b) eliminierbarer Substanzen sowie Röntgenkontrastmitteln (c) durch die halbtechnische Ozonanlage (●) und Ozonlaboranlage (▲)	46
Abbildung 23:	Elimination der Einzelsubstanzen über die einzelnen Verfahrensstufen der Gesamten Kläranlage inkl. Pilotanlage	48
Abbildung 24:	Vergleich der Elimination sehr gut (a) und gut (b) eliminierbarer Substanzen sowie Röntgenkontrastmitteln (c) durch die halbtechnische Ozonanlage (●) und Ozonlaboranlage (▲).	50
Abbildung 25:	Bromidkonzentration im Zulauf zur halbtechnischen Ozonanlage	51

Abbildung 26:	Bromatbildung im Labormaßstab	52
Abbildung 27:	Bromatbildung im Stufenversuch.....	53
Abbildung 28:	Ozonzehrungskurven des Ablaufs der Nachklärung des LFKW bei verschiedenen spezifischen Ozondosen unter Trocken- (TW) und Regenwetterbedingungen (RW)	54
Abbildung 29:	Logarithmische Darstellung der Ozonzehrungskurven des Ablaufs der Nachklärung des LFKW verschiedenen spezifischen Ozondosen unter Trocken- (TW) und Regenwetterbedingungen (RW).....	55
Abbildung 30:	Spurenstoffkonzentrationen im Ablauf der Nachklärung der KA Donaueschingen.....	56
Abbildung 31:	Spurenstoffelimination durch Laborozonung des Ablaufs der Nachklärung der KA Donaueschingen.....	58
Abbildung 32:	Bromidkonzentration und Bromatbildung im Abwasser der KA Donaueschingen.....	59
Abbildung 33:	Ozonzehrungskurven des Abwassers der KA Donaueschingen bei verschiedenen spezifischen Ozondosen unter Trocken- (PN 3) und Regenwetterbedingungen (PN 2)	60
Abbildung 34:	Logarithmische Darstellung der Ozonzehrungskurven	60

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Großtechnisch betriebene BAK-Anlagen zur Spurenstoffelimination auf Kläranlagen in Deutschland.....	17
Tabelle 2:	Probenahmestrategie Stufenversuch	24
Tabelle 3:	Analysierte Standardparameter	25
Tabelle 4:	Analysierte Spurenstoffe	25
Tabelle 5:	Online Messwerte und Labordaten bei einer SOLL Ozondosierung von 2 mg O ₃ /L.....	38
Tabelle 6:	Online Messwerte und Labordaten bei einer SOLL Ozondosierung von 3 mg O ₃ /L.....	39
Tabelle 7:	Online Messwerte und Labordaten bei einer SOLL Ozondosierung von 4 mg O ₃ /L.....	40
Tabelle 8:	Online Messwerte und Labordaten bei einer SOLL Ozondosierung von 5 mg O ₃ /L.....	41
Tabelle 9:	Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf und Ablauf des GAK-Filters	47
Tabelle 10:	Probenahmen und Untersuchungsprogramm mit dem Ablauf der Nachklärung der KA Donaueschingen	56

1 Einleitung

Die Emission von Spurenstoffen in die aquatische Umwelt gewinnt in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung. Spurenstoffe sind chemische Verbindungen, die in sehr geringen Konzentrationen – im Bereich von Nanogramm bis Mikrogramm pro Liter – in Gewässern nachgewiesen werden können. Trotz ihrer niedrigen Konzentrationen können sie erhebliche Auswirkungen auf die aquatische Umwelt und die menschliche Gesundheit haben (Bourgin et al. 2018b; Luo et al. 2014; Bunzel et al. 2013; Wunderlin et al. 2018). Die Haupteintragsquelle in aquatische Systeme sind primär Abwässer von Kläranlagen, wodurch die Entfernung dieser Schadstoffe aus den kommunalen Abwässern zu einer wesentlichen Aufgabe wird. Herkömmliche Abwasserreinigungsverfahren, bestehend aus mechanischer, biologischer und chemischer Reinigung, sind nicht ausreichend, um anthropogene Spurenstoffe wie Arzneimittelrückstände, Kosmetika, Pflanzenschutzmittel und Industriechemikalien effektiv zu entfernen. Laut DWA-Merkblatt 285-2 (2021) werden in der biologischen Reinigungsstufe nur etwa 20–25 % der Spurenstoffe entfernt. Sie gelangen über Haushaltsabwässer, Landwirtschaft und Industrie in die Gewässer und können dort ökologische Schäden verursachen. Insbesondere die Bildung von Antibiotikaresistenzen und die Belastung von Trinkwasserquellen sind als Folgen zu nennen (Serwecińska 2020). Zunehmende Wasserknappheit stellt zudem eine weitere globale Herausforderung dar (Seckler et al. 1999). In diesem Kontext gewinnt die Wiederverwendung von Wasser, insbesondere durch die Aufbereitung von Abwasser, zunehmend an Bedeutung.

Auch die europäische Politik reagiert nun auf diese Problematik: Mit der Verabschiedung der neuen EU-Kommunalabwasserrichtlinie (KARL) im Jahr 2024 besteht eine verpflichtende Einführung der Spurenstoffelimination auf Kläranlagen > 150.000 EW bis 2045. Für kleinere Anlagen erfolgt die Entscheidung auf Basis einer Risikoabschätzung. Die Finanzierung soll über eine erweiterte Herstellerverantwortung erfolgen, bei der nach dem Verursacherprinzip die Hersteller von Arzneimitteln und kosmetischen Produkten für die Kosten der Spurenstoffelimination aufkommen (The European Parliament and the Council of the European Union 11/2024). Außerdem wurde 2023 eine EU-Verordnung über Mindestanforderungen an die Wiederverwendung von Wasser verabschiedet und legt harmonisierte Qualitätsstandards für die sichere Wiederverwendung von behandeltem Abwasser in der landwirtschaftlichen Bewässerung fest (The European Parliament and the Council of the European Union 2020).

In Baden-Württemberg haben bereits 33 Kläranlagen eine weitergehende Reinigungsstufe implementiert, und 28 weitere befinden sich in Planung oder im Bau (Stand Juni 2025). Diese Anlagen setzen hauptsächlich auf adsorptive Verfahren mit Aktivkohle in granulierter oder Pulverform, die sich in der Praxis zur Spurenstoffelimination bereits großtechnisch bewährt haben. Eine weitere vielversprechende Methode ist die Ozonung, bei der Ozon als starkes Oxidationsmittel eingesetzt wird, um Spurenstoffe zu oxidieren. Vorteile der Ozonung sind u.a. der Verzicht auf Aktivkohle aus fossilen Rohstoffen, die Möglichkeit der flexiblen,

bedarfsgerechten Dosierung des Ozons sowie die Teildesinfektion des Abwassers. Allerdings können bei der Ozonung auch problematische Nebenprodukte entstehen, sogenannte Oxidationsnebenprodukte, die eine nachfolgende biologische Nachbehandlung oder Aktivkohleadsorption notwendig machen (Bourgin et al. 2018a). Auch aus den eigentlichen Zielsubstanzen, den Spurenstoffen, entstehen Transformationsprodukte, die in einer biologisch aktiven Nachbehandlung teilweise abbaubar sind. Die Kombination von Ozonung und Aktivkohleadsorption erweist sich dabei als besonders effektiv. In dieser Kombination werden zunächst oxidierbare Spurenstoffe durch Ozon behandelt und anschließend die verbleibenden Substanzen, Oxidationsnebenprodukte und Transformationsprodukte adsorptiv zurückgehalten. Diese Kombination ermöglicht eine hohe Spurenstoffeliminationsrate und eine Teildesinfektion bei gleichzeitig stabiler Leistung, auch bei schwankender Zusammensetzung der Abwasserinhaltsstoffe.

Das Forschungsvorhaben „Entwicklung einer Untersuchungskonzeption zur Überprüfung der Spurenstoffelimination aus Abwässern mit Ozon und Aktivkohle“ hat zum Ziel, das vielversprechende Kombinationsverfahren aus Ozon und granulierter Aktivkohle in unterschiedlichen Skalierungen zu untersuchen. Dabei wurde im Modul I des Projektes ein labortechnisches Verfahren entwickelt, um Voruntersuchungen zur Eignung des Abwassers zur Ozonung durchführen, sowie Aussagen zur notwendigen Ozondosis und Spurenstoffelimination treffen zu können. Anschließend wurde im Modul II im halbtechnischen Maßstab eine Pilotanlage konzipiert und betrieben um eine Aussage über die Skalierbarkeit und Validierung der Laborversuche treffen zu können. Dieser Bericht enthält die Versuchsergebnisse, welche im Rahmen des Modul II generiert wurden.

2 Stand der Forschung und des Wissens

2.1 Ozonung zur Spurenstoffelimination

2.1.1 Grundlagen der Ozonbehandlung von Abwasser

Bei der Ozonung wird dem Abwasser gasförmiges Ozon (O_3) als Oxidationsmittel zugeführt, was einen gezielten Angriff auf die Molekülstrukturen bestimmter organischer Substanzen und Spurenstoffe zur Folge hat (Hoigné und Bader 1976). Durch die Ozonung erfolgt somit eine Umwandlung der Spurenstoffe in sogenannte Transformationsprodukte (TP). (Austermann-Haun et al. 2017). Hierbei wird zwischen direkter und indirekter Reaktion unterschieden. In einer direkten Reaktion reagiert das Ozon selektiv mit den Wasserinhaltsstoffen und oxidiert diese. Dabei können auch Hydroxyl-Radikale ($OH\cdot$) entstehen, welche in einer indirekten Reaktion unspezifisch und schnell mit Abwasserinhaltsstoffen wie auch mit den Spurenstoffen reagieren. Dadurch werden sowohl organische, als auch anorganische Inhaltsstoffe oxidiert, was wiederum teils labile und toxische Reaktionsprodukte wie beispielsweise Bromat, Aldehyden und organische Säuren zur Folge hat. (Jekel 2016; Austermann-Haun et al. 2017) Eine Ozonstufe bedarf somit stets einer zusätzlichen biologischen Nachbehandlung (Wunderlin et al. 2018) z.B. in Form eines Sand- oder GAK-Filters (Böhler et al. 2017b). Bromat ist unter aeroben Bedingungen nicht abbaubar und kann somit nicht in einer nachgeschalteten biologischen Reinigungsstufe abgebaut werden. Deshalb bedarf es einer Verringerung der Bildung von Bromat und einer gleichzeitigen Überwachung der Vorläufersubstanz Bromid, wenn Quellen im Einzugsgebiet vorhanden sind (Miehe et al. 2017). Die Bromatbildung kann dabei durch unterschiedliche Faktoren nachhaltig beeinflusst werden, wie beispielsweise durch den Bromidgehalt, aber auch die Ozondosis, den pH-Wert und die Reaktionszeit. Der Bromidgehalt im vorliegenden Abwasser beeinflusst die Bildung des Bromats maßgebend aufgrund einer proportionalen Abhängigkeit (Jarvis et al. 2007; Miehe et al. 2017). Zudem kann durch die Reduzierung der Ozondosis die Bromatbildung eingeschränkt werden. Falls die spezifische Ozondosis weniger als $0,4 \text{ mg } O_3/\text{mg DOC}$ beträgt, wird eine primäre Reaktion von Ozon mit organischen Inhaltsstoffen vermutet und keine signifikante Oxidation von Bromid zu Bromat (Siddiqui et al. 1995; Schachtler 2019). Ein begleitender positiver Effekt der Ozonung ist die Minimierung von Ammonium, Nitrit, Kohlenstoff (DOC) im Abwasser, aber auch die Entfärbung und Desinfektion des Abwassers. Allerdings führt der Abbau dieser Abwasserinhaltsstoffe auch dazu, dass sie in Konkurrenz zur Spurenstoffelimination stehen. Aufgrund dessen wird versucht die Konzentrationen des DOC und Nitrit im Zulauf der Ozonung möglichst gering zu halten, um wiederum einen geringen Ozonbedarf zu generieren (Austermann-Haun et al. 2017). Einige Vor- und Nachteile der Ozonung wurden bereits in den vorhergehenden Abschnitten genannt, dazu gehören beispielsweise die Hygienisierung beziehungsweise Desinfektion des Abwassers als positiver Nebeneffekt. Weitere Vorteile sind eine gute Integrität in den laufenden Klärprozess und keine erhöhte Schlammproduktion und folglich ein geringer Einfluss auf die Klärschlammverwertung. Erfahrungsberichte von Kläranlagen mit bereits eingebauter Ozonung, aber auch die Nutzung in der Trinkwasseraufbereitung, bieten einen Anreiz einer technischen Umsetzung für

Kläranlagenbetreiber. Im Gegensatz hierzu stehen hohe Betriebskosten, aufgrund des vergleichsweise hohen Energieverbrauchs, sowie Personalkosten und der Einsatz von Sauerstoff zur Herstellung des Ozons. Nicht geeignet ist das Verfahren für Kläranlagen mit einer hohen DOC-Konzentration im Abwasser. Eine benötigte biologische Nachbehandlung und auch eine mäßig funktionierende biologische Verfahrensstufe könnten ebenfalls zum Ausschluss des Verfahrens führen. Allerdings ist als besonders kritische Auswirkung die Entstehung von ökotoxischen Stoffen und Transformationsprodukten wie Bromid zu nennen und dessen Minimierung anzustreben (Austermann-Haun et al. 2017).

2.1.2 Aufbau von großtechnischen Ozonanlagen

Abbildung 1 stellt die Anordnung einer Ozonanlage zur Abwasserbehandlung im Klärprozess dar.

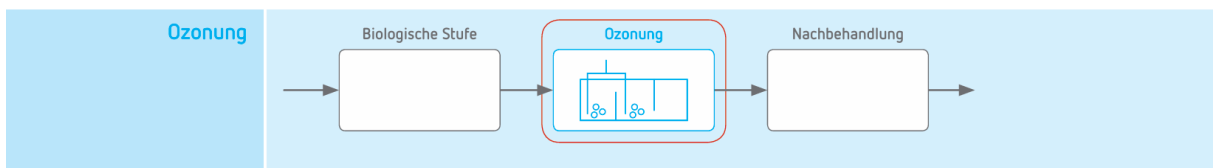


Abbildung 1: Verfahrensschema Ozonung

Für die Ozonbehandlung von Abwasser werden in der Regel ein Ozongenerator, ein Kontaktreaktor, eine Abluftbehandlungseinheit für die ozonhaltige Abluft und eine Nachbehandlung für das ozonisierte Abwasser benötigt. Die Erzeugung des verfahrensrelevanten Ozons erfolgt in einem Generator, in welchem mithilfe von elektrischer Entladung aus Sauerstoff (O_2) Ozon (O_3) erzeugt wird. Für diesen Prozessschritt kann sowohl technischer Sauerstoff, als auch Sauerstoff aus der Umgebungsluft eingesetzt werden (Miehe et al. 2017). Das ozonhaltige Gas wird danach über Diffusoren oder Injektoren (Biebersdorf et al. 2014) in das Abwasser im Ozonreaktor (Kontaktreaktor) eingeführt, wo es mit den Inhaltsstoffen des Wassers reagiert. Bei der Planung des Reaktordesigns muss eine ausreichende Kontaktzeit im Reaktor sichergestellt werden. Dies kann beispielsweise durch Rohrreaktoren oder auch Reaktorkaskaden mit der Nutzung von mehreren Kesseln und einer Unterteilung mit Hilfe von Leitwänden (Rödel et al. 2019) umgesetzt werden. Eine Aufenthaltszeit des Abwassers zwischen 15 und 30 Minuten hat sich in verschiedenen Versuchsdurchführungen als geeignet erwiesen (Miehe et al. 2017). Aufgrund seiner toxischen Eigenschaften muss darauf geachtet werden, dass der Ablauf aus dem Ozonreaktor ozonfrei ist. Das verbleibende Restozon in der Abluft muss über einen Restozonvernichter (z.B. katalytisch) geleitet werden. Um unerwünschte Nebenprodukte, zu entfernen, wird nach der Ozonung eine biologisch aktive Stufe, wie etwa ein Sandfilter, nachgeschaltet (Wunderlin et al. 2018; Kreuzinger et al. 2015). Die Eliminationsleistung variiert stark in Abhängigkeit der zugegebenen Ozondosis, der Eigenschaften der Spurenstoffe, der zu behandelnden Abwassermenge sowie der Zusammensetzung und Charakteristika des zu behandelnden Abwassers, wie pH-Wert, Temperatur und DOC-Belastung. Die eingetragene Ozondosis sollte erfahrungsgemäß bei einer Vollozonung zwischen 0,4 und 0,8 mg_{O_3}/mg_{DOC} (Wunderlin et al. 2018) betragen. Eine Liste zum Stand der großtechnischen Umsetzung von Ozonanlagen ist diesem Bericht angehängt.

2.1.3 Skalierung von Ozonanlagen und deren Eliminationsleistung

Zur Untersuchung der Umsetzbarkeit von Ozonanlagen in der Spurenstoffelimination können unterschiedliche Versuchsmaßstäbe betrachtet und ausgewertet werden. Pilotanlagen dienen zur Durchführung von Versuchsreihen, um auftretende Problemstellungen einer neu entwickelten Technik bzw. eines Verfahrens zu untersuchen (Wolski 2010). Da sowohl verfahrenstechnische, als auch chemisch komplexe und auch mikrobiologische Problemstellungen untersucht werden können, wird zwischen Labormaßstab und Halbertechnikmaßstab unterschieden. Die erzielten Ergebnisse können als Grundlage für die spätere Umsetzung in einem großtechnischen Maßstab dienen (Braha und Groza 2006). Die Definition der unterschiedlichen Maßstäbe für Versuchsanlagen der Ozonung sind nicht einheitlich und erschweren deshalb die Vergleichbarkeit von Versuchsergebnissen, um gezielte Aussagen zur Dimensionierung Eliminationsleistung von Ozonanlagen treffen zu können. Als mögliche Orientierung können die folgenden Definitionen nach (Miehe et al. 2017) und (LANUV 2020) sein. Demnach umfassen Pilotanlagen im Labormaßstab ein Volumen im einstelligen Literbereich und werden als Batch-, Semi-Batch-Reaktor oder im kontinuierlichen Quench Flow System betrieben. Versuchsanlagen im zweistelligen Literbereich beziehungsweise geringere Mengen als den maximalen Trockenwetterabfluss behandeln, werden als halbtechnische Anlagen bezeichnet. Im Gegensatz dazu stehen großtechnische Anlagen die in jedem Fall den maximalen Trockenwetterabfluss oder einen Teilstrom des Abflusses der zugehörigen Kläranlage behandeln und einer Genehmigung nach §57 Abs.2 Landeswassergesetz (LWG) bedürfen. Sowohl die Spurenstoffeliminationsleistung, wie auch die Bromatbildung und Ozonzehrung sind zentrale Aspekte, um die Übertragbarkeit von Versuchsmaßstäben der Ozonung zu untersuchen und konkrete Handlungsempfehlungen geben zu können. Dabei ist die Spurenstoffelimination besonders abhängig von der zugegebenen Ozondosis, sowie der Abwasserzusammensetzung bzw. der Nitrit- und DOC-Konzentration. Sowohl die Charakterisierung und der vorliegenden Abwassermatrix als auch die Betrachtung des Einzugsgebietes und eine Standortuntersuchung sind relevant zur Bewertung der Übertragbarkeit der Versuchsergebnisse. Auch die bauliche Umsetzung kann einen Einfluss auf die Eliminationsleistung nehmen. Für die Reaktorauslegung einer Ozonanlage können Ozonzehrungsversuche im Labormaßstab sinnvoll sein. Die Ozonzehrung ergibt sich aus der Differenz zwischen dem zugeführten Ozon und dem Restozon in der Wasserphase (Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall 2022) und ist ebenfalls stark von äußeren Einflussfaktoren, wie dem pH-Wert, der Temperatur und der Hintergrundmatrix des Abwassers abhängig. Zehrungsversuche im Labormaßstab können somit einen Anhaltspunkt für die Zehrungszeit und somit der notwendigen Reaktorauslegung und benötigten spezifischen Ozondosis zur Behandlung unterschiedlicher Abwässer geben. Grundsätzlich ist zu vermerken, dass die Elimination im Labormaßstab tendenziell überschätzt wird im Vergleich zu halb- oder großtechnischen Versuchsständen. Die genannten Handlungsempfehlungen und Bewertungsgrundlagen können als Orientierung dienen, sollten jedoch inhaltlich weiterentwickelt und mithilfe von Untersuchungen überprüft werden, um eine Übersicht für die Übertragbarkeit der unterschiedlichen Versuchsskalen zu geben (Schmitz 2020). Solche Versuchsergebnisse und die Erkenntnisse daraus dienen als Orientierungshilfe und Basis für Kläranlagenbetreiber und

Ingenieurbüros, sollten jedoch keinesfalls als gesetzte Dimensionierungsgrundlagen für großtechnische Umsetzungen angesehen werden. Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde eine Pilotanlage im halbertechnischen Maßstab betrieben und parallel zum Betrieb das behandelte Abwasser in einer Laborozonanlage behandelt.

2.2 Aktivkohlefiltration zur Spurenstoffelimination

Abbildung 2 stellt die Anordnung einer GAK-Filtrationsstufe zur Spurenstoffelimination aus dem Abwasser im Klärprozess dar.

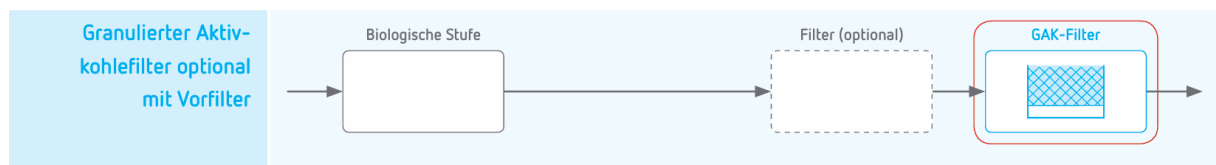


Abbildung 2: Verfahrensschema GAK-Filtration

Ein mögliches adsorptives Verfahren zur Elimination von Spurenstoffen stellt die Aktivkohlefiltration dar. Adsorption bezeichnet die Anlagerung von Stoffmolekülen aus einer fluiden Phase an der Grenzfläche einer festen Phase, welche als Adsorbens bezeichnet wird. Im Verlauf des physikalischen Prozesses stellt sich ein sogenanntes Adsorptionsgleichgewicht ein (DWA-Themenband 2019). Die Spurenstoffmoleküle aus dem Abwasser lagern sich folglich an der Oberfläche der als Adsorbens gewählten Aktivkohle an und können auf diese Weise aus dem Abwasser entfernt werden (Abegglen und Siegrist 2012). Die Adsorptionsrate des Verfahrens ist grundsätzlich von der gewählten Aktivkohle und der Konzentration der Spurenstoffe, sowie deren physikalischen-chemischen Eigenschaften abhängig (Bornemann et al. 2012). Der Adsorptionsprozess wird zumeist als Raumfiltration über granulierte Aktivkohle (GAK) ausgeführt. Granulierte Aktivkohle zeichnet eine ungleichmäßige Kornform und einen Korndurchmesser zwischen 0,5 und 4,0 mm aus. Relevant ist auch die mechanische Belastbarkeit dieser, um eine auftretende Abrasion bei der Filterrückspülung zu verhindern (DIN EN 12915-1:2009-07 2009; DWA-Themenband 2019). Durch die poröse Struktur der Aktivkohle ergibt sich eine hohe spezifische Oberfläche zwischen 500-1.500 m²/g (DWA-M 285-2 2021), was eine breite Eliminationsleistung von Spurenstoffen ermöglicht. Im Gegensatz zum erläuterten Ozonverfahren bedarf es nach einer GAK-Filtration keiner weiteren Nachbehandlung. Um die Menge von organischen Substanzen (DOC) im Filterzulauf möglichst gering zu halten, wird die Verfahrensstufe der Aktivkohlefiltration direkt im Anschluss an die weitergehende biologische Behandlung angegliedert. Auch andere Inhaltsstoffe legen sich an den Filter an und können auf diese Weise Filtermöglichkeiten verblocken. Bei zunehmender Beladung kommt es zum Durchbruch eines oder mehrerer Stoffe, was einen Austausch des Filtermaterials notwendig macht (Abegglen und Siegrist 2012; Kreuzinger et al. 2015). Die Betriebsdauer eines Filters wird in sogenannten Bettvolumina (BV) ausgedrückt, ein Bettvolumen entspricht einem Kubikmeter behandeltem Abwasser pro Kubikmeter granulierter Aktivkohle. Um die Anforderungen an die Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen einzuhalten ist ein Austausch der Aktivkohle im Filter erfahrungsgemäß nach

20.000-30.000 BV notwendig. Für diesen Austausch kann sowohl neue Aktivkohle eingesetzt werden, als auch die bereits verwendete Aktivkohle prozesstechnisch reaktiviert werden (Benstöm et al. 2013). Diese Reaktivierbarkeit ist ein wesentlicher Vorteil der granulierten Aktivkohle gegenüber der pulverförmigen Aktivkohle. Eine Liste zum Stand der großtechnischen Umsetzung von GAK-Filtrationsanlagen ist diesem Bericht angehängt.

2.3 Kombinationsverfahren: biologisch aktivierte Aktivkohlefiltration (BAK)

2.3.1 Aufbau großtechnischer BAK-Anlagen

Abbildung 3 stellt die Anordnung einer BAK-Anlage (bestehend aus Ozonung und Aktivkohleverfahren z.B. GAK-Filter) zur Spurenstoffelimination aus dem Abwasser im Klärprozess dar.

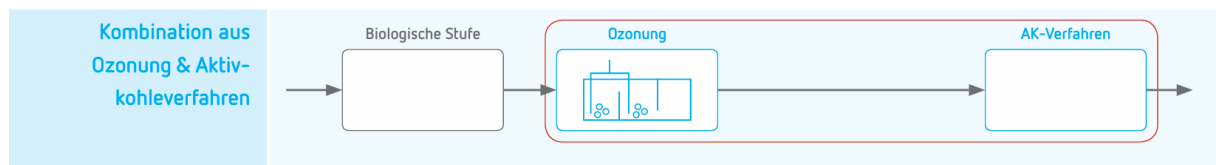


Abbildung 3: Verfahrensschema Kombination aus Ozonung und Aktivkohleverfahren

Ein weniger häufig großtechnisch umgesetztes Verfahren zur Elimination von Spurenstoffen in der kommunalen Abwasserbehandlung ist das Kombinationsverfahren aus einer Ozonung und einem granulierten Aktivkohlefilter. Das sogenannte BAK-Verfahren (biologisch aktivierte Aktivkohle) beruht auf einer vorgeschalteten Ozonung mit anschließender Filtration über granulierten Aktivkohle, welche zusätzlich eine biologische Reinigungsleistung aufweist (Böhler et al. 2017b; Abegglen und Siegrist 2012). Mit zunehmenden behandelten Bettvolumina sinkt die Adsorptionsfähigkeit des Filters. Gleichzeitig baut sich zunehmend ein Biofilm auf und der biologische Abbau von organischen Abwasserinhaltsstoffen nimmt zu. Sowohl die Struktur, als auch die Oberflächenbeschaffenheit der Aktivkohlekörner bieten einen idealen Nährboden für das Wachstum von Mikroorganismen (Rödel et al. 2019). Es kommt zu einem biologischen Spurenstoffabbau, was gebundene Adsorptionsstellen teilweise wieder verfügbar macht. Dieser Prozess wird als Bioregeneration definiert und hat einen positiven Einfluss auf die Standzeit des Filters. Beispielsweise wurde für eine Pilotanlage in Weißenburg in Bayern eine Filterstandzeit von 10 Jahren kalkuliert (Rödel et al. 2019). Bedingt durch diese verbesserte Eliminationsleistung im BAK-Filter, kann im Kombinationsverfahren in der Ozonstufe lediglich eine Teilozonung zur Sicherstellung der notwendigen minimalen Elimination durchgeführt werden. Dadurch verringert sich der spezifische Ozonbedarf, was Energieeinsparungen zur Folge hat. Trotz der geringeren Ozondosis bei der Teilozonung können zwar toxische Oxidationsprodukte entstehen, werden jedoch ebenfalls in der nachgeschalteten Adsorptionsstufe eliminiert.

Im Folgenden werden die Vorteile des BAK-Verfahrens nochmals hervorgehoben:

- Durch die vorgeschaltete Ozonung wird die organische Belastung im Zulauf zum GAK-Filter reduziert, was verlängerte Filterlaufzeiten und somit Betriebskostensparnisse zur Folge hat (Wunderlin et al. 2018; Rödel et al. 2019).
- Die vorgeschaltete Ozonung begünstigt die biologische Aktivität und führt zur Bioregeneration des Filters, was die Eliminationsleistung des GAK-Filters positiv beeinflusst.
- Der geringere Ozonbedarf im Kombinationsverfahren hat eine Reduktion der Betriebskosten und ein verringertes Risiko zur Bildung toxischer Oxidationsprodukte zur Folge (Rödel et al. 2019).
- Die Aktivkohlefiltration dient zur biologischen Nachbehandlung der Ozonung, wodurch mögliche toxische Oxidationsnebenprodukte und Transformationsprodukte adsorbiert werden können.
- Die auf vielen Kläranlagen bereits vorhandenen Sandfilter lassen sich mit geringem Kostenaufwand zu GAK-Filtern umbauen.

Aufgrund der begrenzten Betriebserfahrungen und der damit unsicheren Datenlage ist die großtechnische Umsetzung des BAK-Verfahrens noch nicht weit fortgeschritten. Einzelne großtechnische Anlagen gibt es in Deutschland und der Schweiz, jedoch ist das Verfahren komplex und viele Einflussfaktoren auf die Wirksamkeit des Reinigungsverfahrens sind noch unklar. Dazu zählen Ozonbedarf und Reaktionszeit, aber auch die erreichbaren Bettvolumina bis zum Austausch der Aktivkohle und die Wahl der passenden Aktivkohle. In den meisten Fällen sind diese Parameter abhängig von der Zusammensetzung des Abwassers und der entsprechenden Anlagentechnik der Kläranlage.

2.3.2 Stand der großtechnischen Umsetzung in Deutschland

Nur wenige großtechnische Anlagen in Deutschland wurden bisher geplant und umgesetzt. Die Überlegungen für weitere Umsetzungen stiegen jedoch in den vergangenen Jahren weiter an, da besonders betriebswirtschaftliche Vorteile für die Größenklassen 4 und 5 hierbei relevant sind. In Deutschland wurden bereits in der Kläranlage in Weißenburg in Bayern, in Werther in Nordrhein-Westfalen sowie im Klärwerk Überlinger See in Uhldingen das Kombinationsverfahren aus Ozonung und GAK-Filtration großtechnisch umgesetzt. In der Kläranlage Mörfelden-Walldorf (Hessen) und Schwerte (Nordrhein-Westfalen) kommt ebenfalls ein kombiniertes Verfahren zur Elimination von Spurenstoffen zum Einsatz, allerdings handelt es sich hierbei um die Kombination aus Ozonung und PAK (Pulveraktivkohle). In Baden-Württemberg befindet sich die Anlagentechnik für die Kläranlage in Heidelberg bereits im Bau und die Kläranlage Donaueschingen befindet sich noch im Planungsprozess. Eine Versuchsanlage in Berlin-Schönerlinde der Berliner Wasserbetriebe wird halbertechnisch ausgewertet. Die ARA in Altrhein in der Schweiz wurde bereits 2019 im großtechnischen Maßstab mit dem BAK-Verfahren ausgestattet und ist somit eine der ältesten Referenzanlagen dieses Verfahrens (Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall 2025; Kohlgrüber et al. 2022).

Das Beispiel der Kläranlage Weißenburg in Bayern zeigt die Funktionsfähigkeit des kombinierten Verfahrens anhand einer guten Eliminationsleistung von Benzotriazol. Nach Abschluss der Ozonung konnten bereits 67% des Benzotriazols im Abwasser mit Ozondosen zwischen 0,5-1,4 mg_{O₃}/mg_{DOC} eliminiert werden. Die nachfolgende Sandfiltration zeigt nur eine geringe Verbesserung dieser Leistung und eliminiert weitere 3 % des Stoffes. Stattdessen kann verfahrenstechnisch die nachgeschaltete Aktivkohlefiltration, als adsorptives Verfahren, eine Gesamteliminationsleistung von bis zu 99 % erzielen.

Ein weiteres positives Beispiel ist die Kläranlage Köln Rodenkirchen, in welcher im Rahmen eines Forschungsprojektes die Konzentration von Metoprolol untersucht wurde. Die eingesetzte Ozondosis zwischen 0,21-0,42 mg O₃/mg DOC erzielt im durchgeführten Ozonverfahren allerdings nur 18 % Eliminationsleistung mit einer anschließenden GAK-Filtration lässt sich diese jedoch auf bis zu 88 % steigern, da Metoprolol gut adsorbierbar ist (Kohlgrüber et al. 2022).

Schlussendlich kann festgehalten werden, dass weniger gut oxidierbare Spurenstoffe in der nachfolgenden GAK-Filtration adsorptiv entfernt werden können und Stoffe, welche besser oxidierbar sind bereits mithilfe der vorgeschalteten Ozonung eliminiert werden können. Diese Funktionsweise der kombinierten Spurenstoffelimination zeichnet sich besonders durch die entstehende Breitbandwirkung gegenüber Spurenstoffen aus. Nachfolgend sind bekannte Informationen zu den großtechnisch umgesetzten Kläranlagen mit BAK-Stufe in Deutschland und der Schweiz zusammengefasst. Im Anhang des Berichtes sind weitere großtechnisch betriebene Ozon und GAK Anlagen aufgelistet.

Tabelle 1: Großtechnisch betriebene BAK-Anlagen zur Spurenstoffelimination auf Kläranlagen in Deutschland

	Allgemeine Daten		Ozonung				GAK			
Kläranlage	Inbetriebnahme [-]	EW [-]	Reaktortyp [-]	Reaktorvolumen [m³]	Ozongehalt [mg/l]	Z _{spez} [mgO ₃ /mgDOC]	Bauart [-]	Filtergeschwindigkeit [m/h]	Bettvolumina [-]	Rückspülhäufigkeit [-]
KA Uhldingen	2023	68000	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
KA Weißenburg	2017	35000	Kessel	144	10	0,6-0,8	offener Rechteckfilter	8	19500	alle 30min
KA Altenrhein	2019	120000	Kessel	840	k.A.	0,28	offener Rechteckfilter	k.A.	k.A.	k.A.

(Rödel et al. 2019; Böhler et al. 2017b; Biebersdorf et al. 2014)

3 Versuchskonzept und Zielsetzung

In Abbildung 4 ist das Versuchskonzept des gesamten Forschungsvorhabens „Entwicklung einer Untersuchungskonzeption zur Überprüfung der Spurenstoffelimination aus Abwässern mit Ozon und Aktivkohle“ zusammenfassend dargestellt.

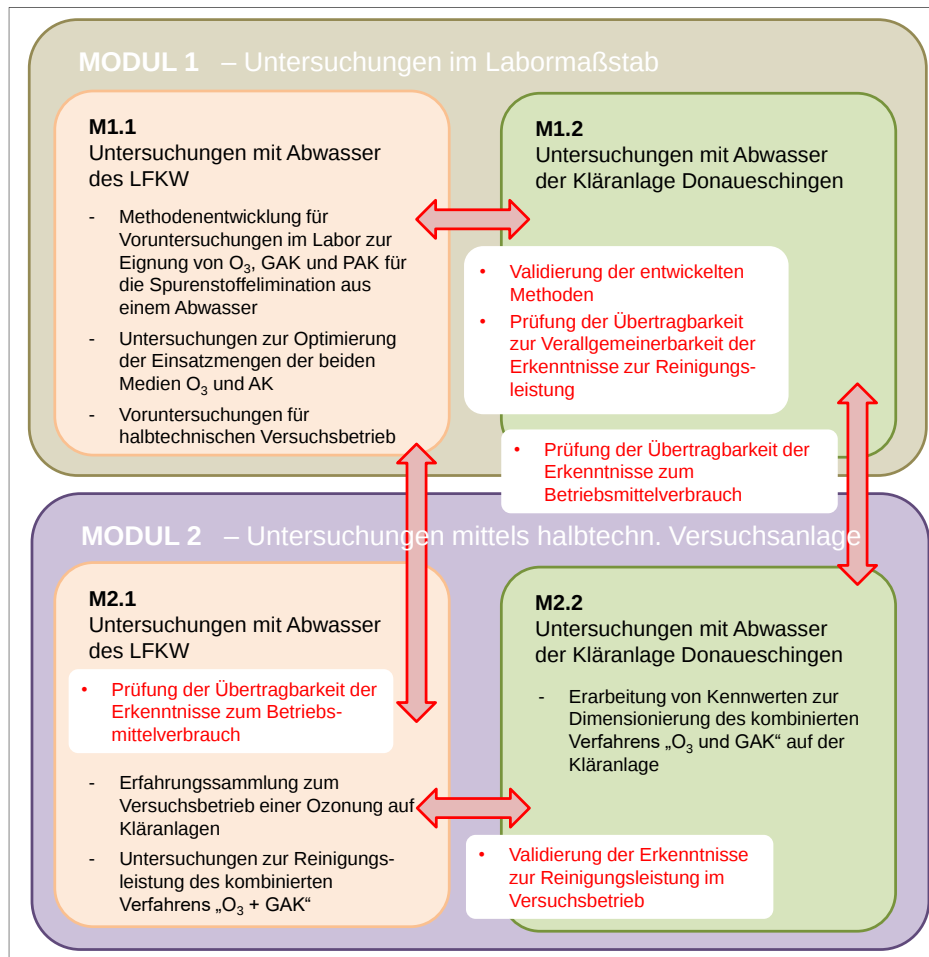


Abbildung 4: Versuchskonzept

Modul 2, mit dem sich dieser Bericht befasst, beinhaltet hauptsächlich den Betrieb der halbtechnischen Pilotanlage auf dem Lehr- und Forschungsklärwerk (LFKW) der Universität Stuttgart in Büsnau, sowie die Untersuchung der Übertragbarkeit der Laborozonversuche aus Modul 1 auf den Halbtechnischen Maßstab. Halbtechnische Versuche auf der Kläranlage Donaueschingen konnten nicht durchgeführt werden. Eine Einschätzung zum Betriebsmittelverbrauch kann aufgrund der begrenzten Untersuchungsdauer ebenfalls nur bedingt getroffen werden. Modul II fokussiert sich daher im Rahmen der gegebenen Möglichkeiten auf den Betrieb der halbtechnischen Ozonpilotanlage und der Übertragbarkeit der Laborozonversuche auf die Halbtechnik, um eine Aussage über die Skalierbarkeit und Validierung der Laborversuche treffen zu können. Die Entwicklung des Laborozonverfahrens wurde im Abschlussbericht zum Modul I des Projektes bereits ausführlich behandelt.

4 Material und Methoden

4.1 Kläranlagen

4.1.1 Lehr- und Forschungsklärwerk Bösau

Im Lehr- und Forschungsklärwerk (LFKW) der Universität Stuttgart wird das Abwasser der Standorte Vaihingen, Pfaffenwald, Lauchau und Bösau behandelt. Die Anlage verfügt über eine hydraulische Kapazität von 30 Litern pro Sekunde und reinigt jährlich rund 800.000 Kubikmeter Abwasser, was einem Einwohnerwert von etwa 10.000 entspricht. Das gereinigte Abwasser wird bei Trockenwetter mit einer Fließrate von 3 bis 5 Litern pro Sekunde in den Bandtälesbach eingeleitet. Die Kläranlage ist als mehrstufiges Reinigungssystem konzipiert. Verschiedene Abwasserströme können dabei in getrennten Kanälen geführt und je nach Bedarf gemeinsam oder separat in den einzelnen Reinigungsstufen behandelt werden. Im Fokus der Behandlung stehen die Entfernung von Stickstoff- und Phosphorverbindungen, partikulären Stoffen sowie organischer, sauerstoffzehrender Substanz. Für die Versuchsdurchführung wurde der Ablauf der Nachklärung verwendet.

4.1.2 Verbandskläranlage Donaueschingen

Die Kläranlage Donaueschingen behandelt das Abwasser aus Donaueschingen, Bräunlingen, Hüfingen, Bad Dürrenheim und Brigachtal. Bei Trockenwetter werden durchschnittlich 170 Liter Abwasser pro Sekunde gereinigt. Die Anlage ist auf eine Kapazität von 92.000 Einwohnerwerten (EW) ausgelegt. Die Probenahmen für die Laborozonversuche mit dem Abwasser der Kläranlage Donaueschingen erfolgte als 24h-Mischprobe aus dem Ablauf des Nachklärbeckens.

4.2 Ozonlaboranlage zur Starkwasserproduktion

Der Versuchsaufbau der Ozonlaboranlage ist an die Veröffentlichung "Testverfahren zur Beurteilung der Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon" von A. Zappatini und C. Götz (ENVILAB AG) im Auftrag der VSA angelehnt. Es handelt sich bei dem Versuchsaufbau um ein Batch-Verfahren, bei dem hochkonzentriertes, ozonhaltiges Starkwasser in die Abwasserprobe injiziert wird. Im Zwischenbericht zum Modul I dieses Projektes vom Oktober 2021 ist die Methodenentwicklung und Versuchsdurchführung zur Ozonierung von Abwasser im Labormaßstab detailliert beschrieben. Für ein umfangreiches Verständnis der folgenden Versuchsbeschreibungen ist der Zwischenbericht zu Modul I heranzuziehen. In Abbildung 5 ist das Verfahrensschema der Ozonlaboranlage zur Produktion des Starkwassers dargestellt.

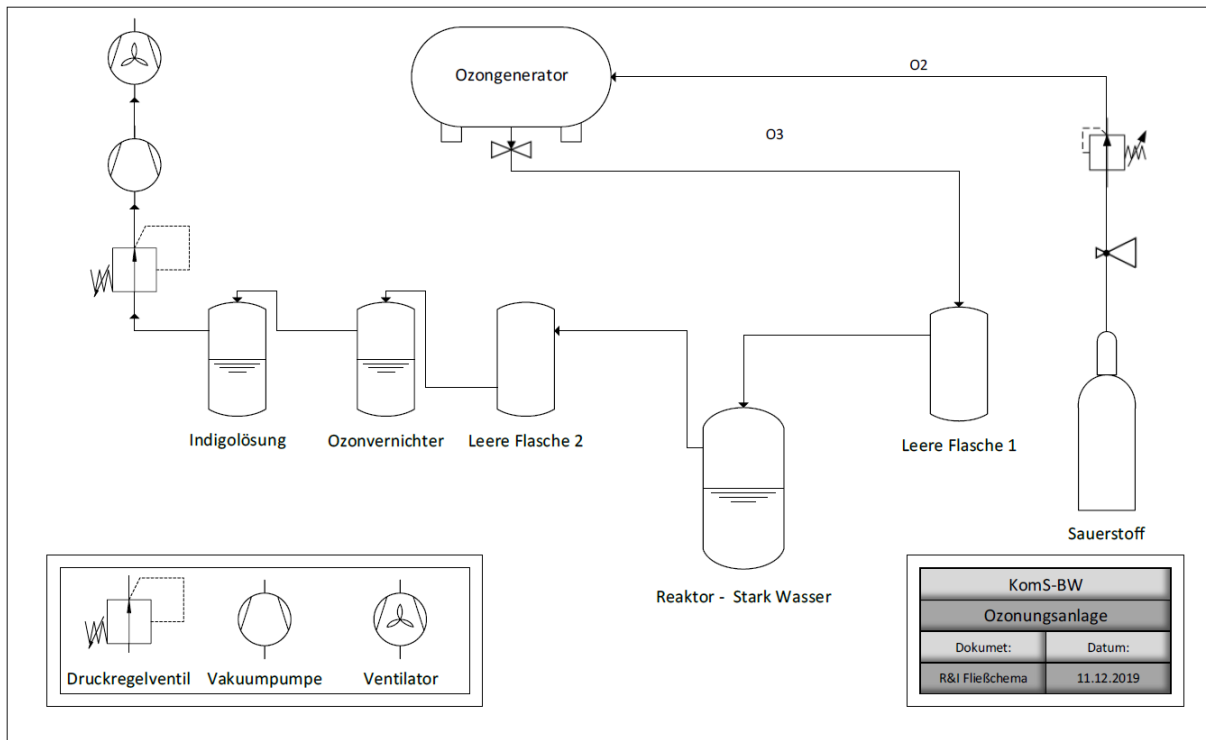


Abbildung 5: Verfahrensschema der Ozonlaboranlage

Der wesentliche Unterschied zu halb- oder großtechnischen Verfahren ist der Ozoneintrag in das Abwasser. Während bei großtechnischen Anlagen das Ozon in der Gasphase über Diffusoren direkt in das Abwasser eingeblasen wird, erfolgt der Eintrag im Labormaßstab über die Injektion der hochkonzentrierten Starkwasserlösung. Dabei wird dem Abwasser punktuell eine sehr hohe Ozonkonzentration (ca. 40 mg/L) zugeführt. Im Rahmen der Untersuchungen wurden Ozonlaborversuche zur Ermittlung der Spurenstoffelimination und Bromat-Bildung, sowie Ozonzehrungsversuche zur Bestimmung der Restozonkonzentration durchgeführt. Die finale Methodenbeschreibung der Ozonlaborversuche ist auch in der „Arbeitsanweisung zur Durchführung von Laborozonversuchen“ im Anhang dieses Berichts zu finden.

4.2.1 Ozonlaborversuche zur Spurenstoffelimination und Bromat-Bildung

Zur Analyse der Spurenstoffeliminationsleistung und Bromat-Bildung im Labormaßstab wurde entsprechend der eingestellten Dosierung an der halbtechnischen Ozonanlage (vgl. Kapitel 4.3) (2, 3, 4, und 5 mg O₃/L) in Abhängigkeit der DOC-Konzentration Starkwasser in die membranfiltrierte 24h-Mischprobe des Ablaufs der Nachklärung bzw. Zulaufs zur halbtechnischen Ozonanlage injiziert und die Probe 10 Minuten lang gerührt. Dies entspricht der berechneten Aufenthaltsdauer des Abwassers in den Blasensäulen der halbtechnischen Ozonanlage. Anschließend wurde die Probenflasche geöffnet unter einem Laborabzug gelagert, sodass das Restozon ausgasen kann. Es wurde keine chemische Restozonvernichtung (Quenching) durchgeführt, damit eine Aussage über die Nitritzeehrung getroffen werden kann. Da das Gesamtvolumen im Reaktionsgefäß stets konstant gehalten werden muss, ist bei der Auswertung der Spurenstoffelimination die Verdünnung der Probe durch die Starkwasserprobe zu berücksichtigen (vgl. Zwischenbericht Modul I). Eine detaillierte Versuchsanleitung inkl. Berechnungsformeln ist diesem Bericht angehängt.

4.2.2 Ozonzehrungsversuche

Zur Bestimmung der Ozonzehrung wird die Restozonkonzentration in einer mit Ozon versetzten Abwasserprobe nach definierten Zeitintervallen bestimmt. Hierzu muss für jedes Abwasser und jede Ozondosis eine separate Indigovorlage hergestellt werden. Ein Mol Ozon reagiert mit einem Mol Indigo, was die Entfärbung des Indigos zur Folge hat. Diese kann photometrisch bestimmt werden und somit die Ozonkonzentration berechnet werden. Für die Bestimmung der Ozonzehrung werden jeweils 4 ml der spezifischen Indigolösung in ein Vial pipettiert. Die Anzahl der Vials richtet sich dabei nach der gewählten spezifischen Ozondosis bzw. den gewählten Zeitintervallen. Vor der Durchführung des Ozonzehrungsversuchs wird das Abwasser auf 10 °C temperiert. Die benötigte Starkwassermenge wird über eine Kanüle in die Abwasserprobe injiziert und in definierten Zeitintervallen 1 ml Probe mit einem Dispenser aus der Flasche entnommen und in die vorbereiteten Vials dosiert. Die Zeitintervalle sind abhängig von der spezifischen Ozondosis. Anschließend wird die Extinktion der mit ozonhaltigem Abwasser versetzten Indigolösung in den Vials im Photometer gemessen und die Restozonkonzentration berechnet. Aus den Restozonkonzentrationen lassen sich die Ozonzehrungskurven ableiten. Aus den Flächen unter den Ozonzehrungskurven kann die Ozonexposition bestimmt werden, womit die Eignung des Abwassers für eine Ozonung beurteilt werden kann (vgl. Zappatini et al. 2021). Eine detaillierte Versuchsanleitung inkl. Berechnungsformeln ist diesem Bericht angehängt.

4.3 Halbtechnische Pilotanlage: Kombiverfahren Ozon GAK

Die Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab erfolgten unter Einsatz einer Ozonanlage der Firma WEDECO (Xylem Water Solutions Herford GmbH) in Kombination mit einem nachgeschalteten granulierten Aktivkohlefilter, welcher von der Werkstatt des LFKW gefertigt wurde. In Abbildung 6 ist das Verfahrensschema der Ozon GAK Kombi-Anlage dargestellt.

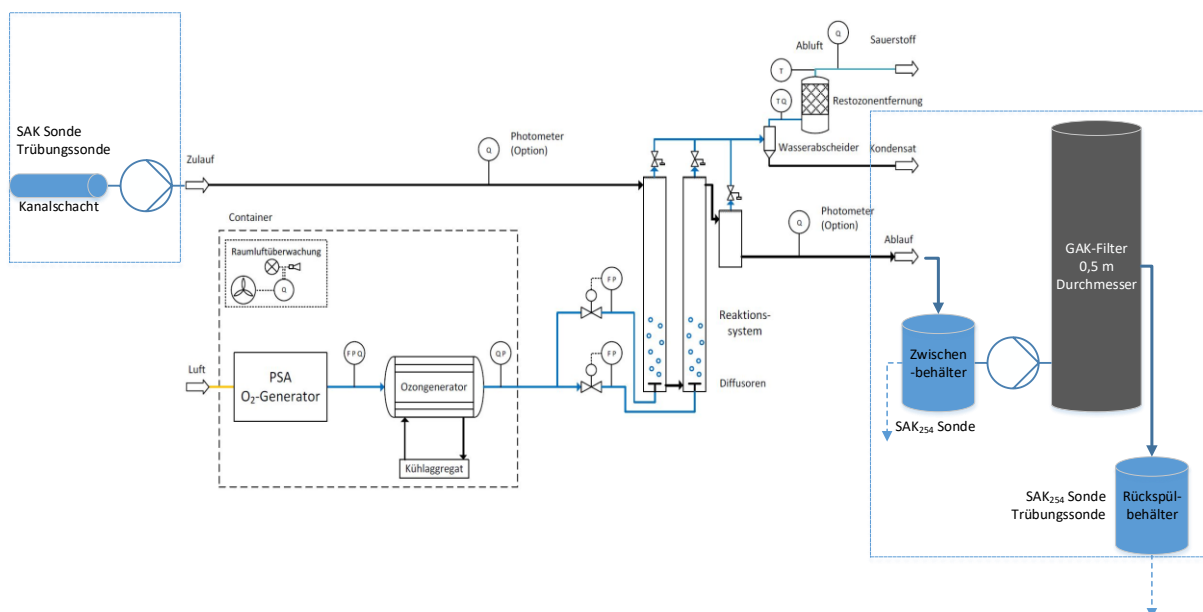


Abbildung 6: Verfahrensschema der halbtechnischen Pilotanlage (Kombi-Verfahren Ozon GAK)

4.3.1 Halbtechnische Ozonanlage

Die Ozonanlage besteht aus einem transportablen Container mit an der Außenwand angebrachten Gasblasensäulen, welche als Reaktor dienen. Der Ozongenerator im inneren des Containers wird durch einen Sauerstoffgenerator mit Sauerstoff aus der Umgebungsluft versorgt. Unmittelbar nach dem Ozongenerator wird die Ozonkonzentration im erzeugten Produktgas durch ein Ozonmessgerät gemessen. Hierzu wird ein Teil des Gasstroms (200 mL/min) über das Messgerät geleitet und steht somit der Ozonierung des Abwassers nicht zur Verfügung. Dies muss bei der Evaluation der tatsächlich applizierten Ozondosis gegenüber der eingestellten Ozondosis berücksichtigt werden. Entsprechend der tatsächlich gemessenen Ozonkonzentration im Produktgas, wird die Ozondosis berechnet und angepasst. Das Ozon kann theoretisch über zwei variabel einstellbare Diffusoren in zwei Gasblasensäulen mit einer Nennweite von 0,2 m und einer Höhe von 4 m eingetragen werden. Im Rahmen des Projektes wurde nur der Diffusor in der ersten Blasensäule beschickt. Die Ozonanlage wurde mit dem Ablauf der Nachklärung des LFKW Büsnau direkt aus dem Kanalschacht beschickt. Der Wassernennvolumenstrom kann zwischen ca. 0,5 bis max. 2 m³/h variiert werden, wurde jedoch im Rahmen des Projektes ausschließlich mit einem Durchfluss von 1,5 m³/h betrieben. Dies resultiert in einer Aufenthaltszeit des Abwassers in den Säulen von 10 Minuten. Das überschüssige Off-Gas (Abluft), Ozon welches sich nicht im Abwasser löst oder wieder ausgast, wird über Be- und Entlüfter am Kopfende der Blasensäulen über einen Trockner zum Off-Gas-Messgerät abgeleitet. Zusätzlich wurde ein Entgasungsreaktor nachgerüstet (siehe Kapitel 5.1.1), dessen Abluftvolumenstrom ebenfalls zum Off-Gas-Messgerät abgeleitet wurde. Dies war notwendig, um das Off-Gas-Messgerät mit einem ausreichenden Gasvolumenstrom beschicken zu können. Abschließend wird das Off-Gas einem katalytischen Restozonvernichter mit Kondensatabtrennung zugeführt und die ozonbereinigte Abluft über eine Leitung nach außen transportiert. Im Container befinden sich zur Raumluftüberwachung Sonden für die Messung von Sauerstoff und Ozon in der Umgebungsluft. Sobald einer dieser Parameter einen kritischen Wert über- oder unterschreitet, wird ein Alarm ausgelöst und die Anlage schaltet sich automatisch ab. Im Zulauf und Ablauf der Ozonanlage sind SAK₂₅₄-Sonden installiert, um online und kostengünstig die Abwasserqualität und den Betriebsprozess überwachen zu können. Im Zulauf ist zusätzlich eine Trübungssonde installiert.

4.3.2 Granulierter Aktivkohlefilter

Der Ozonanlage wurde ein granulierter Aktivkohlefilter nachgeschaltet. Dieser bestand aus einer PVC Säule mit einem Durchmesser von 0,5 m und einer Gesamthöhe von 4,8 m. Der Düsenboden der Filtersäule war mit Filterkerzen mit einer Schlitzweite von 0,5 mm versehen. Die Schlitzweite wurde so gewählt, dass das eingesetzte Aktivkohlegranulat ausreichend zurückgehalten und zeitgleich das Risiko einer Verstopfung der Filterkerzen möglichst geringgehalten wurde. Das eingesetzte Aktivkohleprodukt DGF 8x30 GL der Firma Carbotech wies eine Körnung von 8x30 mesh (0,6 - 2,36 mm) auf. Vor Inbetriebnahme des Filters wurden 200 kg des GAK-Produktes in die Filtersäule eingefüllt, sodass eine Filterbetthöhe von 1,50 m erzielt wurde. Die Aktivkohle wurde anschließend über mehrere Tage „gewaschen“, um den Feinanteil auszutragen. Hierzu wurde die Filtersäule von unten nach oben kontinuierlich mit

Brauchwasser und regelmäßig zusätzlich mit Luft rückgespült, bis die Wasserphase klar wurde und kein Feinstkorn mehr ausgetragen wurde. Durch diesen Prozess wurde Kohle aus dem System ausgespült sodass die Filterbetthöhe schließlich bei etwa 1,3 m lag. Es ergibt sich dadurch ein Volumen von ca. 1 m³ an GAK. Der Filter wurde während des Versuchszeitraumes von oben nach unten mit dem zuvor ozonierten Abwasser beschickt, welches in einem Zwischenbehälter aufgefangenen wurde. Der Volumenstrom betrug anfangs 1,0 m³/h und wurde am 07.08.2023 auf 0,8 m³/h reduziert, mit dem Ziel das Rückspülintervall zu verlängern. Der Ablauf der Versuchsanlage wurde in einem Rückspülbehälter aufgefangen. Dieser diente zur Bereitstellung des für die Rückspülung benötigten Abwassers. Im Ablauf des GAK-Filters wurden ebenfalls Trübungs- und SAK₂₅₄-Sonden installiert. Mit zunehmender Leerbettkontaktzeit (EBCT = Empty Bed Contact Time) kam es zum Einstau des Filters, weshalb dieser in regelmäßigen Abständen von unten nach oben rückgespült werden musste. Hierzu wurde zunächst das behandelte Abwasser aus dem Rückspülbehälter verwendet und dieser je nach Wasserbedarf bis zum Ende des Rückspülvorganges zusätzlich mit Brauchwasser aufgefüllt. Bei jeder Rückspülung wurde zunächst das Filterbett mit Luft aufgelockert und anschließend mit einem Durchfluss von bis zu 12 m³/h der Filter über 30 min gespült, sodass sich das Filterbett um ca. 30 cm ausdehnte. Das Spülwasser wurde separat aufgefangen und wieder dem Kläranlagenzulauf zugeführt. Der Ablauf des GAK-Filters wurde zurück in den Kanalschacht geleitet.

4.4 Probenahme-strategie

4.4.1 Vergleichsmessungen Halbtechnik und Labor

In Abbildung 7 ist der Versuchsplan für den aktiven Probenahmezeitraum der Vergleichsmessungen vom Juli 2023 bis November 2023 auf dem LFKW der Universität Stuttgart dargestellt.

Legende Probenahmestellen	1	Zulauf Kläranlage				☼	= Trockenwetterprobe				●	= Regenwetterprobe			
	2	Ablauf NKB/ Zulauf Ozon													
	3	Ablauf Ozon													
	4	Ablauf GAK-Filter													

Wetterbedingungen	☼	☼	☼	☼	☼	☼	☼	☼	☼	☼	☼	☼	☼	☼	☼
Ozonkonzentration [mg/L]	3				2				4				5		
Datum	08.-09.08.	09.-10.-10.	06.-07.11	17.-18.07	10.-11.10.	07.-08.11	27.-28.11	22.-23.08	17.-18.10	13.-14.11	06.-07.09	23.-24.10	14.-15.11.		
Probenbezeichnung	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2	2.3	2.4	3.1	3.2	3.3	4.1	4.2	4.3		
Probenahmestellen	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
			4	4			4								

Abbildung 7: Versuchsplan Probenahmen LFKW von Juli bis November 2023

Die halbtechnische Pilotanlage wurde im Zulauf zur Ozonanlage, Ablauf der Ozonanlage und dem Ablauf des GAK-Filters beprobt. Hierzu wurden, bevorzugt an Trockenwettertagen, 24h-Mischproben gezogen. Der Zulauf zur Ozonanlage diente als Basis für die Laborozonversuche. Die Proben wurden vor der Analytik bzw. weiteren Behandlung im Labor über einen Cellulose-Nitrat-Filter mit einer Porengröße von 0,45 µm filtriert und im Kühlschrank bei 4 °C gelagert. Es wurden während des Versuchszeitraumes in Dreifachbestimmung Proben vom Zulauf und Ablauf der Ozonanlage bei SOLL Ozondosen von 2, 3, 4 und

5 mg O₃/L gezogen und der Zulauf zur Ozonanlage im Labor mit der entsprechenden DOC-spezifischen Dosis behandelt. Bei 2 mg O₃/L wurde eine zusätzliche Regenwetterbeprobung durchgeführt. Der Ablauf des GAK-Filters wurde insgesamt drei Mal beprobt, da im Rahmen der Versuchsdauer nicht von einer wesentlichen Änderung der Eliminationsleistung auszugehen war (siehe Kapitel 5.1.2). Für die KA Donaueschingen konnten nur Laborozonversuche durchgeführt werden, da ein problemloser Umzug sowie Betrieb der Anlage auf die Kläranlage im Rahmen des Projektes nicht gewährleistet werden konnte (siehe Kapitel 5.1). Der Versuchsplan für die KA Donaueschingen ist in Kapitel 6 aufgeführt.

4.4.2 Stufenversuch

Am 23.11.2023 wurde ein Stufenversuch im Pilotmaßstab durchgeführt, welcher wiederum zur Validierung der Ergebnisse im Labormaßstab abgebildet wurde. Dieser Versuch diente dazu, die Änderung der Spurenstoffelimination als Reaktion auf eine Änderung der Ozondosis innerhalb kurzer Zeitabschnitte zu beurteilen. Dazu wurde im Abstand von jeweils drei Stunden die Ozondosis an der Pilotanlage erhöht und über einen Zeitraum von zwei Stunden Mischproben des Zulaufs und Ablaufs der Ozonanlage gezogen. Im Rahmen der Laborversuche wurde anschließend der Zulauf zur Ozonanlage entsprechend der im Pilotmaßstab eingestellten DOC-spezifischen Ozonkonzentration ozoniert. Tabelle 2 zeigt die Probenahmestrategie des Stufenversuches.

Tabelle 2: Probenahmestrategie Stufenversuch

Uhrzeit	Probenahme	Ozonkonzentration (volumenproportional)
07:45 – 09:45	07:45 – 09:45	2 mg O ₃ /L
10:10 – 13:10	11:10 – 13:10	3 mg O ₃ /L
13:10 – 16:10	14:10 – 16:10	4 mg O ₃ /L
16:10 – 19:10	17:10 – 19:10	5 mg O ₃ /L

4.5 Analytik

Die Proben wurden auf die Parameter in Tabelle 3 analysiert.

Tabelle 3: *Analysierte Standardparameter*

Parameter	Labor	Methodik	Einheit
pH	SES	DIN 38404-5	*
Leitfähigkeit		DIN EN 27888	µS/cm
DOC		DIN EN 1484	mg/L
CSB _{mf}		HACH / M&N	mg/L
SAK ₂₅₄		DIN 38404-3	m ⁻¹
NO ₂ -N		HACH / M&N	mg/L
Br ⁻	LW	IC/ICP-MS	mg/L
BrO ₃ ⁻		LW-PV C 150:2016-03	mg/L

Die mittels LCMS analysierten Spurenstoffe sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4: *Analysierte Spurenstoffe*

Tabelle 4: Analyzierte Spurenstoffe			
Stoffgruppe	Labor	Einzelsubstanz	Einheit
Korrosions-schutzmittel	SES	Benzotriazol*	µg/L
Humanarzneimittel		Σ 4- und 5-	
		Candesartan	
		Carbamazepin*	
		Diclofenac*	
		Gabapentin	
		Hydrochlorothiazid*	
		Irbesartan*	
		Metoprolol*	
		Sulfamethoxazol	
Röntgenkontrastmittel		Iopamidol	
		Amidotrizoesäure	
		Iohexol	
		Iomeprol	
		Iopromid	

* nach KomS Handlungsempfehlung zur Bewertung der Spurenstoffelimination heranzuziehende Substanzen

5 Ergebnisse der Versuchsbetriebs

5.1 Betriebsrelevante Erfahrungen und Herausforderungen

5.1.1 Halbtechnische Ozonanlage

Die Vorplanung und Beschaffung der Versuchsanlage erfolgten im Laufe des Jahres 2021. Bedingt durch die Corona Pandemie kam es hierbei zu erheblichen Verzögerungen, sodass die Versuchsanlage erst im Januar 2022 geliefert wurde und die Inbetriebnahme erfolgen konnte. Im Folgenden werden weitere Herausforderungen und Problematiken, die während der Inbetriebnahmephase und darüber hinaus während des Anlagenbetriebs aufgetreten sind, erörtert.

- Einbindung der Ozongasmessgeräte im Produkt- und Off-Gas

Bei der Erstinbetriebnahme der Anlage wurde festgestellt, dass die für die Abgasmessung eingeplanten Messgeräte, welche im Rahmen des Moduls 1 für die Laborozonanlage beschafft wurden, nicht mit der halbtechnischen Anlage kompatibel waren. Die vorhandenen Messgeräte verfügten über keine Ansaugpumpe, um den Gasstrom durch die dafür vorgesehene Kammer zu leiten. Der Druck in der Off-Gasleitung war aufgrund eines fehlenden Entgasungsreaktors (siehe folgender Unterpunkt) hierfür nicht ausreichend. Des Weiteren entsprach der Messbereich der vorhandenen Messgeräte nicht dem Konzentrationsbereich des Ozongehaltes im Produktgas, sodass diese nicht zuverlässig erfasst werden konnte. Da auf Basis der Ozonkonzentration jedoch der erforderliche Sollwert für die Dosierung kalkuliert wird, ist diese Messgröße zwingend notwendig. Daher wurde die Anlage im November 2022 mit kompatiblen Messgeräten nachgerüstet. Die Nachrüstung verzögerte sich ebenfalls aufgrund von Lieferengpässen als Konsequenz der Corona Pandemie.

- Entgasungsreaktor zur Messung der Ozonkonzentration im Off-Gas

Bei der Planung der Anlage wurde ein sogenannter Entgasungsreaktor, welcher ein wesentlicher Bestandteil zur Messung der Restozonkonzentration im Abgas ist, aus unbekannten Gründen nicht vorgesehen. Dieser stellte sich als zwingend notwendig heraus, damit das Restozon aus dem Abwasser ausgasen und ein ausreichender Druck in der Off-Gasleitung aufgebaut werden konnte. Ohne den Entgasungsreaktor konnte im Off-Gasmessgerät kein Gasfluss festgestellt werden und es war keine Messung der Ozonkonzentration im Off-Gas möglich. Die Anlage wurde daher zeitgleich zu den Off-Gasmessgeräten im November 2022 mit einem Entgasungsreaktor nachgerüstet.

- Auslegung des Ozongenerators

Im Rahmen der Nachrüstung der Messgeräte und des Entgasungsreaktors wurde festgestellt, dass der in der Anlage verbaute Ozongenerator „OCS GSO 18-20 (Luft)“ für den Anwendungszweck als Pilotanlage mit einem Durchfluss von maximal 2 m³/h überdimensioniert ausgelegt wurde. Der gewünschte Dosisbereich lag weit unterhalb

der Minimalkapazität des Generators. Der Generator wies eine Maximalkapazität von 55 g O₃/h und einen Regelbereich von 18 – 100% auf, welcher die gewünschten Sollwerte übersteigt. Anfang Februar 2023 wurde daher der vorhandene Ozongenerator mit dem Modell „Modular 8 HC“ mit einer niedrigeren Ozonproduktionskapazität von 8 g O₃/h ausgetauscht. Die halbtechnische Ozonanlage war somit ab Ende März 2023 im Regelbetrieb. In Abbildung 8 ist zur Verdeutlichung die Kalkulation des gewünschten Regelbereiches des Ozongenerators in g/h in Abhängigkeit des DOC des zu behandelnden Abwassers, der gewünschten spezifischen Ozondosis und der zu behandelnden Wassermenge dargestellt.

Abwasserzusammensetzung:				notwendig
DOC (5 – 12 mg/L)			- 15 mg/L	wünschenswert
Spez. Dosis: +				
0,2 -	Spez. Ozondosis (0,3 – 0,8 mgO ₃ /mgDOC)	- 1,0	- 1,5	desinfektion
Ozondosis: =				
1 mg/L	Ozondosis (1,5 – 9,6 mgO ₃ /L)	- 15 mg/L	22,5	
Wassermenge:				
Wassermenge 0,2 m ³ /h	Wassermenge 0,5 m ³ /h	Wassermenge 2 m ³ /h	Wassermenge 5 m ³ /h	
0,2 – 0,3 g/h	0,5 – 0,75 g/h	2 – 3 g/h	5 – 7,5 g/h	
0,3 – 1,92 g/h	0,75 – 4,8 g/h	3 – 19,2 g/h	7,5 – 48 g/h	
1,92 - 3 g/h	4,8 – 7,5 g/h	19,2 - 30 g/h	48 - 75 g/h	
3 – 4,5 g/h	7,5 – 11,3 g/h	30 – 45 g/h	75 – 113 g/h	

Abbildung 8: Notwendige Regelbereiche des Ozongenerators in Abhängigkeit des DOC des zu behandelnden Abwassers, der gewünschten spezifischen Ozondosis und der zu behandelnden Wassermenge.

▪ Ausfall der Raumluftsensoren

Ozon ist ein toxisches Gas, weshalb für den Betrieb einer Ozonanlage entsprechende Sicherheitsmaßnahmen zu treffen sind. Die Raumluftsensoren im Container der halbtechnischen Anlage dienen zum Schutz der Mitarbeiter und sind daher zwingend für den Betrieb der Anlage notwendig. Sobald die Raumluftsensoren einen kritischen Wert über- oder unterschreiten oder bei einer zu erwartenden Überschreitung der Lebensdauer der Sensoren, wird ein Alarm ausgelöst und die Anlage schaltet sich automatisch ab. Die Lebensdauer solcher Sensoren beträgt normalerweise ein halbes Jahr. Aus unbekannten Gründen fielen jedoch in wesentlich häufigeren Abständen die Sensoren aus und wurden aus Kulanz auf Kosten des Herstellers gewechselt. Die Installation der Ozonanlage als mobile Versuchseinheit ist hierdurch jedoch gefährdet, da beim Einsatz auf einer kommunalen Kläranlage der Arbeitsschutz der Mitarbeiter vor Ort sichergestellt werden muss.

▪ Abweichung der SOLL- und IST-Ozondosis

Durch die Einbindung der Ozongasmessgeräte wurde stets ein gewisser Anteil der Produktgases über das Messgerät geleitet und stand somit nicht zur Ozonung des Abwassers zur Verfügung. Da dieser Vorgang nicht im SPS der halbtechnischen Anlage hinterlegt war, wurde systematisch 15 % weniger Ozon eingetragen als gewollt.

Da die Kalkulation der in den Laborozonversuchen zugegebenen Ozonmenge jedoch über die SOLL Ozonkonzentration erfolgte, ist kein direkter Vergleich der einzelnen Messungen pro Probenahmetag möglich. Eine Auswertung über die DOC-spezifische Ozondosis lässt dennoch eine Aussage über die Vergleichbarkeit im Rahmen der gesamten Messkampagne zu. Die Problematik wird im Kapitel 5.2.1 ausführlich erläutert und diskutiert.

5.1.2 Granulierter Aktivkohlefilter

Der GAK-Filter wurde Ende Mai 2023 in Betrieb genommen, wobei einige wesentliche Problemstellungen bezüglich des Betriebes und der Anlagenbetreuung sowie des Untersuchungszeitraumes auftraten.

- **Betrieb und Betreuungsaufwand**

Der GAK-Filter verblockte während des Betriebs beinahe täglich, sodass das Abwasser über die Überfallkante abfloss. Die maximal mögliche Betriebsdauer betrug ca. 24 h, was eine tägliche Rückspülung des Filters erforderlich machte. Durch eine Verringerung des Durchflusses von 1,0 m³/h auf 0,8 m³/h konnte keine Verbesserung hinsichtlich des notwendigen Rückspülintervalls erzielt werden. Aufgrund der für den Anwendungszweck rudimentären Auslegung des Automatisierungstechnik am Filter und der langen Rückspüldauer mit hohen Spülvolumina musste dieser in regelmäßigen Abständen manuell rückgespült werden. Dies brachte wiederum einen enormen Betreuungsaufwand mit sich. Die wöchentliche Arbeitszeit zum reinen Betrieb des GAK-Filters lag bei ca. 15 h. Dadurch lässt sich die Versuchsanlage nicht als mobile Versuchseinheit auf Kläranlagen betreiben, da die Betreiber mit einem erheblichen Mehraufwand zu rechnen hätten.

- **Untersuchungszeitraum**

Die Untersuchung von GAK-Filtern und deren Eliminationsleistung muss über einen längeren Zeitraum betrachtet werden, da die frische Aktivkohle eine sehr hohe Adsorptionskapazität aufweist und zunächst eine ausreichend hohe Anzahl an Bettvolumina durchgesetzt werden müssen, um einen messbaren Rückgang in der Eliminationsleistung zu detektieren. Ein Rückgang der Eliminationsleistung und somit eine Aussage über das langfristige Synergieeffekte zwischen Ozonung und GAK-Filter sind somit im Rahmen der kurzen Versuchsdauer von 7 Monaten auf dem LFKW in Büsnau nicht möglich. Der Filter wurde dennoch in größeren zeitlichen Abständen drei Mal auf Spurenstoffe beprobt.

5.1.3 Learnings and Takeaway Messages

- Wie auch im großtechnischen Maßstab, ist bei der Planung einer halbtechnischen Pilotanlage die Dimensionierung des Reaktors, bzw. der zu behandelnden Abwassermenge und des Generators zwingend aufeinander abzustimmen. Auch weitere Anlagenteile, wie Gasmessgeräte etc. sind kompatibel auszulegen. Nur so kann eine bedarfsgerechte Ozondosierung, Steuerung und Regelung erfolgen, was

wiederum für einen nachhaltigen, energiesparenden und optimierten Betrieb einer Ozonanlage unerlässlich ist.

- Der Betrieb einer halbtechnischen Pilotanlage ist mit erheblichen laufenden Betriebskosten zur Sicherstellung der Arbeitssicherheit und der Funktionalität der Anlage, sowie Personalkosten zur Überwachung verbunden. Diese Kosten müssen bei einem Angebot für eine mobile Versuchseinheit einkalkuliert werden. Weiterhin waren regelmäßige Wartungen und der Austausch von Ersatzteilen notwendig, welche bereits im Vorherein bei der Beauftragung des Anlagenherstellers hätten abgedeckt werden müssen. Der für den Betrieb der halbtechnischen Pilotanlage notwendige Kosten- und Betreuungsaufwand wurde im Rahmen des Forschungsantrages und aufgrund der starken zeitlichen Verzögerung der Umsetzung des Projektes unterschätzt.
- Insbesondere bei der Untersuchung von GAK-Filtern muss ein ausreichend langer Untersuchungszeitraum gewählt werden. GAK-Systeme sind erfahrungsgemäß sehr träge. Eine Veränderung der Eliminationsleistung bis hin zu einem Durchbruch der Spurenstoffe kann ein über Jahre andauernder Prozess sein, welche in einer derart kurzen Versuchsdauer, wie sie in dem Vorhaben geplant und realisiert wurde, nicht messbar war.
- Für eine optimale Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist der reale Ozoneintrag im SPS der Ozonanlage zu hinterlegen oder die Ozondosis muss zukünftig entsprechend des Ozoneintrages im Labormaßstab angepasst werden.

5.2 Betrieb der halbtechnischen Ozonanlage

5.2.1 Ozondosierung

- **Berechnung und Regelung der Ozondosis**

Die Ozonanlage wird mit einem konstanten Gasvolumenstrom von 0,0825 Nm³/h beschickt und die gewünschte Ozondosis über die Ozonkonzentration im Produktgas anhand folgender Formel geregelt:

$$D_{O_3 \text{ SOLL}} = C_{O_3, \text{gas, zu}} * V_{O_3, \text{gas}} / Q_{\text{Abwasser}} \quad (1)$$

$D_{O_3 \text{ SOLL}}$:	gewünschte Ozondosis
$C_{O_3, \text{gas, zu}}$:	Ozonkonzentration im Produktgas [g/Nm ³]
$V_{O_3, \text{gas}}$:	konstanter Gasvolumenstrom
Q_{Abwasser} :	Volumenstrom des Abwassers

Da 200 mL/min bzw. 0,012 Nm³/h des Gases über das Messgerät geleitet werden müssen, muss zur Berechnung der tatsächlichen IST Ozondosis diese Gasmenge von dem konstanten Gasvolumenstrom von 0,0825 Nm³/h abgezogen werden. Die tatsächliche IST Ozondosis berechnet sich daher wie folgt:

$$D_{O_3 \text{ IST}} = (C_{O_3, \text{gas, zu}} * (V_{O_3, \text{gas}} - 0,012 \text{ Nm}^3/\text{h}) / Q_{\text{Abwasser}}) \quad (2)$$

Der Verlust über das Ozongasmessgerät ist nicht in der SPS (speicherprogrammierbaren Steuerung) der Pilotanlage hinterlegt, weshalb die kalkulierte notwendige Ozondosis unterschätzt wurde. Dies hat eine verringerte IST Ozondosis von 15 % zur Folge, welche halbertechnisch nicht ausgeglichen werden konnte und daher bei der Auswertung der Versuchsdaten berücksichtigt werden muss.

Die Eintragungseffizienz der Anlage wurde anhand der Differenz der Ozonkonzentration in Produkt und Offgas wie folgt berechnet:

$$\mu_{O_3} = (C_{O_3, \text{gas, zu}} - C_{O_3, \text{gas, ab}}) / C_{O_3, \text{gas, zu}} * 100 \% \quad (3)$$

μ_{O_3} : Eintragungseffizienz der Ozonung*
 $C_{O_3, \text{gas, zu}}$: Ozonkonzentration im Produktgas [g/Nm³]
 $C_{O_3, \text{gas, ab}}$: Ozonkonzentration in der Abluft [g/Nm³]

In Abbildung 9 ist zur Verdeutlichung der Problematik die Ozondosis und die Abwassermenge während des Stufenversuches (vgl. 4.4.2) dargestellt, da in diesem Zeitraum alle untersuchten Ozondosen über einen kurzen Zeitraum darstellbar sind.

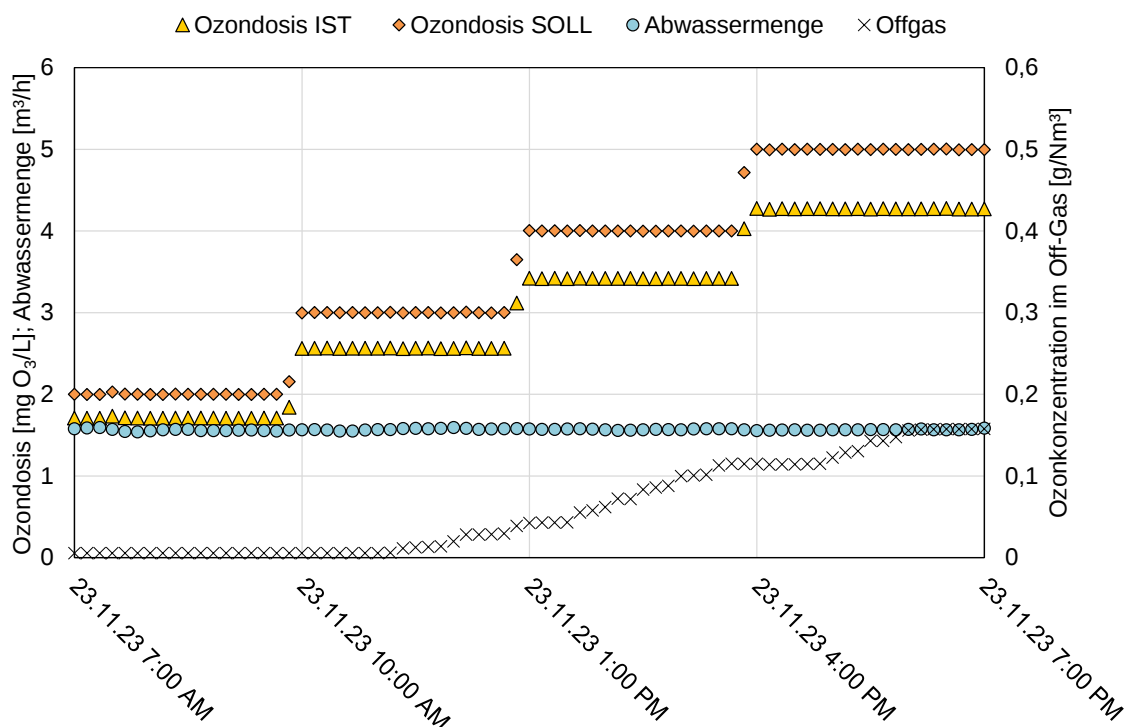


Abbildung 9: Abweichung zwischen SOLL und IST Ozondosis im Rahmen des Stufenversuches

Der Abwasserdurchfluss lag bei 1,5 m³/h. Die SOLL Ozondosis wurde von 2 auf 3, 4 und schließlich 5 mg O₃/L erhöht. Die real eingetragene Menge betrug 85 % der eingestellten Menge, da mit einem Verlust von 15 % über das Ozongasmessgerät zu rechnen ist. Daher ergeben sich für höhere Ozondosen auch höhere reale Verluste und eine größere absolute Abweichung des IST-Wertes vom SOLL-Wert. Die Differenz zwischen der IST und SOLL Ozondosis konnte im Rahmen des halbertechnischen Versuchsbetriebes nicht ausgeglichen

werden. Bei der Auswertung der nachfolgenden Versuchsergebnisse zur Spurenstoffelimination wird daher stets die spezifische Ozondosis auf Basis der IST Ozondosis angegeben. Außerdem wurde mit steigender SOLL Ozondosis vermehrt Ozon im Off-Gas gemessen, was an der geringeren Löslichkeit des Ozons im Abwasser bei höheren Dosen liegen kann. Dies hatte jedoch in dem niedrigen Konzentrationsbereich keine signifikanten Auswirkungen auf die Eintragungseffizienz, welche in Abbildung 10 dargestellt ist.

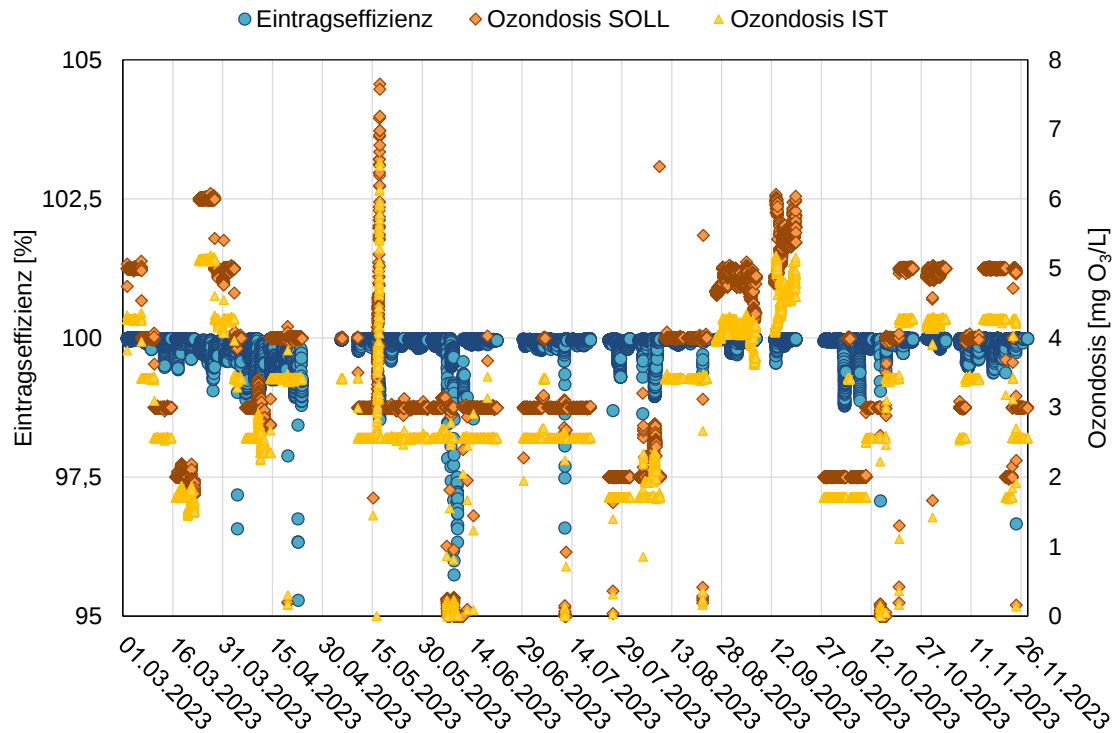


Abbildung 10: Eintragungseffizienz der halbtechnischen Ozonanlage

Da die Eintragungseffizienz der Anlage beinahe durchgehend bei 99 % lag, wird diese vernachlässigt und angenommen, dass die Ozondosis IST dem Ozoneintrag entspricht.

In Abbildung 11a) ist die Ozonkonzentration im Produktgas in Abhängigkeit der IST Ozondosis dargestellt, um den Zusammenhang im SPS der halbtechnischen Anlage zu verdeutlichen. Je höher die Ozondosis, desto mehr Ozon wurde produziert um die Konzentration im Produktgas zu erhöhen. In Abbildung 11 b) ist die Ozonkonzentration im Off-Gas in Abhängigkeit der Ozondosis dargestellt. Erfahrungsgemäß ist bei höheren Ozondosen eine höhere Ozonkonzentration im Offgas zu erwarten, da sich das Ozon weniger gut im Abwasser löst. Ein solcher Zusammenhang konnte über den gesamten Versuchszeitraum nur bedingt festgestellt werden. Dies hängt vermutlich mit den technischen Schwierigkeiten bezüglich der Off-Gas-Messung zusammen. Im Rahmen der Stufenversuche (Vgl. Abbildung 9) wurde diese Hypothese in einem kontrollierten, kürzeren Zeitrahmen bestätigt.

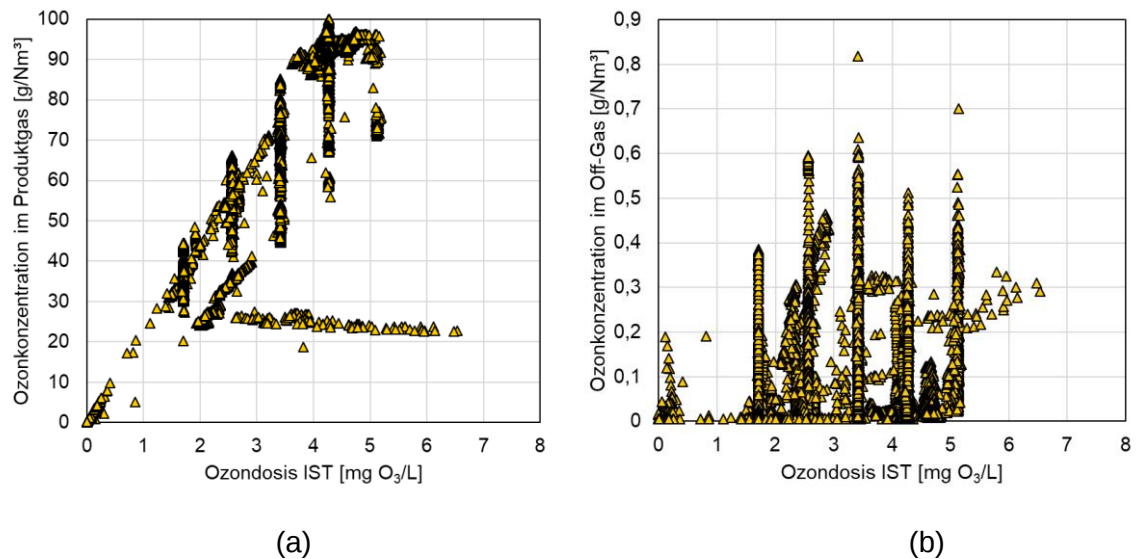


Abbildung 11: Ozonkonzentration in Produkt- (a) und Off-Gas (b) in Abhängigkeit der IST Ozondosis

▪ Korrelation zwischen SAK₂₅₄-Rückgang und Ozondosis

In Abbildung 12 ist die Korrelation zwischen dem SAK₂₅₄-Rückgang und der Ozondosis verdeutlicht.

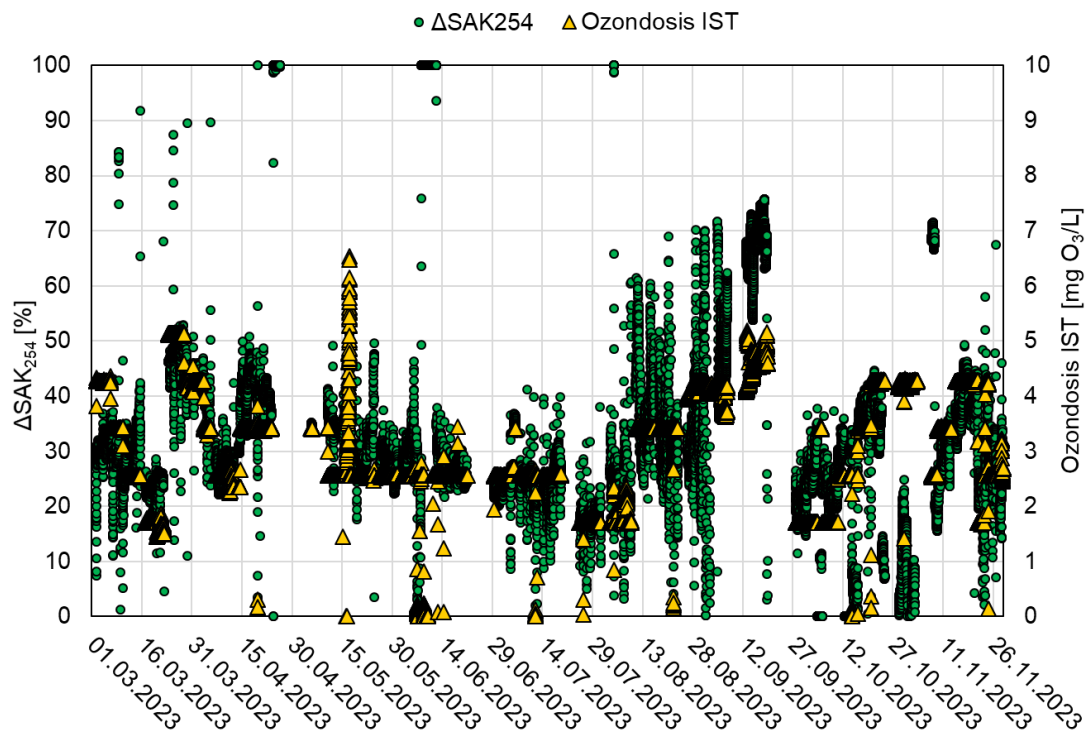


Abbildung 12: SAK₂₅₄-Rückgang und SOLL Ozondosis über den gesamten Versuchszeitraum

Mit steigender Ozondosis wurde tendenziell ein höherer Rückgang des SAK₂₅₄ beobachtet. Die Daten streuen jedoch sehr stark.

5.2.2 SAK₂₅₄-Messung

▪ Korrelation zwischen SAK₂₅₄-Messungen im Labor und den SAK₂₅₄-Sonden

In Abbildung 13 ist die Korrelation zwischen den photometrisch im Labor und online durch SAK₂₅₄-Sonden gemessenen SAK₂₅₄-Werten (a) und den daraus resultierenden Δ SAK₂₅₄-Werten dargestellt. Zur Vergleichskontrolle wurden Stichproben aus dem Zulauf zur Ozonanlage und dem Ablauf der Ozonanlage und des GAK-Filters gezogen und mit den aktuellen Sondenwerten zum Zeitpunkt der Probenahme verglichen. Die Abweichung der Labor- und Sondenmesswerte lag im Regelfall zwischen $\pm 10\%$. Tendenziell lagen die Sondenmesswerte über den Labormesswerten. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass aufgrund der Sensitivität der photometrischen Labormessung die Proben vor der Messung über einen Spritzenvorsatzfilter mit einer Porengröße von $0,45\ \mu\text{m}$ filtriert wurden. Je geringer der SAK₂₅₄-Wert, desto höher fiel die Abweichung aus. Entsprechend stimmten die Werte für die Sonde im Zulauf zur Ozonanlage besser mit der Labormessung überein als die Werte der Ablaufsonden im Ablauf der Ozonanlage und des GAK-Filters. Die Abweichung in den Absolutwerten resultiert in einer relativ hohen Abweichung der berechneten Δ SAK₂₅₄-Werte. Tendenziell muss mit einer Abweichung über $>10\%$ gerechnet werden, wobei über die Sondenwerte ein niedrigerer SAK₂₅₄-Rückgang ermittelt wurde als über die Laborwerte. Eine Regelung nach Δ SAK₂₅₄ würde demnach mit einer Unterschätzung im Vergleich zu dem im Labor gemessenen Rückgangs einhergehen.

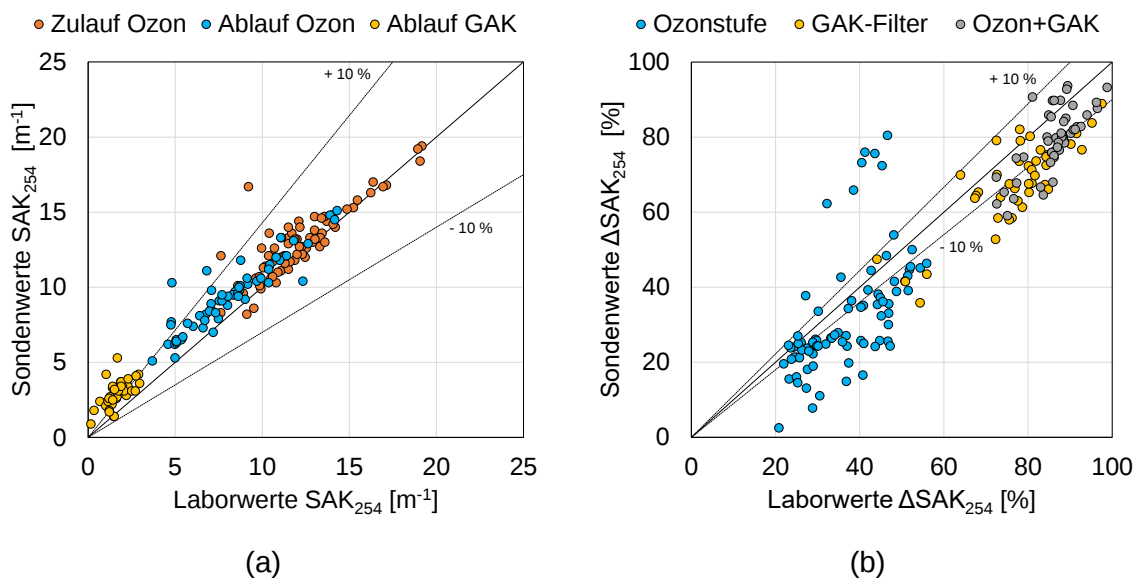


Abbildung 13: Korrelation zwischen den photometrisch im Labor und online durch SAK₂₅₄-Sonden gemessenen SAK₂₅₄-Werten (a) und den daraus resultierenden Δ SAK₂₅₄-Werten (b)

▪ Übersicht Messdaten SAK₂₅₄-Sonden

In Abbildung 14 sind die Stundenwerte der drei SAK₂₅₄-Sonden im Zulauf und Ablauf der Ozonanlage sowie dem Ablauf des GAK-Filters innerhalb eines repräsentativen Zeitraums im Juli 2023 dargestellt.

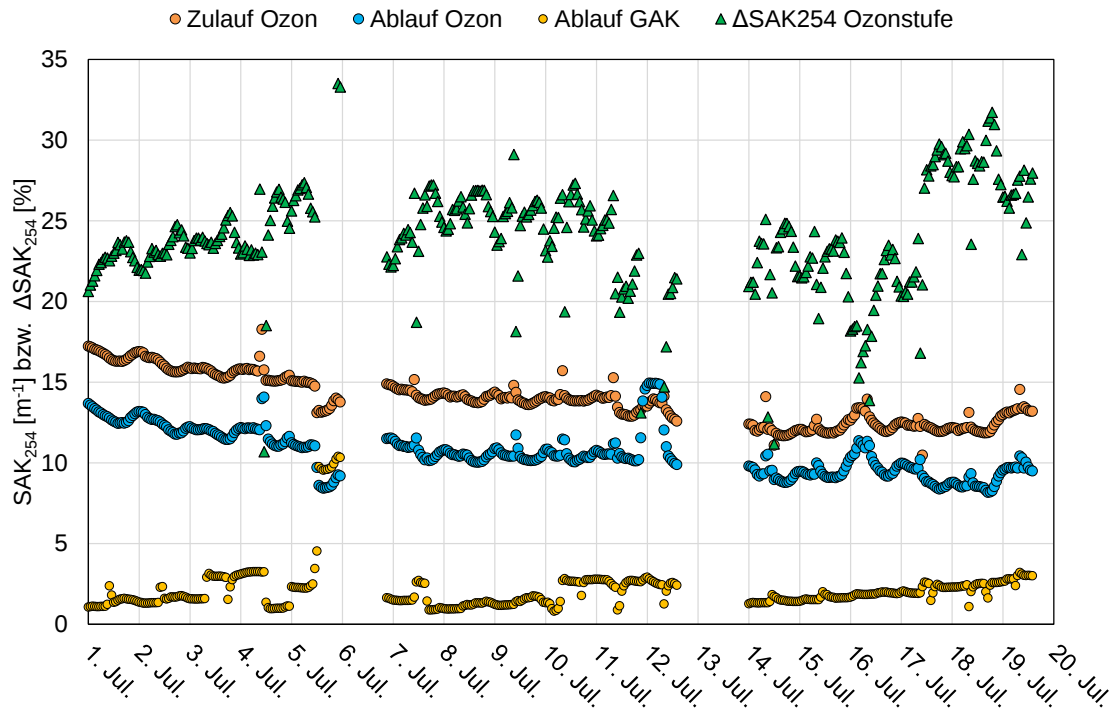


Abbildung 14: Überblick über die SAK_{254} -Sondenwerte (Stundenwerte)

Die SOLL Ozondosis betrug während dieses Zeitraumes durchgehend 3 mg/L und der Durchfluss über die Ozonanlage 1,5 m³/h. Der GAK-Filter wurde durchgehend mit 1 m³/h beschickt. Es ist eine deutliche Reduktion des SAK_{254} von durchschnittlich 14 m⁻¹ auf 11 m⁻¹ durch die Ozonanlage zu erkennen. Der prozentuale Rückgang beträgt in diesem Zeitraum durchschnittlich 24 Prozent. Durch den GAK-Filter wird zusätzlich ein sehr hoher Rückgang auf durchschnittlich 2 m⁻¹ erzielt, welcher rechnerisch in Bezug auf den Ablauf der Ozonanlage prozentual bei etwa 79 % liegt. Insgesamt wurde bei den genannten Betriebseinstellungen durch die Ozonung und anschließende GAK-Filtration ein SAK_{254} -Rückgang von durchschnittlich 84 % erzielt. Wie zuvor bereits beschrieben, ist bei den Sondenmesswerten von einer Abweichung von > 10 % im Vergleich zu den Labormessungen auszugehen. Dennoch verdeutlichen die Werte eine zuverlässige Reduktion SAK_{254} , was wiederum eine zuverlässige Spurenstoffelimination vermuten lässt. Großtechnisch erfolgt eine bedarfsgerechte Ozondosierung gelegentlich über eine Regelung nach dem ΔSAK_{254} Wert, weshalb diese Einstellung ebenfalls im halbtechnischen Maßstab getestet wurde.

▪ Regelung der Ozondosis nach ΔSAK_{254}

Vom 28.11. bis 29.11.23 wurde die halbtechnische Ozonanlage in ΔSAK_{254} -abhängiger Steuerung betrieben. Der Zielwert war auf eine SAK_{254} -Reduktion von 30 % eingestellt. In Abbildung 15 sind die Betriebsdaten als 10-Minutenwerte über den genannten Zeitraum dargestellt.

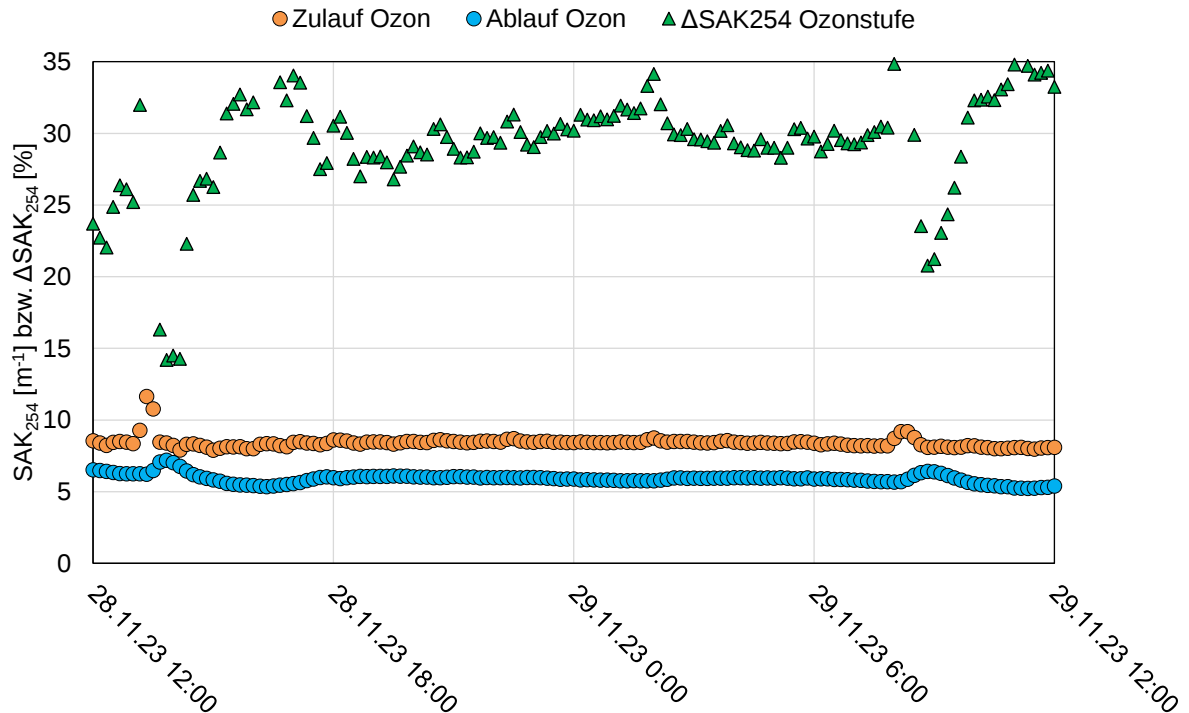


Abbildung 15: Regelung der Ozondosis nach ΔSAK_{254} (10-Minutenwerte)

Ein längerfristiger ΔSAK_{254} -abhängiger Betrieb der Anlage war leider nicht möglich, da es kurz nach der Umstellung zu einem Anlagenausfall aufgrund der bekannten Störungsmeldung der Raumluftsensoren kam. Bei der Wiederinbetriebnahme wurde zudem ein Druckabfall im Generator festgestellt, sodass kein Ozoneintrag mehr erfolgte. Eine Problemdiagnose und Reparatur der Anlage war im finanziellen und zeitlichen Rahmen des Projektes vor Berichterstattung nicht mehr möglich. Es ist jedoch zu erkennen, dass mit dieser Betriebseinstellung eine Korrektur des Ozoneintrags stattfand, um den ΔSAK_{254} möglichst stabil bei 30 % zu halten und Schwankungen auszugleichen. Rechnerisch lag der Wert durchschnittlich bei 30 %. Ein Anstieg des SAK_{254} im Anlagenzulauf am 29.11.23 um 8:00 Uhr führte zu Schwankungen zwischen 21 % und 35 %. Für weitergehende Aussagen bezüglich der Steuerung nach dem SAK_{254} -Rückgang ist die Datenbasis nicht ausreichend und es müssten weitergehende Langzeitversuche durchgeführt werden.

5.2.3 Trübungsmessung

▪ Korrelation zwischen Trübungsmessungen im Labor und den Trübungssonden

In Abbildung 16 ist ausschnittsweise die Korrelation zwischen den im Labor und den Online mittels Sonden gemessenen Werten zur Trübung dargestellt.

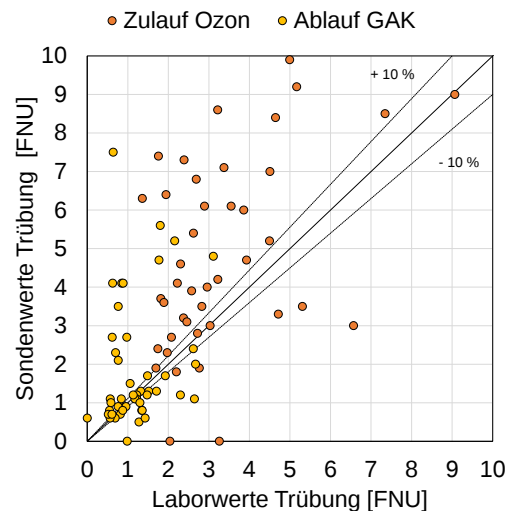


Abbildung 16: Korrelation zwischen den im Labor und den Online mittels Sonden gemessenen Trübungswerten im Zulauf der Ozonanlage und im Ablauf des GAK-Filters

Zur Vergleichskontrolle wurden Stichproben aus dem Zulauf zur Ozonanlage und dem Ablauf der Ozonanlage und des GAK-Filters gezogen und mit den aktuellen Sondenwerten zum Zeitpunkt der Probenahme verglichen. Die Messwerte der Trübungssonden zeigten stets deutliche Schwankungen mit teilweise unplausibel hohen Werten. Da jedoch im Ablauf der Nachklärung bzw. dem Zulauf zur Ozonanlage erfahrungsgemäß Trübungswerte von ca. 5 FNU vorliegen, wurde zur Verdeutlichung nur die Messdaten bis 10 FNU dargestellt. Im Zulauf zur Ozonanlage ist keine Korrelation zwischen Datensätzen zu erkennen. Auch im Ablauf des GAK-Filters streuen die Werte stark. Es ist daher davon auszugehen, dass die Online-Messwerte nicht repräsentativ für die Trübung im Abwasser sind. Ein Grund hierfür kann zum einen die, trotz regelmäßiger Reinigung, schnell eintretende Verschmutzung der Sonden durch Schlamm, Algen oder Schnecken sein. Zum anderen sind die optischen Trübungssonden sensibel bezüglich ihres Standortes, sodass bei leichten Veränderungen des Standortes der Boden des Kanalschachtes oder auch die Wand des Zwischenbehälters die Messgenauigkeit beeinträchtigen kann. Im Folgenden werden zur Beurteilung der Trübung daher nur die Laborwerte näher betrachtet.

▪ Übersicht Labormessdaten Trübung

In Abbildung 17 sind die im Labor ermittelten Trübungsmesswerte über den gesamten Versuchszeitraum dargestellt.

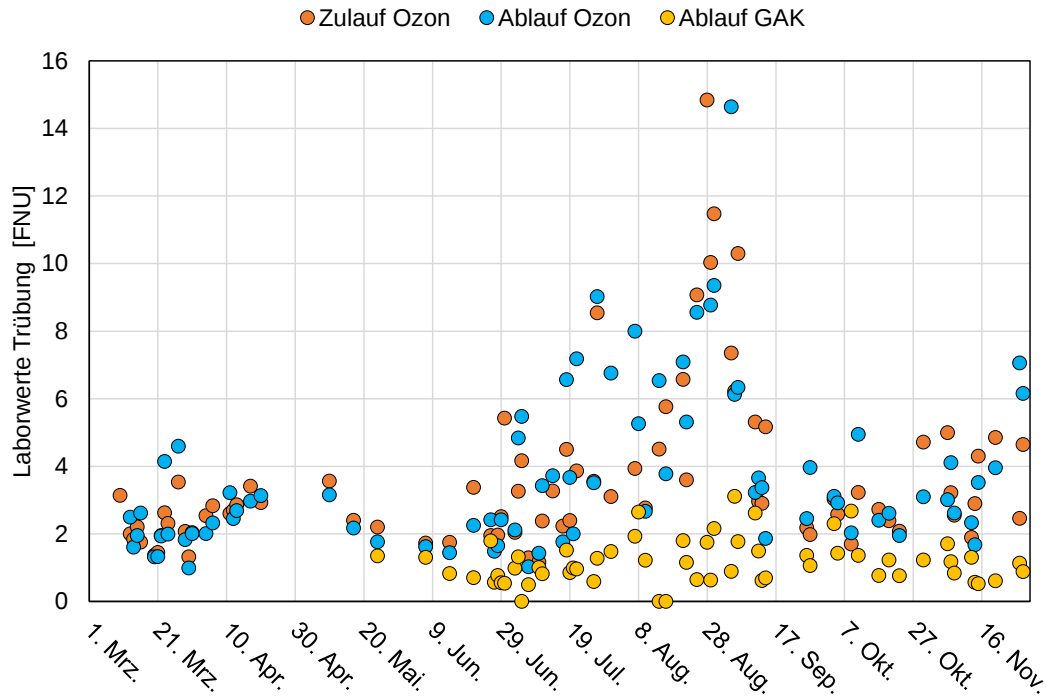


Abbildung 17: Übersicht über die Trübungsmesswerte im Labor über den gesamten Versuchszeitraum (März 2023 bis November 2023)

Insbesondere während der wärmeren Sommermonate Juli bis September steigt die Trübung im Zulauf der Ozonanlage auf bis zu 14 FNU an. Auch im Ablauf der Ozonanlage wurde ein Anstieg der Trübung verzeichnet, da die Ozonung keinen Einfluss auf den Feststoffgehalt des Abwassers hat. Während der regenreicheren Frühjahrs- und Herbstmonate wurden größtenteils niedrigere Trübungswerte (< 4 FNU) ermittelt. Teilweise liegen die Werte im Ablauf der Anlage über denen im Zulauf. Während die Beprobung im Zulauf zur Ozonanlage direkt im Kanalschacht durchgeführt werden konnte, musste die Beprobung im Ablauf der Ozonanlage aus dem IBC gezogen werden, der als Zwischenbehälter zum Auffangen des ozonierten Wassers diente. Die erhöhten Trübungswerte sind vermutlich auf die Bildung von Algen und Schlamm im Zwischenbehälter zurückzuführen. Da die Anlage nicht überdacht auf einer freien Fläche aufgestellt wurde, kam es gerade unter Sonneneinstrahlung schnell zu einer derartigen Verschmutzung und damit Eintrübung des Abwassers. Die niedrigen Trübungswerte im Ablauf des GAK-Filters zeigen den guten Feststoffrückhalt des Raumfilters.

5.3 Spurenstoffelimination

5.3.1 Abwasserzusammensetzung im Zulauf zur Ozonanlage

▪ Onlinemesswerte und Standardparameter

In Tabelle 5 bis Tabelle 8 sind die Online Messwerte im Zeitraum der jeweiligen 24h-Mischprobe dargestellt.

Tabelle 5: Online Messwerte und Labordaten bei einer SOLL Ozondosierung von 2 mg O₃/L

	Datum: 08.08. – 09.08.23 pH: 8,3 Leitfähigkeit [S/m]: 777 O₂-Gehalt [mg/L]: 4,7 Trübung [FNU]: 8,7 SAK₂₅₄ [m⁻¹]: 9,9 CSB_{mf} [mg/L]: 13 DOC [mg/L]: 4,7 NO₂-N [mg/L]: <0,020 Bromid [µg/L]: 130
	Datum: 09.10. – 10.10.23 pH: 7,1 Leitfähigkeit [S/m]: 917 O₂-Gehalt [mg/L]: 7,5 Trübung [FNU]: 2,4 SAK₂₅₄ [m⁻¹]: 13,5 CSB_{mf} [mg/L]: 20 DOC [mg/L]: 6,2 NO₂-N [mg/L]: 0,023 Bromid [µg/L]: 240
keine Datenaufzeichnung aufgrund technischer Störung	Datum: 06.11. – 07.11.23 pH: 7,4 Leitfähigkeit [S/m]: 782 O₂-Gehalt [mg/L]: 6,2 Trübung [FNU]: 3,1 SAK₂₅₄ [m⁻¹]: 11,7 CSB_{mf} [mg/L]: 16 DOC [mg/L]: 6,0 NO₂-N [mg/L]: 0,13 Bromid [µg/L]: 160

5 Ergebnisse der Versuchsbetriebs

Tabelle 6: Online Messwerte und Labordaten bei einer SOLL Ozondosierung von 3 mg O₃/L

Line graph showing online measurements and lab data for the period 18.07. - 19.07.23. The x-axis represents time from 18.7.23 10:00 to 19.7.23 10:00. The left y-axis shows SAK₂₅₄ [m⁻¹], ΔSAK₂₅₄ [%], and Ozonkonzentration im Produktgas [g/Nm³]. The right y-axis shows Ozondosis IST [mg O₃/L] and Abwassermenge [m³/h]. The graph displays six data series: SAK₂₅₄ Zulauf Ozon (orange circles), SAK₂₅₄ Ablauf Ozon (blue circles), ΔSAK₂₅₄ (green triangles), Ozonkonzentration Produktgas (red diamonds), Ozondosis IST (black diamonds), and Abwassermenge (blue plus signs).	Datum: 18.07. – 19.07.23 <table border="1"> <tr><td>pH:</td><td>7,3</td></tr> <tr><td>Leitfähigkeit [S/m]:</td><td>604</td></tr> <tr><td>O₂-Gehalt [mg/L]:</td><td>-</td></tr> <tr><td>Trübung [FNU]:</td><td>1,3</td></tr> <tr><td>SAK₂₅₄ [m⁻¹]:</td><td>12,2</td></tr> <tr><td>CSB_{mf} [mg/L]:</td><td>20</td></tr> <tr><td>DOC [mg/L]:</td><td>5,9</td></tr> <tr><td>NO₂-N [mg/L]:</td><td><0,020</td></tr> <tr><td>Bromid [μg/L]:</td><td>140</td></tr> </table>	pH:	7,3	Leitfähigkeit [S/m]:	604	O ₂ -Gehalt [mg/L]:	-	Trübung [FNU]:	1,3	SAK ₂₅₄ [m ⁻¹]:	12,2	CSB _{mf} [mg/L]:	20	DOC [mg/L]:	5,9	NO ₂ -N [mg/L]:	<0,020	Bromid [μg/L]:	140
pH:	7,3																		
Leitfähigkeit [S/m]:	604																		
O ₂ -Gehalt [mg/L]:	-																		
Trübung [FNU]:	1,3																		
SAK ₂₅₄ [m ⁻¹]:	12,2																		
CSB _{mf} [mg/L]:	20																		
DOC [mg/L]:	5,9																		
NO ₂ -N [mg/L]:	<0,020																		
Bromid [μg/L]:	140																		
Line graph showing online measurements and lab data for the period 10.10. - 11.10.23. The x-axis represents time from 10.10.23 10:00 to 11.10.23 10:00. The left y-axis shows SAK₂₅₄ [m⁻¹], ΔSAK₂₅₄ [%], and Ozonkonzentration im Produktgas [g/Nm³]. The right y-axis shows Ozondosis IST [mg O₃/L] and Abwassermenge [m³/h]. The graph displays six data series: SAK₂₅₄ Zulauf Ozon (orange circles), SAK₂₅₄ Ablauf Ozon (blue circles), ΔSAK₂₅₄ (green triangles), Ozonkonzentration Produktgas (red diamonds), Ozondosis IST (black diamonds), and Abwassermenge (blue plus signs).	Datum: 10.10. – 11.10.23 <table border="1"> <tr><td>pH:</td><td>7,3</td></tr> <tr><td>Leitfähigkeit [S/m]:</td><td>865</td></tr> <tr><td>O₂-Gehalt [mg/L]:</td><td>7,0</td></tr> <tr><td>Trübung [FNU]:</td><td>2,4</td></tr> <tr><td>SAK₂₅₄ [m⁻¹]:</td><td>13,7</td></tr> <tr><td>CSB_{mf} [mg/L]:</td><td>27</td></tr> <tr><td>DOC [mg/L]:</td><td>6,3</td></tr> <tr><td>NO₂-N [mg/L]:</td><td><0,020</td></tr> <tr><td>Bromid [μg/L]:</td><td>230</td></tr> </table>	pH:	7,3	Leitfähigkeit [S/m]:	865	O ₂ -Gehalt [mg/L]:	7,0	Trübung [FNU]:	2,4	SAK ₂₅₄ [m ⁻¹]:	13,7	CSB _{mf} [mg/L]:	27	DOC [mg/L]:	6,3	NO ₂ -N [mg/L]:	<0,020	Bromid [μg/L]:	230
pH:	7,3																		
Leitfähigkeit [S/m]:	865																		
O ₂ -Gehalt [mg/L]:	7,0																		
Trübung [FNU]:	2,4																		
SAK ₂₅₄ [m ⁻¹]:	13,7																		
CSB _{mf} [mg/L]:	27																		
DOC [mg/L]:	6,3																		
NO ₂ -N [mg/L]:	<0,020																		
Bromid [μg/L]:	230																		
Line graph showing online measurements and lab data for the period 07.11. - 08.11.23. The x-axis represents time from 7.11.23 11:10 to 8.11.23 11:10. The left y-axis shows SAK₂₅₄ [m⁻¹], ΔSAK₂₅₄ [%], and Ozonkonzentration im Produktgas [g/Nm³]. The right y-axis shows Ozondosis IST [mg O₃/L] and Abwassermenge [m³/h]. The graph displays six data series: SAK₂₅₄ Zulauf Ozon (orange circles), SAK₂₅₄ Ablauf Ozon (blue circles), ΔSAK₂₅₄ (green triangles), Ozonkonzentration Produktgas (red diamonds), Ozondosis IST (black diamonds), and Abwassermenge (blue plus signs).	Datum: 07.11. – 08.11.23 ● <table border="1"> <tr><td>pH:</td><td>7,3</td></tr> <tr><td>Leitfähigkeit [S/m]:</td><td>900</td></tr> <tr><td>O₂-Gehalt [mg/L]:</td><td>6,1</td></tr> <tr><td>Trübung [FNU]:</td><td>2,8</td></tr> <tr><td>SAK₂₅₄ [m⁻¹]:</td><td>11,8</td></tr> <tr><td>CSB_{mf} [mg/L]:</td><td>16</td></tr> <tr><td>DOC [mg/L]:</td><td>5,9</td></tr> <tr><td>NO₂-N [mg/L]:</td><td>0,120</td></tr> <tr><td>Bromid [μg/L]:</td><td>170</td></tr> </table>	pH:	7,3	Leitfähigkeit [S/m]:	900	O ₂ -Gehalt [mg/L]:	6,1	Trübung [FNU]:	2,8	SAK ₂₅₄ [m ⁻¹]:	11,8	CSB _{mf} [mg/L]:	16	DOC [mg/L]:	5,9	NO ₂ -N [mg/L]:	0,120	Bromid [μg/L]:	170
pH:	7,3																		
Leitfähigkeit [S/m]:	900																		
O ₂ -Gehalt [mg/L]:	6,1																		
Trübung [FNU]:	2,8																		
SAK ₂₅₄ [m ⁻¹]:	11,8																		
CSB _{mf} [mg/L]:	16																		
DOC [mg/L]:	5,9																		
NO ₂ -N [mg/L]:	0,120																		
Bromid [μg/L]:	170																		

5 Ergebnisse der Versuchsbetriebs

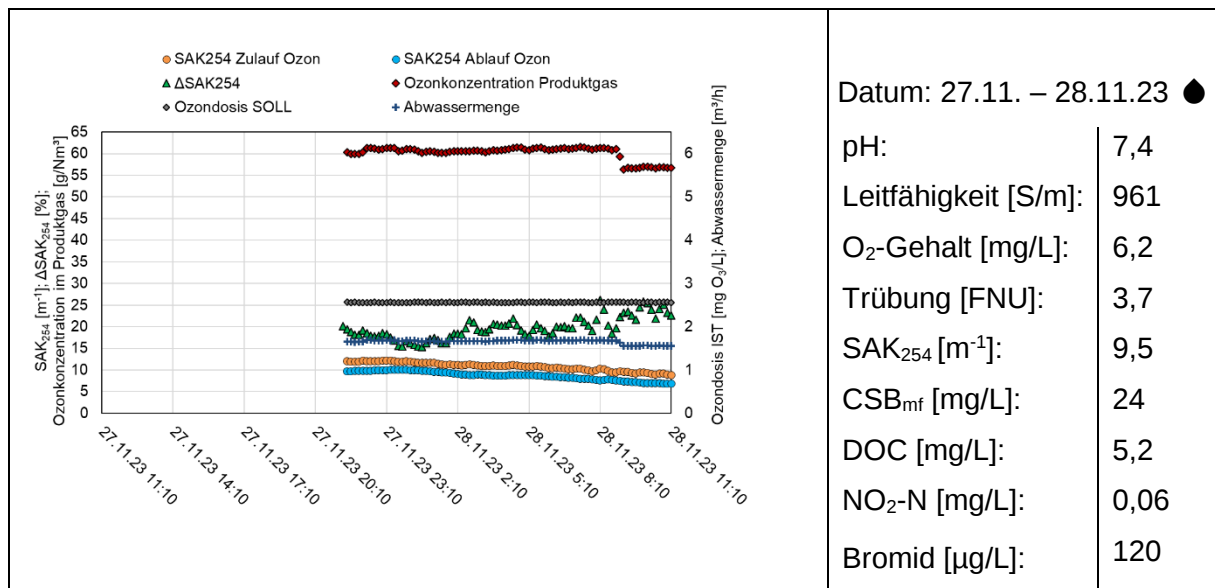
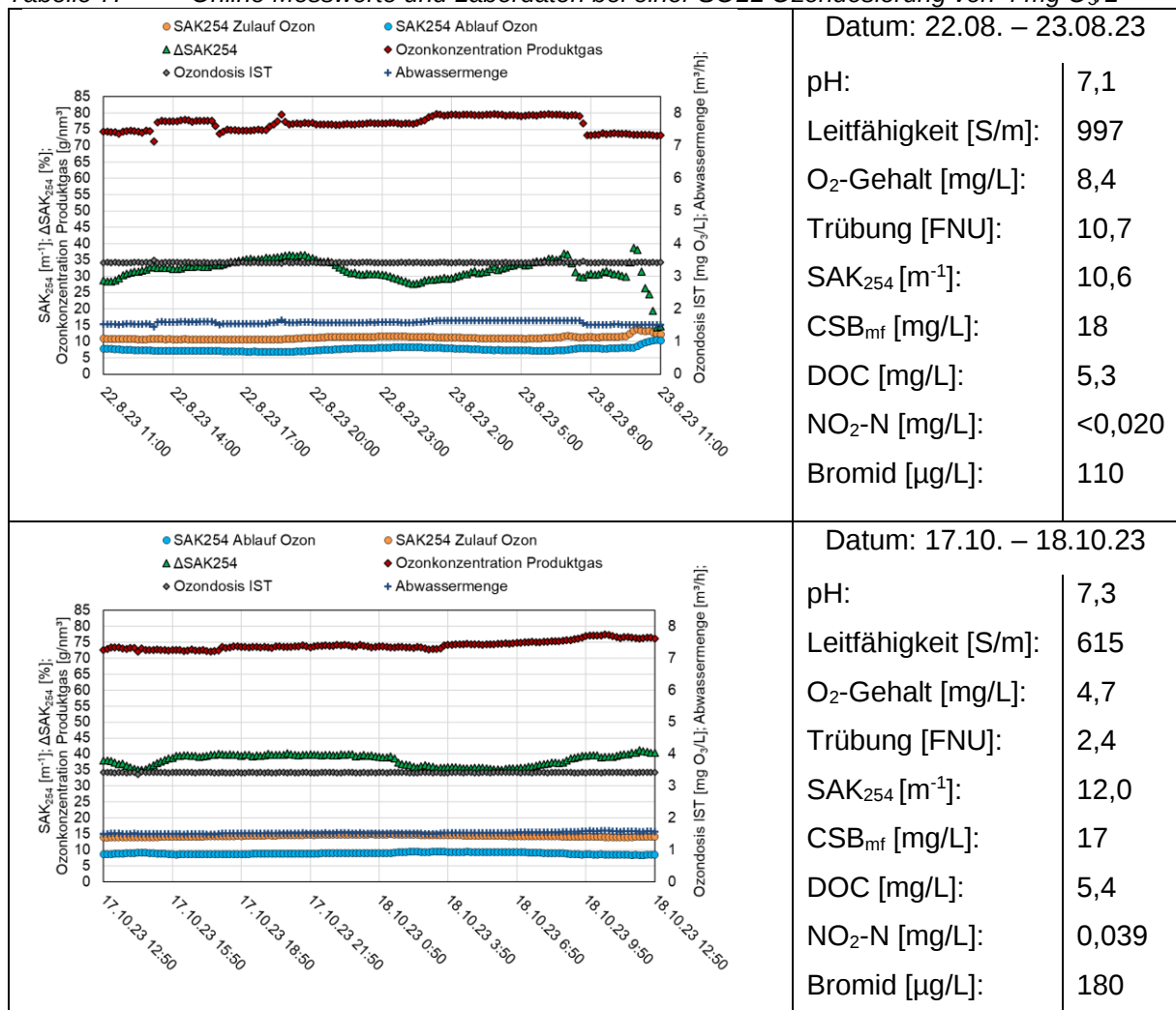


Tabelle 7: Online Messwerte und Labordaten bei einer SOLL Ozondosierung von 4 mg O₃/L

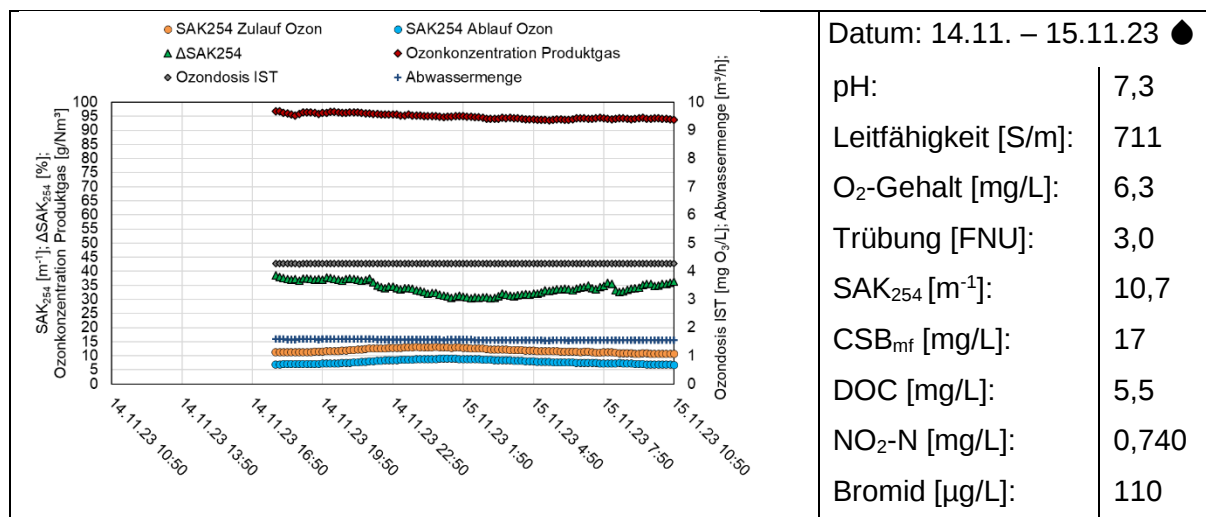


keine Datenaufzeichnung aufgrund technischer Störung	Datum: 13.11. – 14.11.23	●
	pH:	7,3
	Leitfähigkeit [S/m]:	582
	O ₂ -Gehalt [mg/L]:	6,1
	Trübung [FNU]:	2,4
	SAK ₂₅₄ [m ⁻¹]:	9,3
	CSB _{mf} [mg/L]:	15
	DOC [mg/L]:	4,6
	NO ₂ -N [mg/L]:	<0,020
	Bromid [µg/L]:	94

Tabelle 8: Online Messwerte und Labordaten bei einer SOLL Ozondosierung von 5 mg O₃/L

	Datum: 06.09. – 07.09.23
	pH: 7,33 Leitfähigkeit [S/m]: 1092 O₂-Gehalt [mg/L]: 7,8 Trübung [FNU]: 7,4 SAK₂₅₄ [m⁻¹]: 12,1 CSB_{mf} [mg/L]: 25 DOC [mg/L]: 6,2 NO₂-N [mg/L]: <0,020 Bromid [µg/L]: 200
	Datum: 23.10. – 24.10.23
	pH: 7,4 Leitfähigkeit [S/m]: 870 O₂-Gehalt [mg/L]: 5,2 Trübung [FNU]: 2,2 SAK₂₅₄ [m⁻¹]: 11,2 CSB_{mf} [mg/L]: 21 DOC [mg/L]: 6,1 NO₂-N [mg/L]: 0,073 Bromid [µg/L]: 200

Defekte SAK₂₅₄-Messsonde im Ablauf Ozon



Der DOC lag im gesamten Versuchszeitraum bei durchschnittlich 5,6 mg/L in einem Schwankungsbereich zwischen 4,6 bis 6,3 mg/L. Der SAK₂₅₄ lag durchschnittlich bei 11,8 m⁻¹, mit Schwankungen zwischen 9,4 bis 14,1 m⁻¹. NO₂-N Konzentrationen lagen häufig unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,020 mg/L. Maximal wurde eine Nitrit-Konzentration von 0,74 mg/L festgestellt. Die Ozonzehrung durch Nitrit wird daher als gering eingestuft und standardmäßig im Pilot- sowie Labormaßstab keine Nitritkorrektur des Ozoneintrages durchgeführt. Größeren Schwankungen zwischen 13 bis 27 mg/L unterlag der CSB, welcher durchschnittlich bei 20 mg/L lag. Der pH-Wert lag zwischen 7,3 bis 8,3 und die Leitfähigkeit wurde zwischen 582 und 1092 S/m gemessen. Im Allgemeinen lagen die Werte der analysierten Standardparameter in einem für kommunale Kläranlagen üblichen Bereich und wiesen keine extremen Schwankungen auf. Dies ist für einen repräsentativen Anlagenbetrieb von Bedeutung. Aufgrund von technischen Problemen liegen für einige Probenahmetage keine Onlinemessdaten vor. Tendenziell spiegeln die vorhandenen Online Messdaten einen stabilen Betrieb wieder. Die Ozonkonzentration im Produktgas steigt mit steigender SOLL Ozondosis an. Leichte Schwankungen in der Abwassermenge, welche durch einen nicht präzise einstellbaren Kugelhahn verschuldet sind, wirken sich auf die Ozonproduktion aus, was sich in leichten Ozonspitzen widerspiegelt. Schwankungen in den Online SAK₂₅₄ Messwerten sind gering. Allerdings kam es häufiger zu Sondenausfällen und Defekten, sodass oft Sonden getauscht werden mussten oder Lücken in den Messdaten für einige Probenahmetage vorliegen.

▪ Spurenstoffkonzentrationen

In Abbildung 18 bis Abbildung 21 ist die Spurenstoffkonzentration der analysierten Einzelsubstanzen im Zulauf zur Ozonanlage der einzelnen Probenahmetage dargestellt. Die Probenahmetage sind nicht chronologisch, sondern aufsteigend nach der spezifischen IST Ozondosis aufgelistet um die Ergebnisse zur Elimination (vgl. Kapitel 5.3.2) leichter Vergleichen und Einordnen zu können. Regenwetterbeprobungen sind entsprechend gekennzeichnet (●). Die Spurenstoffkonzentration kann einen Einfluss auf die Eliminationsleistung haben, weshalb extreme Konzentrationsschwankungen im Zulauf zur Pilotanlage bei der Auswertung berücksichtigt werden sollten. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Zulaufkonzentrationen der Spurenstoffe in den untersuchten Abwasserproben keinen

extremen Schwankungen unterlagen oder in unüblichen Konzentrationsbereichen lagen. Gabapentin lag in bei der Beprobung vom 18. – 19.07. in einer erhöhten Konzentration von 3,3 µg/L vor. Die Substanzen 1H-Benzotriazol und 4- und 5-Methyl-benzotriazol liegen generell in vergleichsweise höheren Konzentrationen vor als die anderen Substanzen, weshalb sie in einem separaten Diagramm (Abbildung 20) dargestellt sind. 4- und 5 Methylbenzotriazol hat bei der Beprobung vom 06. – 07.09. einen Peak von 37 µg/L. Röntgenkontrastmittel wurden vergleichsweise selten in den Proben nachgewiesen. Am häufigsten wurde Iomeprol in Konzentrationen bis zu 8 µg/L festgestellt. Regenwetterbedingungen scheinen für einige Substanzen wie Metoprolol, Diclofenac, Sulfamethoxazol oder 4- und 5 Methylbenzotriazol zu einer erkennbaren Reduktion der Spurenstoffkonzentration zu führen, was einen Verdünnungseffekt durch das Regenwasser vermuten lässt. Tendenziell handelt es sich jedoch um typische Konzentrationsbereiche, die eine gute Basis für die Untersuchungen zur Eliminationsleistung der Pilot und Laboranlage bieten.

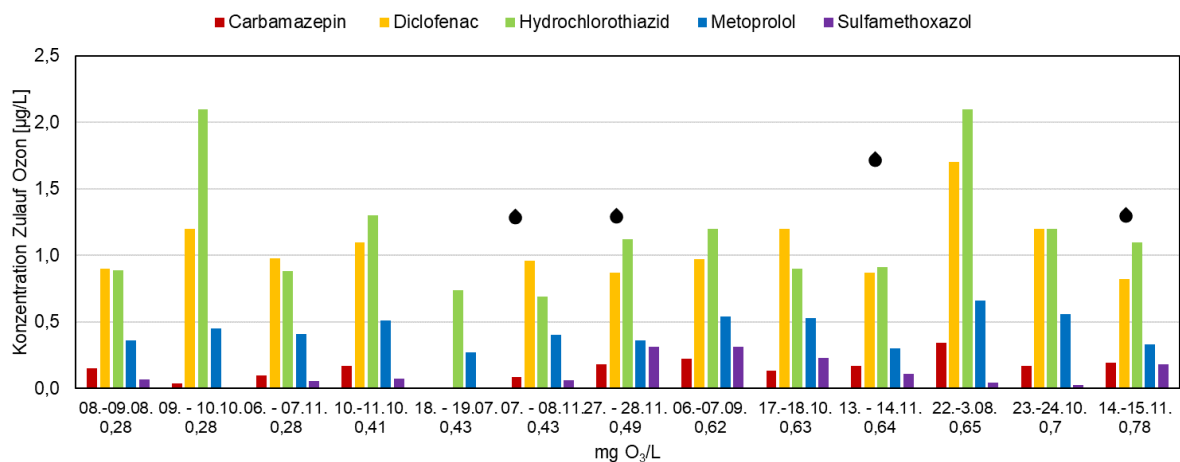


Abbildung 18: Spurenstoffkonzentration sehr gut eliminierbarer Substanzen im Zulauf zur Ozonanlage

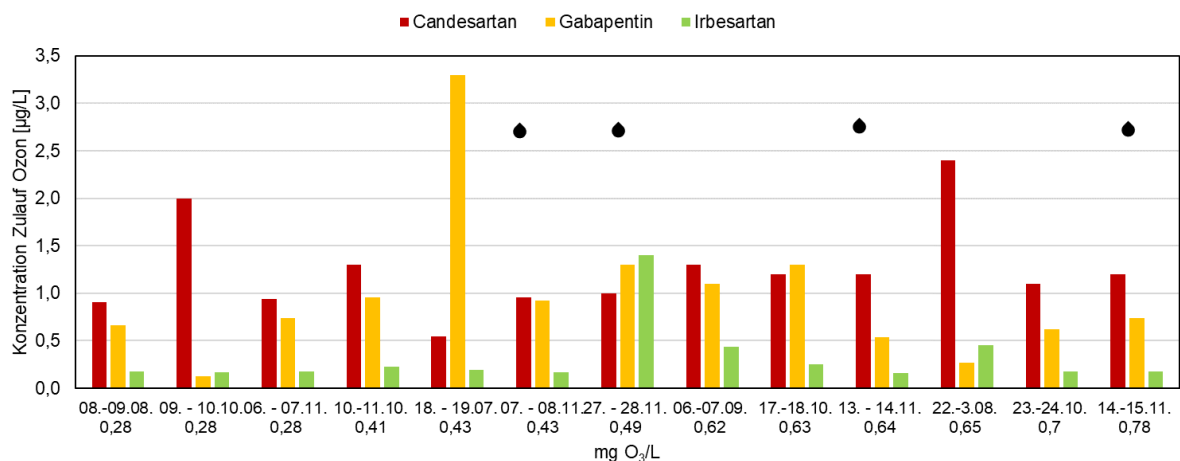


Abbildung 19: Spurenstoffkonzentration gut eliminierbarer Substanzen im Zulauf zur Ozonanlage (1)

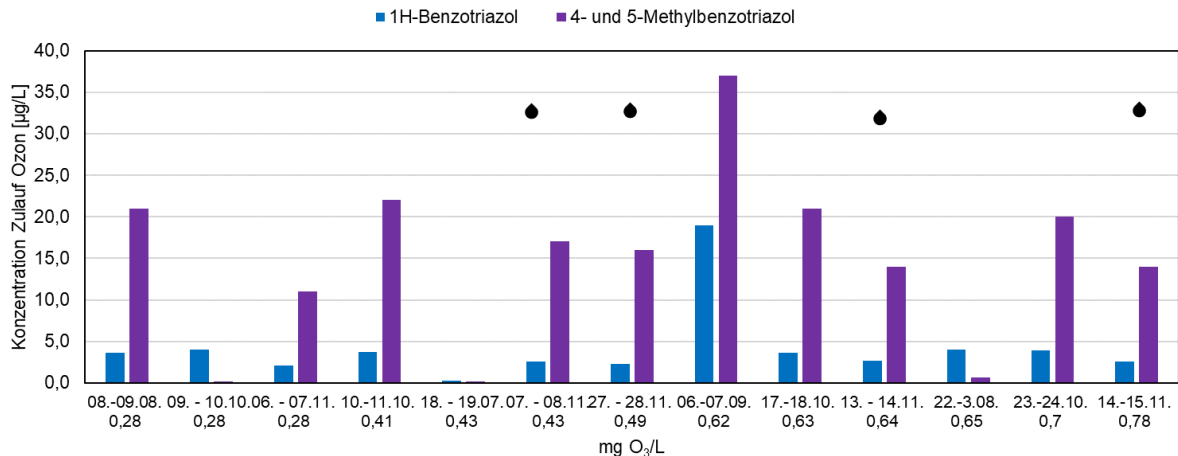


Abbildung 20: Spurenstoffkonzentration gut eliminierbarer Substanzen im Zulauf zur Ozonanlage (2)

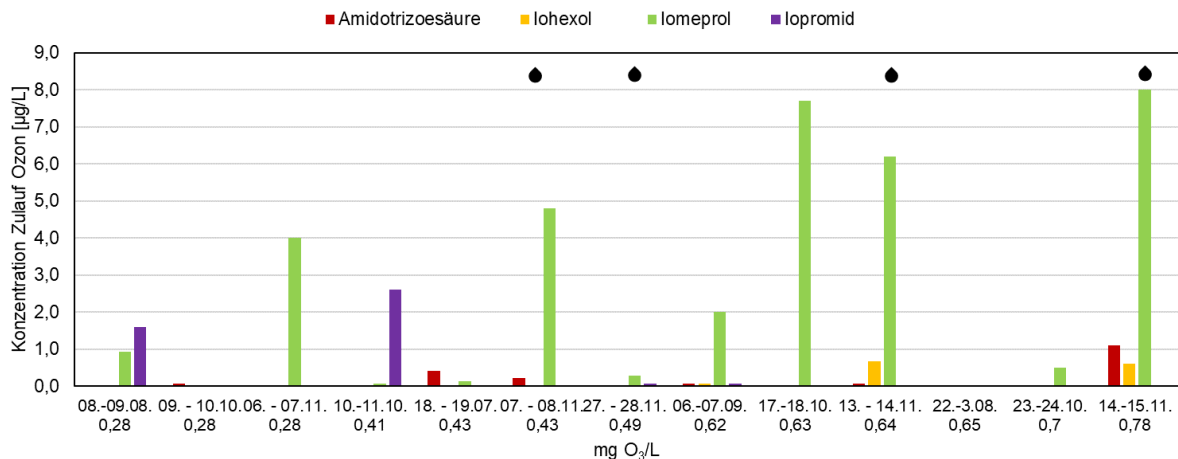


Abbildung 21: Spurenstoffkonzentration Röntgenkontrastmittel im Zulauf zur Ozonanlage

5.3.2 Vergleich der Spurenstoffelimination zwischen Halbtechnischer Ozonanlage und Ozonlaboranlage

In Abbildung 22 ist die Spurenstoffelimination aller untersuchten Substanzen (vgl. Tabelle 4) dargestellt, eingeteilt in sehr gut (a) und weniger gut (b) eliminierbare Substanzen sowie Röntgenkontrastmittel (c). Das Röntgenkontrastmittel Iopamidol wurde im Zulauf der Ozonanlage nicht nachgewiesen, weshalb diese Substanz nicht in der Abbildung dargestellt ist. Tendenziell wurde die Elimination im Labormaßstab im Vergleich zur Elimination im halbtechnischen Maßstab überschätzt.

Die sehr gut eliminierbaren Substanzen Carbamazepin und Diclofenac wurden in der halbtechnischen Pilotanlage durchschnittlich zu 88 % bzw. 92 % eliminiert. Im Labormaßstab betrug die Reduktion 93 % bzw. 99 %.

Tendenziell ist die Abweichung zwischen den Messwerten im Pilot- und Labormaßstab bei höheren Ozondosen weniger stark ausgeprägt.

Die geforderte mittlere Elimination von 80 % der sieben, in Baden-Württemberg zur Bewertung der Spurenstoffelimination, heranzuziehenden Substanzen wurde in der halbtechnischen

Anlage ab einer spezifischen Ozondosis von 0,70 mg O₃/mg DOC erreicht, während bei der Laborozonung dieser Wert bereits ab einer Dosis von 0,32 mg O₃/mg DOC mit 91 % deutlich übertroffen wurde. Als Grund für die höhere Eliminationsleistung bei der labortechnischen Ozonbehandlung der Abwasserproben ist zum einen die Eintragsart zu nennen. Durch die Direktdosierung wirkt kurzzeitig und punktuell eine extrem hohe Ozondosis auf das Abwasser, was im halbtechnischen Maßstab durch den Eintrag über Diffusoren nicht der Fall ist.

5 Ergebnisse der Versuchsbetriebs

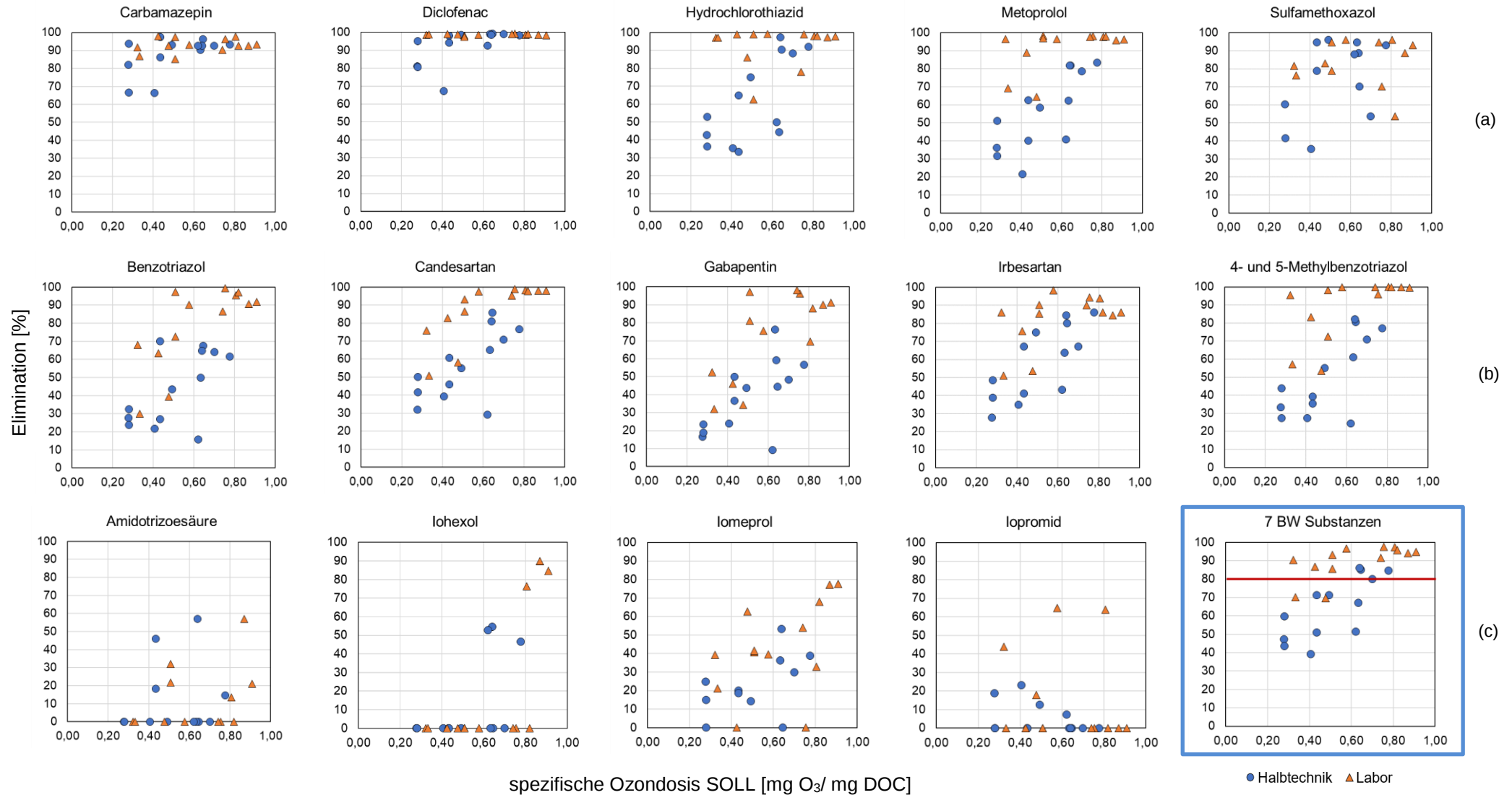


Abbildung 22: Vergleich der Elimination sehr gut (a) und gut (b) eliminierbarer Substanzen sowie Röntgenkontrastmitteln (c) durch die halbtechnische Ozonanlage (●) und Ozonlaboranlage (▲)

5.3.3 Spurenstoffelimination im GAK-Filter

Die SOLL Ozondosis wurde während der Beprobung des GAK-Filters auf 3 mg O₃/L eingestellt, um möglichst vergleichbare Konzentrationen der Spurenstoffe im Zulauf des GAK-Filters zu erzielen. In Tabelle 9 sind die Spurenstoffkonzentrationen der analysierten Einzelsubstanzen im Zulauf und Ablauf des GAK-Filters dargestellt.

Tabelle 9: Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf und Ablauf des GAK-Filters

Gesamtdurchsatz GAK-Filter bis zum Zeitpunkt der Probenahme [m³]			ca. 423		ca. 445		ca. 445	
Wetter			trocken		Regen		Regen	
Durchfluss zum Zeitpunkt der Probenahme [m³/h]			1		0,8		0,8	
Bettvolumina			423		558		558	
Stoffgruppe	Einzelsubstanz	Einheit	18.-19.07.		07.-08.11.		27.-28.11.	
			Zulauf GAK	Ablauf GAK	Zulauf GAK	Ablauf GAK	Zulauf GAK	Ablauf GAK
Korrosionsschutzmittel	1H-Benzotriazol*	µg/L	0,27	<0,05	0,90	<0,05	1,30	0,09
	Σ 4- und 5-Methylbenzotriazol*		0,17	<0,05	11,00	0,06	7,20	0,21
Humanarzneimittel	Candesartan		0,55	<0,05	0,52	<0,05	0,45	<0,05
	Carbamazepin*		<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025
	Diclofenac*		<0,025	<0,025	0,06	<0,025	<0,025	<0,025
	Gabapentin		3,30	0,06	0,46	<0,05	0,73	0,19
	Hydrochlorothiazid*		0,74	<0,05	0,46	0,10	0,35	<0,05
	Irbesartan*		0,19	<0,05	0,10	<0,05	0,35	<0,05
	Metoprolol*		0,27	<0,025	0,24	<0,025	0,15	<0,025
	Sulfamethoxazol		<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025
Röntgenkontrastmittel	Iopamidol		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Amidotrizoesäure		0,40	<0,05	0,18	0,07	<0,05	0,07
	Iohexol		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Iomeprol		0,12	<0,05	3,90	0,25	0,24	0,13
	Iopromid		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,06	<0,05

Aufgrund des im begrenzten zeitlichen Rahmen des Projektes erreichten geringen Durchsatzes im GAK-Filter (Mai – November 2023), war die eingesetzte Kohle noch sehr frisch

und unbeladen, weshalb die Adsorptionskapazität entsprechend hoch war. Der Großteil der Konzentrationen der untersuchten Substanzen im Ablauf des GAK-Filters konnte daher analytisch nicht bestimmt werden, da sie unterhalb der Bestimmungsgrenze des Analyseverfahrens lagen. Bei den Humanarzneimitteln wurden in vereinzelt Proben Gabapentin und Hydrochlorothiazid im Ablauf des GAK-Filters festgestellt. Korrosionsschutzmittel wurden mit zunehmendem Durchsatz in steigender Konzentration nachgewiesen. Von den Röntgenkontrastmitteln wurden Amidotrizoesäure und Iomeprol mit zunehmendem Durchsatz auch im Ablauf nachgewiesen. Durch die höhere Konzentration der Substanz Gabapentin im Zulauf zum GAK-Filter, sowie dem höheren Durchfluss und der damit einhergehenden geringeren Aufenthaltsdauer wurde die Substanz bei der ersten Probenahme vom 18.-19.07. nicht bis unterhalb der Bestimmungsgrenze eliminiert. Hydrochlorothiazid lag bei der zweiten Beprobung in höheren Konzentrationen vor als bei der letzten, sodass sich die niedrigere Elimination darüber begründen lassen kann. Die Korrosionsschutzmittel 1H-Benzotriazol und 4- und 5-Methylbenzotriazol liegen generell in vergleichbar hohen Konzentrationen vor, weshalb trotz hoher Elimination noch ein Nachweis im Ablauf des GAK-Filters gelingt. Die Elimination über den GAK-Filter bezogen auf den Ablauf der Ozonstufe lag jedoch bei allen Einzelsubstanzen über 80 %. Um eine Aussage über die Lebensdauer der GAK, den Durchbruch der Spurenstoffe oder die Einflüsse äußerer Faktoren und Prozessparameter, wie Durchfluss, Rückspülung etc. machen zu können, war der Versuchszeitraum nicht ausreichend.

5.3.4 Spurenstoffelimination im BAK-Verfahren

Vom 07. – 08.11.2023 wurde eine umfassende Analyse aller Spurenstoffe über die gesamte Kläranlage durchgeführt. D.h. es wurden nicht nur die drei Probenahmestellen der Pilotanlage (Ablauf NKB, Ablauf Ozon, Ablauf GAK), sondern zusätzlich auch der Ablauf der Vorklärung (VKB) mit untersucht. Die Eliminationen sind in Abbildung 23 dargestellt.

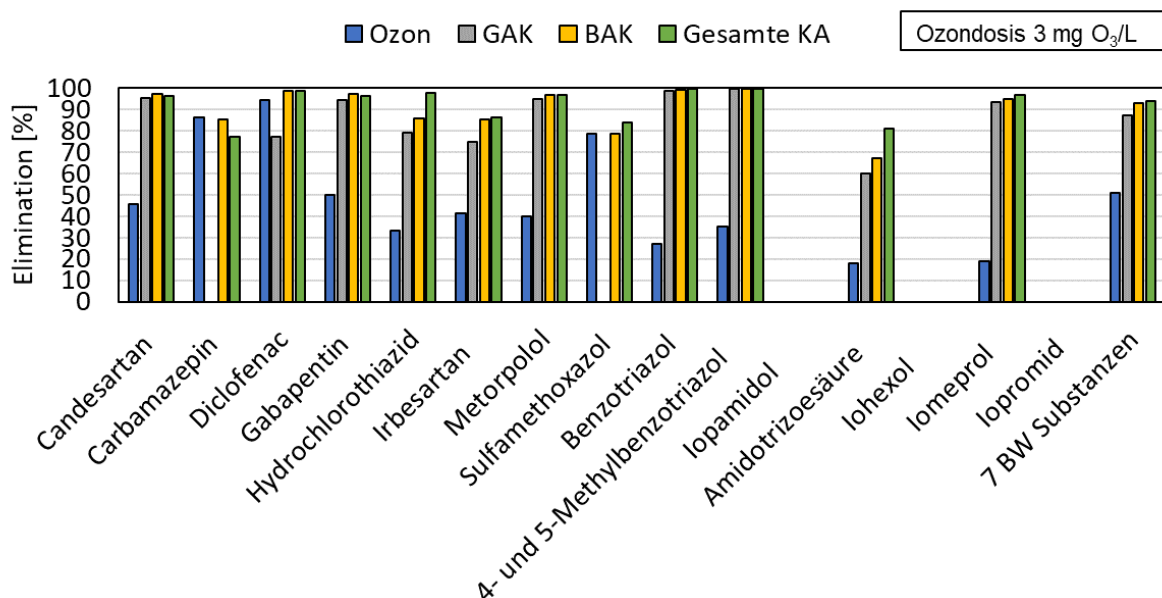


Abbildung 23: Elimination der Einzelsubstanzen über die einzelnen Verfahrensstufen der Gesamten Kläranlage inkl. Pilotanlage

Die Pilotanlage wurde auf eine SOLL Ozondosis von 3,0 mg/L eingestellt, welche in einer spezifischen Ozondosis von 0,43 mg O₃/mg DOC resultierte. Die sieben in BW zur Beurteilung der Spurenstoffelimination heranzuziehenden Substanzen wurden durch die Einbindung des BAK-Verfahrens in Bezug auf den Ablauf des VKB zu 94 % eliminiert. In der Ozonstufe fand eine Reduktion von 51 % statt, während in der GAK-Stufe nochmals eine Reduktion von 87 % erzielt wurde (jeweils im Bezug zur Vorstufe). Es ist davon auszugehen, dass die Eliminationsleistung des GAK-Filters mit der Zeit abnimmt. Durch die alleinige Ozonung des Abwassers hätte in dieser Messung mit der spezifischen Ozondosis von 0,43 mg O₃/mg DOC der Grenzwert nicht eingehalten werden können. In Kombination mit dem GAK-Filter ist davon auszugehen, dass eine weitere Reduktion der Ozondosis möglich ist ohne die Einhaltung des Grenzwertes zu gefährden. Mit abnehmender Leistungsfähigkeit des GAK-Filters, kann die Ozondosis entsprechend wieder nach oben angepasst werden. Dies verdeutlicht die große Flexibilität und das Einspar- und Optimierungspotenzial des Verfahrens bezüglich der Prozessführung und Betriebsmittel. Eine definierte Aussage diesbezüglich kann leider aufgrund der geringen Versuchsdauer und dadurch erfassten eingeschränkten Datenbasis nicht getroffen werden.

5.5 Stufenversuch

Tendenziell nähert sich bei höheren Ozondosen die halbtechnische Elimination der labortechnischen Elimination an.

Auch im Stufenversuch bestätigt sich die Überschätzung der benötigten Ozondosis im Labortechnischen Maßstab. Die geforderte Elimination von 80 % der 7 BW Substanzen wurde ab einer spezifischen Ozondosis von 0,78 mg O₃/mg DOC mit 84 % erreicht, während im Labormaßstab bereits eine Dosis von 0,43 mg O₃/mg DOC für eine 85 %ige Elimination ausreichend war.

5 Ergebnisse der Versuchsbetriebs

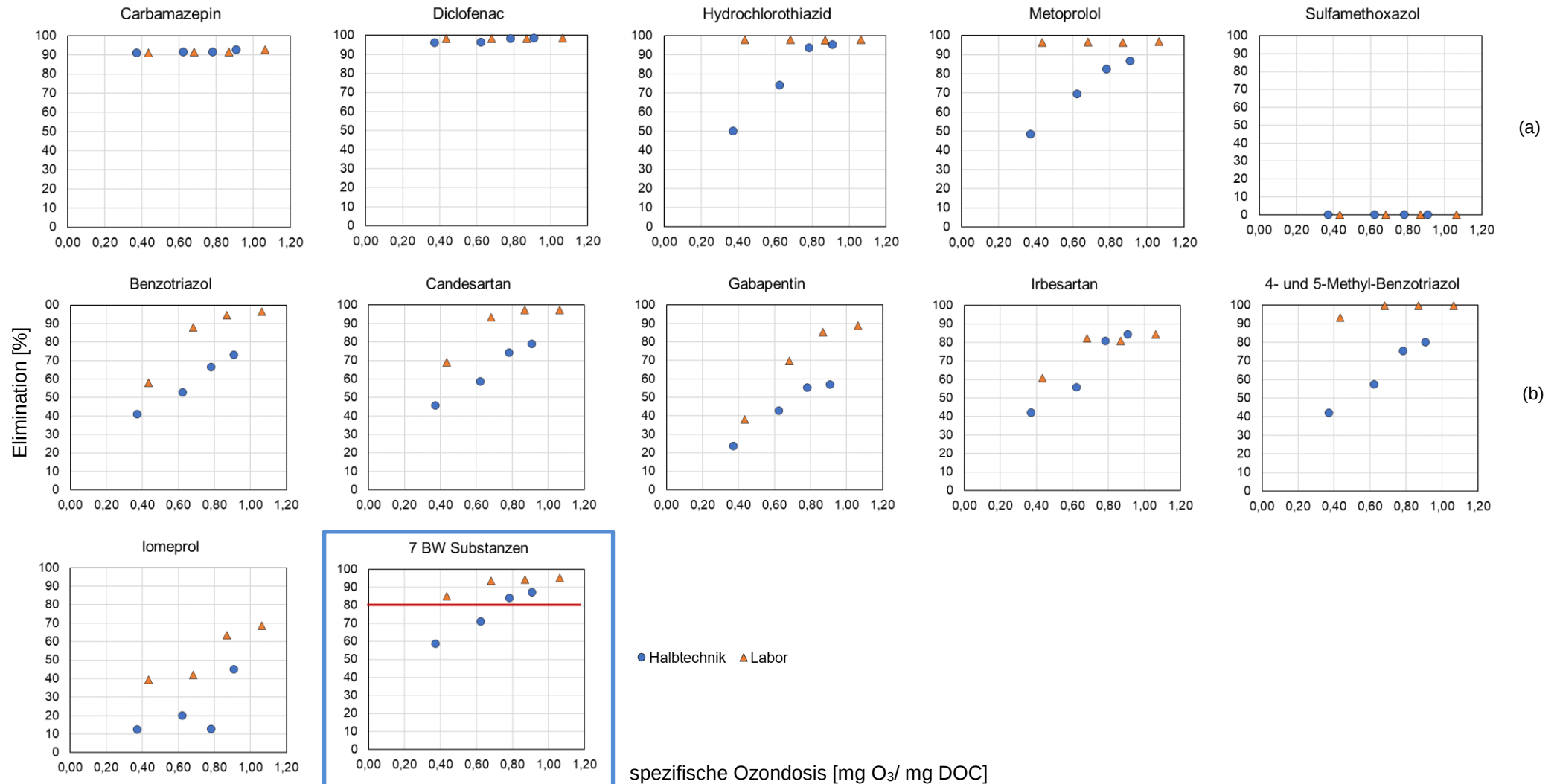


Abbildung 24: Vergleich der Elimination sehr gut (a) und gut (b) eliminierbarer Substanzen sowie Röntgenkontrastmitteln (c) durch die halbtechnische Ozonanlage (●) und Ozonlaboranlage (▲).

5.6 Bromatbildung

5.6.1 Halbtechnische Untersuchungen

Bei der Ozonung von bromidhaltigem Abwasser kann es ab bestimmten Konzentrationen zur Bildung von Bromat kommen. Bromat gilt als kanzerogen, sodass laut Trinkwasserverordnung im Trinkwasser ein Grenzwert von 0,01 mg/L eingehalten werden muss. Für Abwasser liegen derzeit noch keine Grenzwerte vor. In der Schweiz wurde jedoch aus ökotoxikologischen Studien ein Vorschlag für eine Umweltqualitätsnorm (UQN) von 0,05 mg/L für Bromat im Gewässer abgeleitet (Oekotoxzentrum 2015). Weiterhin gilt die Eignung des Ozonverfahrens laut Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute (VSA) für Kläranlagen ab einer Bromidkonzentration von 100 bis 400 µg/L als unklar, weshalb die Durchführung von Ozonlabortests empfohlen wird (VSA 2017). Nach Einschätzung der Deutschen Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (DWA) bedarf es ab Bromidkonzentrationen im Abwasser > 150 µg/L einer fallspezifischen Einschätzung durch Labor- oder Pilotversuche (DWA 2022). In Abbildung 25 ist die Bromidkonzentration im Zulauf zur halbtechnischen Ozonanlage dargestellt. Durchschnittlich wurde eine Bromidkonzentration von 160 µg/L festgestellt. Maximal wurden 240 µg/L gemessen. Ein signifikanter Rückgang der Bromidkonzentration in Ozon- und GAK-Stufe konnte während keiner Messung festgestellt werden. Die durchschnittlich geringere Bromidkonzentration im Ablauf des GAK-Filters ist auf die niedrigere Probenanzahl (n=3) zurückzuführen. Es konnte lediglich in einer Probe des Ablaufs der Ozonung vom 06. - 07.09.23 eine Bromatbildung von 8 µg/L bei der maximal untersuchten IST Ozondosis von 3,9 mg O₃/L bzw. 0,6 mg O₃/mg DOC festgestellt werden. In allen weiteren Proben lag die Bromatkonzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze von 5 µg/L. Anhand der vorliegenden Daten ist eine mögliche Bromatbildung durch die halbtechnische Ozonierung des Abwassers des LFKW ab einer Ozondosis von 0,6 mg O₃/mg DOC nicht auszuschließen.

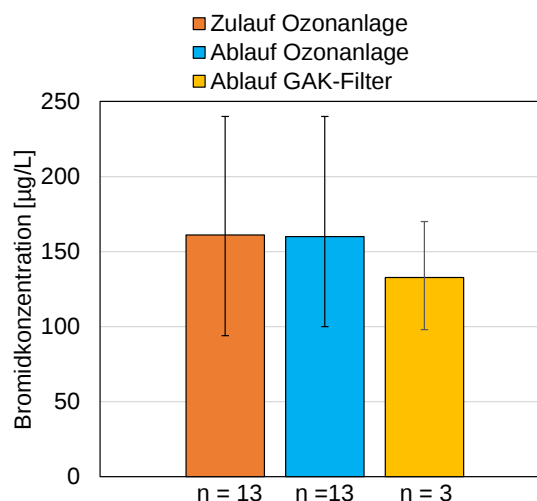


Abbildung 25: Bromidkonzentration im Zulauf zur halbtechnischen Ozonanlage

5.6.2 Laborozonversuche

In Abbildung 26 ist die Bromidkonzentration vor und nach der Behandlung der Abwasserprobe im Labor, sowie die Bromatkonzentration und Bromatausbeute dargestellt.

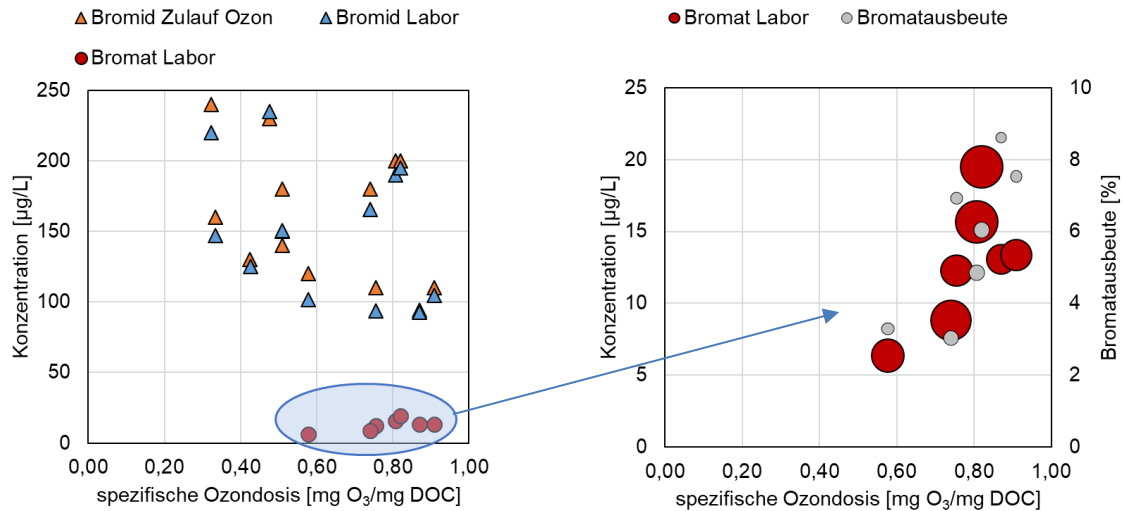


Abbildung 26: Bromatbildung im Labormaßstab

Tendenziell konnte ein Rückgang der Bromidkonzentration nach der Behandlung der Abwasserproben im Labor festgestellt werden, was die Bildung von Bromat vermuten lässt. Ab einer spezifischen Ozondosis von 0,5 $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$ wurde in den Laborproben eine Bromatbildung von 6,4 bis 19,5 mg/L beobachtet, welche mit der Ozondosis, aber auch mit der Ausgangsbromidkonzentration korreliert. Letztere wird durch die Blasengröße graphisch dargestellt. Je höher die spezifische Ozondosis und die Ausgangsbromidkonzentration, desto mehr Bromat wurde nachgewiesen. Die Bromatausbeute beschreibt, wie viel Bromat im Verhältnis zur eingesetzten Menge an Bromid gebildet wird. Sie gibt an, wie viele Mol Bromat pro Liter entstehen, ausgehend von der im Wasser vorhandenen molaren Konzentration an Bromid. Die Bromatausbeute korreliert ebenfalls mit der Ozondosis und lag zwischen 3,3 % und 8,6 %.

Im halbertechnischen Maßstab wurde bei einer spezifischen Ozondosis von 0,6 $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$ in einer Probe Bromat in einer Konzentration von 8 $\mu\text{g/L}$ nachgewiesen. Allerdings wurde bei ähnlichen Bromidausgangskonzentrationen im Zulauf und selbst höheren Ozondosen bis 0,9 $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$ keine weitere Bromatbildung gemessen.

Die Laborozonversuche überschätzen daher die Bromatbildung im Vergleich zu den halbertechnischen Versuchen. Der reale Betrieb einer halbertechnischen oder großtechnischen Anlage unterliegt weiteren Einflüssen, welche im Labormaßstab nicht abgebildet werden können. Bei der Injektion von Starkwasser wird zudem punktuell eine sehr hohe Ozonkonzentration in die Probe eingetragen, was sich förderlich auf die Bildung von Bromat auswirken kann. Dennoch sind die Laborozonversuche ein guter Indikator dafür, ab welcher spezifischer Ozondosis mit einer Bromatbildung in spezifischen Abwässern zu rechnen sein könnte und bieten eine gute Basis für eine Entscheidungsfindung der Betreiber.

5.6.3 Stufenversuch

In Abbildung 27 ist die Bromidkonzentration vor und nach der Behandlung der Abwasserprobe des Stufenversuches im Labor, sowie die Bromatkonzentration und Bromatausbeute dargestellt.

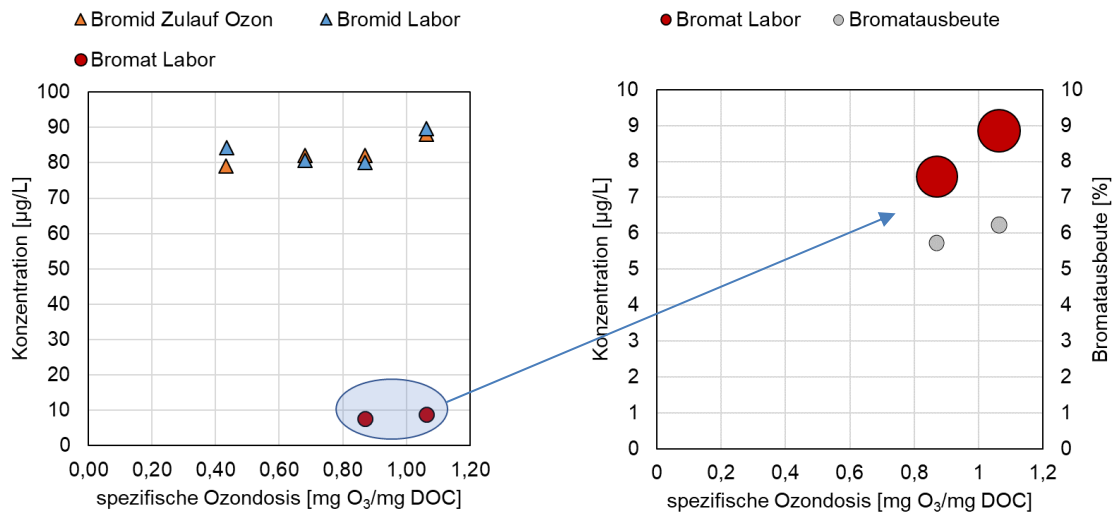


Abbildung 27: Bromatbildung im Stufenversuch

Die Bromidkonzentration im Zulauf der Ozonanlage stieg im Laufe der Durchführung des Stufenversuches von anfänglich 79 $\mu\text{g/L}$ auf 88 $\mu\text{g/L}$ an, lag allerdings mit durchschnittlich 83 $\mu\text{g/L}$ weit unterhalb der Konzentrationen von durchschnittlich 160 $\mu\text{g/L}$, die im Rahmen der regulären Messkampagnen gemessen wurden. Bromidkonzentrationen im Ablauf der Ozonanlage blieben ähnlich. Im Stufenversuch wurde im halbtechnischen Maßstab selbst bei der maximalen Ozondosis von 0,9 $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$ keine Bromatbildung festgestellt, während in den Vergleichsmessungen in lediglich einer mit 0,6 $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$ ozonierten Probe eine Bromatbildung von 8 $\mu\text{g/L}$ nachgewiesen werden konnte. Bei den Vergleichsmessungen der Stufenversuche im Labor wurde ab einer spezifischen Ozondosis von 0,9 $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$ Bromat in einer Konzentration von 8 $\mu\text{g/L}$ in der Probe nachgewiesen. Die Bromatausbeute lag bei 6 %. Im regulären Messprogramm wurde ab einer spezifischen Ozondosis von 0,5 $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$ in den Laborproben eine Bromatbildung von 6,4 bis 19,5 $\mu\text{g/L}$ beobachtet, was jedoch mit der wesentlich höheren Ausgangsbromidkonzentration zusammenhängt. Die Ergebnisse des Stufenversuches bestätigen jedoch die Korrelation zwischen Ozondosis und Bromidausgangskonzentration aus den vorherigen Laborozonversuchen.

5.7 Ozonzehrung

Neben den Vergleichsmessungen im Labor- und halbtechnischen Maßstab wurden auch Ozonzehrungsversuche mit dem Abwasser des LFKW durchgeführt. Im Folgenden sind die Ergebnisse von vier unterschiedlichen Proben des Ablaufs der Nachklärung des LFKW bzw. des Zulaufs zur Ozonanlage, welche entsprechend der Arbeitsanweisung (vgl. Anhang) einem Ozonzehrungsversuch unterzogen worden, dargestellt. Die relative Abnahme der Ozonkonzentration ($c(\text{O}_3)/c_0(\text{O}_3)$) wurde für jede Probenentnahme berechnet und die Ozonzehrungskurven über die Zeit aufgetragen (Abbildung 28).

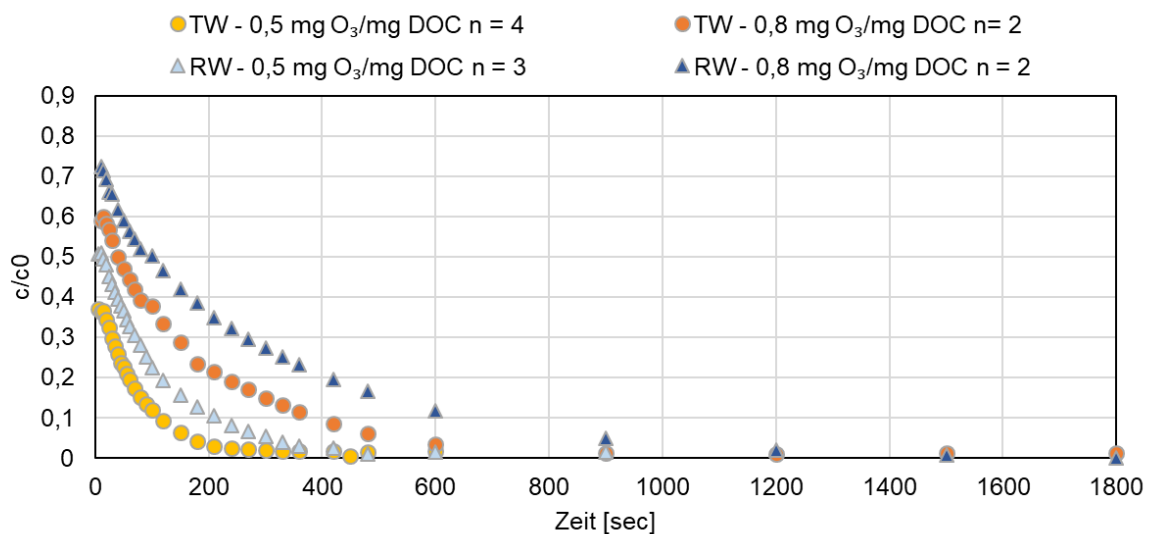


Abbildung 28: Ozonzehrungskurven des Ablaufs der Nachklärung des LFKW bei verschiedenen spezifischen Ozondosen unter Trocken- (TW) und Regenwetterbedingungen (RW)

Die durchschnittliche DOC-Konzentration aller vier Proben lag bei 5,6 mg/L. Zur Übersichtlichkeit wurden für die Darstellung jeder Ozonzehrungskurve die Mittelwerte aus der in Zwei- Drei- oder Vierfachbestimmung durchgeführten Versuchen verwendet. Die Mehrfachbestimmung ist sinnvoll, um Handhabungsfehler durch das Personal und systematische Fehler zu minimieren. Untersucht wurden Dosen von 0,5 und 0,8 mg O₃/mg DOC, wobei bei der Berechnung der notwendigen Dosierung keine Nitritkorrektur durchgeführt wurde. Zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung befand sich die Methodik und Erstellung der Arbeitsanweisung noch in Überarbeitung, weshalb kein vollkommen einheitliches Vorgehen möglich war. Für die Regenwetterproben wurde bei gleicher Ozondosierung nach einem längeren Zeitintervall noch eine höhere Restozonkonzentration nachgewiesen als für die Trockenwetterproben. Die genaue Zehrungszeit wurde ermittelt, indem der logarithmische Verlauf der relativen Ozonkonzentrationsabnahme über die Zeit dargestellt und durch die Messpunkte jeweils eine lineare Regression durchgeführt wurde (Abbildung 29).

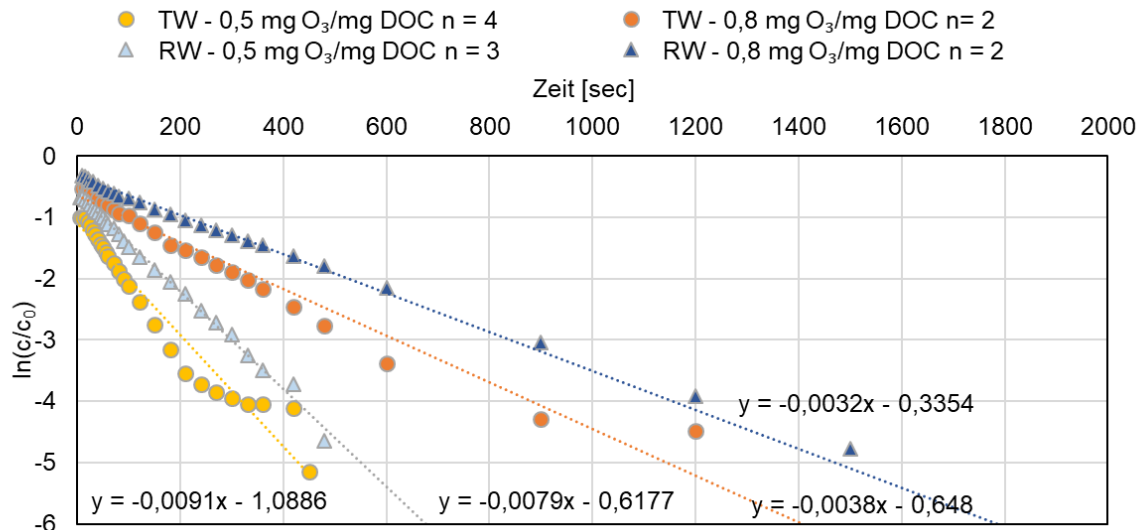


Abbildung 29: Logarithmische Darstellung der Ozonzehrungskurven des Ablaufs der Nachklärung des LFKW verschiedenen spezifischen Ozondosen unter Trocken- (TW) und Regenwetterbedingungen (RW)

Mittels Formel 4 wurde aus den Steigungen der Regressionsgeraden die Zehrungszeiten für die verschiedenen spezifischen Ozondosen bestimmt.

$$t = \ln(ct/c_0) / k \quad (4)$$

Mit:

t = Zehrungszeit

ct = Ozonkonzentration bei der die Ozonzehrung als beendet gilt (hier 0,05 mg/L)

c₀ = Anfangskonzentration Ozon [mg/L]

k = Steigung der log-Regressionsgeraden

Messpunkte, welche nach Erreichen eines Plateaus auf keinen weiteren Rückgang der Ozonkonzentration schließen ließen wurden bei der Erstellung der Regressionsgeraden nicht inkludiert. So mit ergaben sich für das Abwasser des LFKW Zehrungszeiten von 8 Minuten bei einer Ozondosis von 0,5 mg O₃/mg DOC und 20 Minuten bei einer Ozondosis von 0,8 mg O₃/mg DOC. Unter Regenwetterbedingungen erhält man Zehrungszeiten von 8 Minuten bei einer Ozondosis von 0,5 mg O₃/mg DOC und 23 Minuten bei einer Ozondosis von 0,8 mg O₃/mg DOC. Somit ist bei den Regenwetterproben geringfügig länger Restozon im Abwasser enthalten als bei den Trockenwetterproben. Es ist zu berücksichtigen, dass die Versuchsdurchführung der Optimierung der Arbeitsanweisung und der Ozonzehrungsversuche diente, sodass eine gewisse Fehlerbehaftung nicht auszuschließen ist. Zur Validierung der finalen Arbeitsanweisung sind weitere Versuche empfehlenswert.

6 Untersuchungen Kläranlage Donaueschingen

Zur Untersuchung der Übertragbarkeit der Messergebnisse sollte die halbtechnische Ozonanlage inklusive des GAK-Filters ursprünglich auf die Kläranlage Donaueschingen transferiert werden und alle Untersuchungen dort wiederholt und validiert werden. Aufgrund der in Kapitel 5.1 erläuterten Herausforderungen im Projekt konnten diese Untersuchungen nicht durchgeführt werden. Als Kompromiss wurden daher mit dem Abwasser der KA Donaueschingen Laborozonversuche zur Spurenstoffelimination, Bromatbildung und zur Ozonzehrung durchgeführt. Die Ergebnisse sollen mit den Ergebnissen der Untersuchungen auf dem LFKW der Universität Stuttgart verglichen und in den Kontext eingeordnet werden. In Tabelle 10 sind die durchgeführten Probenahmen und Untersuchungen mit dem Abwasser des Ablaufs der Nachklärung der KA Donaueschingen zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 10: Probenahmen und Untersuchungsprogramm mit dem Ablauf der Nachklärung der KA Donaueschingen

Probe- nahme	Datum	Wetter	DOC [mg/L]	SAK ₂₅₄ [m ⁻¹]	Spurenstoff- elimination	Bromat- bildung	Ozon- zehrung
PN 1	09.11.2023	TW	12,6	5,6	X	X	
PN 2	21.11.2023	RW	11,6	4,5	X	X	X
PN 3	22.11.2023	TW	11,9	4,7	X	X	X

6.1 Spurenstoffelimination

6.1.1 Spurenstoffkonzentrationen

In Abbildung 30 sind die Spurenstoffkonzentrationen in den Proben des Ablaufs der Nachklärung dargestellt, welche als Basis für die Laborozonversuche dienen.

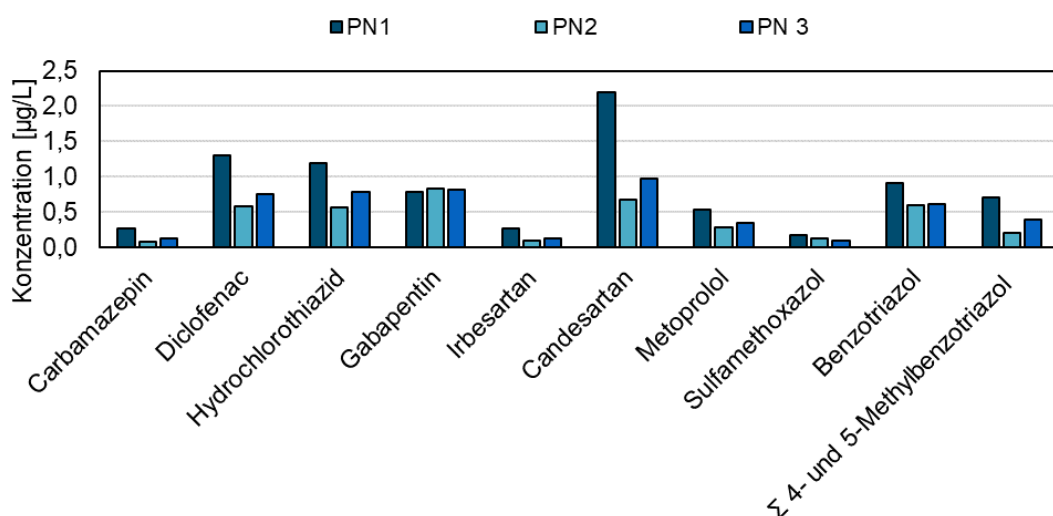


Abbildung 30: Spurenstoffkonzentrationen im Ablauf der Nachklärung der KA Donaueschingen

Die Konzentrationen liegen in einem niedrigeren Bereich im Vergleich zum LFKW. So liegen die Korrosionsschutzmittel 1H-Benzotriazol und 4- und 5-Methylbenzotriazol in maximalen Konzentrationen von 0,62 µg/L bzw. 0,39 µg/L vor, während im Ablauf des NKB des LFKW Konzentrationen von bis zu 19 bzw. 37 µg/L nachgewiesen wurden. Für die meisten Substanzen spiegelt sich der Einfluss des Regenwetters in einer Konzentrationsreduktion wieder. Tendenziell ist die Spurenstoffbelastung der Probe PN 1 am höchsten während die Belastung in PN 2 am niedrigsten ist.

6.1.2 Spurenstoffelimination

In Abbildung 31 ist die im Laborozonversuch ermittelte Spurenstoffelimination in den drei durchgeführten Probenahmen für Ozondosen von 0,3, 0,5 und 0,8 mg O₃/mg DOC dargestellt. Die sehr gut eliminerbaren Substanzen Carbamazepin, Diclofenac, Hydrochlorothiazid und Sulfamethoxazol wurden unabhängig von der Ozondosis in allen Versuchen zu über 80 % eliminiert. Bei Irbesartan, Metoprolol und 4- und 5-Methylbenzotriazol war eine Dosis von 0,3 mg O₃/mg DOC nicht immer ausreichend um eine Elimination über 80 % zu erzielen. Jedoch hatte die Erhöhung der Dosis von 0,5 mg O₃/mg DOC auf 0,8 mg O₃/mg DOC keine nennenswerte Erhöhung der Spurenstoffelimination dieser Substanzen zur Folge. Außerdem konnte teilweise eine Reduktion der Elimination bei PN 2 aufgrund der Regenwetterbedingungen festgestellt werden. Gabapentin, Candesartan und 1H-Benzotriazol wurden mit zunehmender Ozondosis auch vermehrt eliminiert. Um die geforderte Elimination von 80 % der sieben in BW zur Beurteilung der Spurenstoffelimination heranzuziehenden Substanzen einhalten zu können, war bei den Trockenwetterproben PN 1 und PN 3 mindestens eine Ozondosis von 0,5 mg O₃/mg DOC notwendig. Bei der Regenwetterprobe PN 2 war selbst die maximale Dosis von 0,8 mg O₃/mg DOC nicht ausreichend: es wurde eine Elimination von maximal 76 % erzielt. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit von flexiblen und Anpassungsfähigen Verfahrenstechniken zur Spurenstoffelimination, welche auf wechselnde Abwasserzusammensetzungen anpassbar sind.

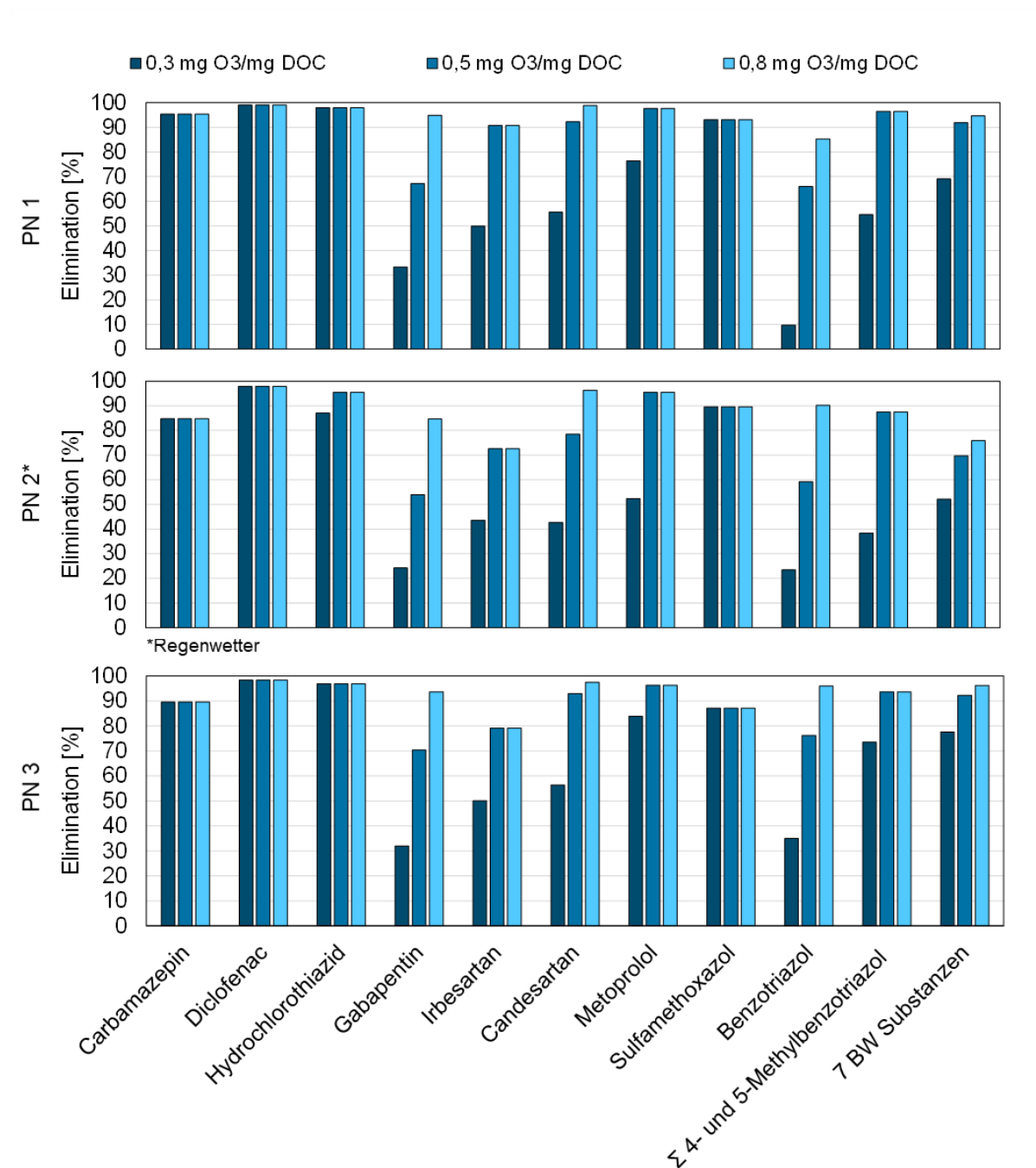


Abbildung 31: Spurenstoffelimination durch Laborozonung des Ablaufs der Nachklärung der KA Donaueschingen

6.2 Bromatbildung

In Abbildung 32 ist die Bromidkonzentration und die Bromatbildung nach der Ozonung der einzelnen Abwasserproben dargestellt.

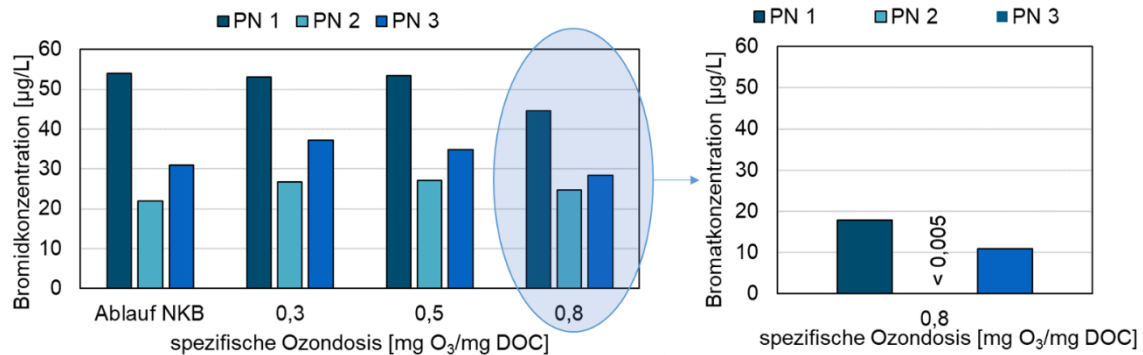


Abbildung 32: Bromidkonzentration und Bromatbildung im Abwasser der KA Donaueschingen

Die Bromidkonzentration im Ablauf der Nachklärung lag zwischen 54 und 22 µg/L, wobei in der Regenwetterprobe (PN 2) die niedrigste Bromidkonzentration festgestellt wurde. Diese Werte liegen deutlich unterhalb der im LFKW gemessenen Konzentrationen von durchschnittlich 160 µg/L. Tendenziell wurde mit zunehmender Ozondosis eine Abnahme der Bromidkonzentration festgestellt. Die leicht erhöhte Bromidkonzentration in den letzten beiden Proben PN 2 und PN 3 nach der Zugabe von 0,3 mg O₃/mg DOC ist vermutlich auf Messunsicherheiten in der Analytik sowie auf Handhabungsfehler im Versuchsaufbau zurückzuführen. Zur Bromatbildung kam es lediglich ab einer Ozondosis von 0,8 mg O₃/mg DOC in den Trockenwetterproben PN 1 und PN 3 welche eine höhere Ausgangskonzentration an Bromid aufwiesen als PN 2.

6.3 Ozonzehrung

Die zwei 24h-Mischproben PN 2 und PN 3 des Ablaufs der Nachklärung der KA Donaueschingen wurden entsprechend der Arbeitsanweisung (vgl. Anhang) einem Ozonzehrungsversuch ähnlich dem in Kapitel 5.7 unterzogen. Die relative Abnahme der Ozonkonzentration ($c(\text{O}_3)/c_0(\text{O}_3)$) wurde für jede Probenentnahme berechnet und die Ozonzehrungskurven über die Zeit aufgetragen (Abbildung 33). Zur Übersichtlichkeit wurden für die Darstellung jeder Ozonzehrungskurve die Mittelwerte aus den, in Dreifachbestimmung durchgeführten, Versuchen verwendet. Die Mehrfachbestimmung ist sinnvoll, um Handhabungsfehler durch das Personal und systematische Fehler zu minimieren. Untersucht wurden Dosen von 0,5 und 0,8 mg O₃/mg DOC, wobei bei der Berechnung der notwendigen Dosierung eine Nitritkorrektur durchgeführt wurde. Dadurch wird die aufgrund der Nitritzehrung entstehende Differenz in der Ozondosis ausgeglichen.

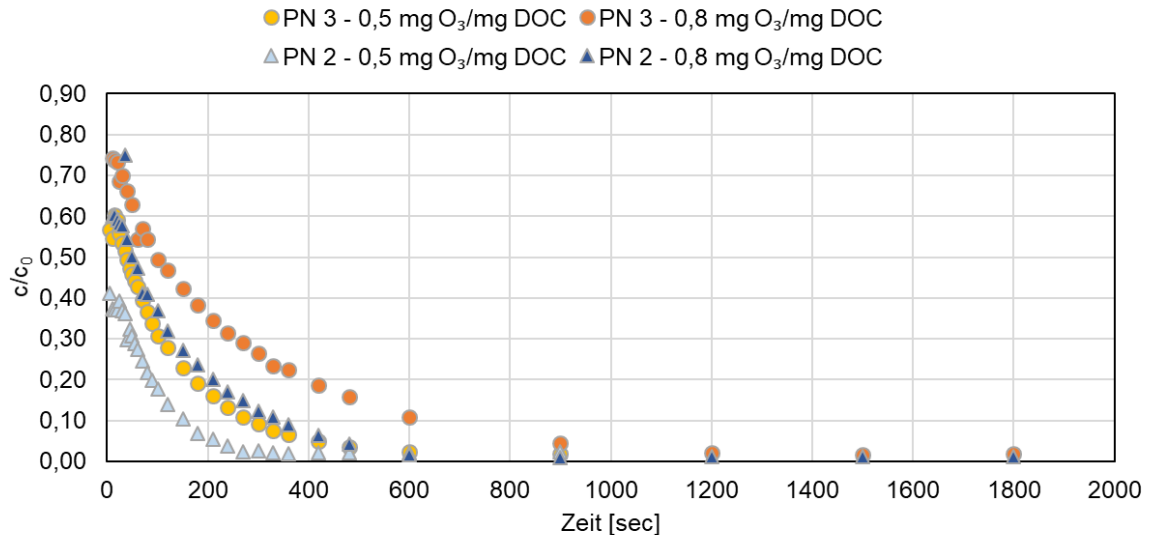


Abbildung 33: Ozonzehrungskurven des Abwassers der KA Donaueschingen bei verschiedenen spezifischen Ozondosen unter Trocken- (PN 3) und Regenwetterbedingungen (PN 2)

Für die Trockenwetterprobe PN 3 wurde nach einem längeren Zeitintervall noch eine Restozonkonzentration nachgewiesen als für die Regenwetterprobe PN 2. Die genaue Zehrungszeit wurde ermittelt, indem der logarithmische Verlauf der relativen Ozonkonzentrationsabnahme über die Zeit dargestellt und durch die Messpunkte jeweils eine lineare Regression durchgeführt wurde (Abbildung 34).

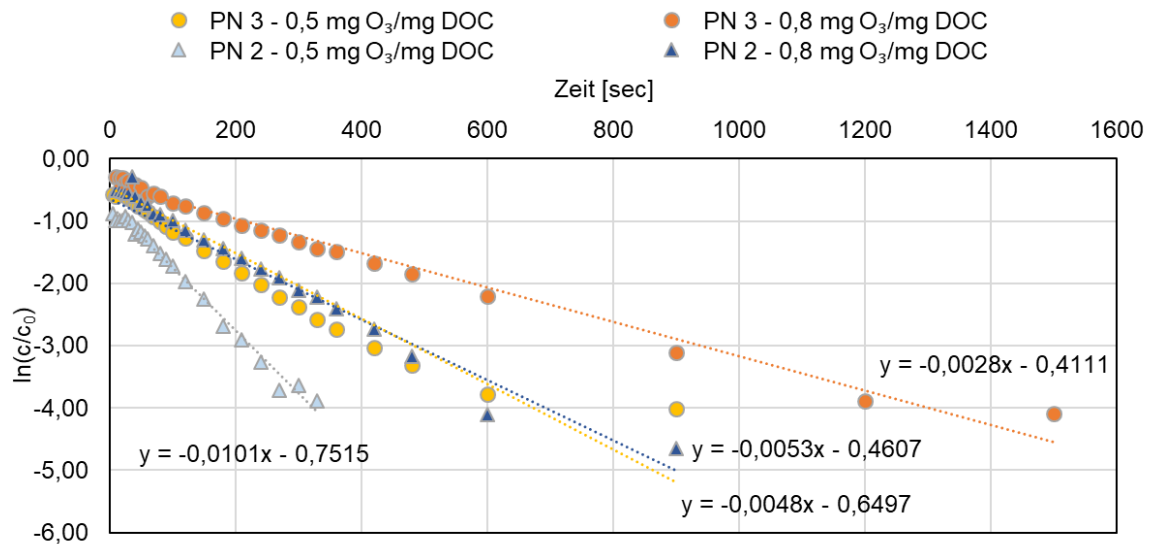


Abbildung 34: Logarithmische Darstellung der Ozonzehrungskurven

Unter Trockenwetterbedingungen ergeben sich somit nach Formel (4) (vgl. Kapitel 5.7) für das Abwasser KA Donaueschingen Zehrungszeiten von 14 Minuten bei einer Ozondosis von 0,5 mg O_3 /mg DOC und 26 Minuten Ozondosis von 0,8 mg O_3 /mg DOC. Unter Regenwetterbedingungen erhält man Zehrungszeiten von 6 Minuten bei einer Ozondosis von 0,5 mg O_3 /mg DOC und 13 Minuten Ozondosis von 0,8 mg O_3 /mg DOC. Da im Labormaßstab immer eine DOC-spezifische Dosierung erfolgt, dürften Abwasserinhaltsstoffe organischen

Ursprungs die Ergebnisse nicht maßgeblich beeinflussen. Die Ergebnisse sind gegensätzlich zu den Ergebnissen der Zehrungsversuche mit dem Abwasser des LFKW. Um eine endgültige Aussage über das Verhalten der Ozonzehrung unter verschiedenen Wetterbedingungen treffen zu können, sind weitere Versuche in einem intensiveren Messumfang notwendig. Die tendenziell längeren Zehrzeiten im Trocken- und Regenwetterfall im Abwasser der KA Donaueschingen können auch an der generell etwas niedrigeren DOC- und Spurenstoffkonzentration als im Abwasser des LFKW liegen. Auch Abweichungen in der Methodik, wie beispielsweise die Durchführung der Nitritkorrektur können Unterschiede in den Ergebnissen verursachen. Auch hier sind weitere Vergleichsmessungen mit realen Abwässern empfehlenswert, um allgemeingültige Aussagen treffen zu können.

7 Fazit und Ausblick

Ziel des 2. Moduls des Forschungsvorhabens „Entwicklung einer Untersuchungskonzeption zur Überprüfung der Spurenstoffelimination aus Abwässern mit Ozon und Aktivkohle“ war es die Ergebnisse der Laborversuche (Modul 1) auf Übertragbarkeit zu überprüfen. Außerdem sollten Erfahrungen im Betrieb einer halbtechnischen Ozonanlage gesammelt und Daten zur Reinigungsleistung des Kombinationsverfahrens erhoben werden. Nachfolgend sind die Kernergebnisse des Moduls zwei zusammengefasst.

Im Rahmen der Beschaffung, der Inbetriebnahme und des Betriebs der halbtechnischen Versuchsanlage kam es zu einer Vielzahl von **technischen Problemen**, die zu einer Verzögerung der Projektlaufzeit führten und den Einsatz der Versuchsanlage auf der Kläranlage Donaueschingen verhinderten (vgl. Kapitel 5.1). Insbesondere die Auslegung des Ozongenerators und die passende Messtechnik sind für den reibungslosen Anlagenbetrieb erforderlich. Nach Lösung der technischen Probleme zeigte die, in der Halbtechnik verbaute Messtechnik (Ozonkonzentration im Produktgas, Ozonkonzentration im Off-Gas, SAK₂₅₄-Sonden...) überwiegend plausible Messwerte die bei der Einschätzung des Anlagenbetriebs hilfreich waren. Auch die volumenproportionale Steuerung der Ozondosierung funktionierte im Versuchszeitraum überwiegend reibungslos.

Die halbtechnische Versuchsanlage wurde im Versuchszeitraum mit vier verschiedenen SOLL-Ozondosierungen (2, 3, 4, und 5 mg O₃ / L) betrieben. Die erforderliche mittlere Elimination der sieben, in Baden-Württemberg zur Bewertung der **Spurenstoffelimination**, heranzuziehenden Substanzen von 80 % wurde ab einer spezifischen Ozondosis von 0,70 mg O₃/mg DOC erzielt. Eine **Bromatbildung** (8 µg/L) konnte im Rahmen des Betriebs der halbtechnischen Versuchsanlage nur an einem Versuchstag bei einer spezifischen Ozondosierung von 0,6 mg O₃/mg DOC festgestellt werden.

Der Test des halbtechnischen **GAK-Filters** zeigte, dass die Versuchslaufzeit nicht ausreichend war um eine relevante Beladung der Aktivkohle zu generieren. Die möglichen Standzeiten der GAK im Kombinationsverfahren betragen, nach aktuellen Erkenntnissen, mehrere Jahre, sodass im Versuchsbetrieb die untersuchten Spurenstoffe zumeist bis unter die Bestimmungsgrenze eliminiert wurden. Zusammengefasst konnten über die komplette Abwasserreinigung (mechanisch-biologische Kläranlage, Ozonung und GAK-Filter) eine mittlere Elimination der sieben Leitsubstanzen von 94 % erzielt werden.

Hinsichtlich der **Übertragbarkeit** zwischen den Laborversuchen und den halbtechnischen Versuchen mit dem Abwasser des LFKW zeigte sich, dass die Spurenstoffelimination und die Bromatbildung im Laborversuch deutlich überschätzt werden. Für Laborversuche zur Bromatbildung heißt dies, dass wenn im Laborversuch keine oder nur eine geringe Bromatbildung auftritt, auch in der Halbtechnik- oder Großtechnik keine relevante Bromatbildung zu erwarten ist. Hinsichtlich der Spurenstoffelimination muss jedoch damit gerechnet werden, dass die Ergebnisse aus den Laborversuchen in der Halb- oder Großtechnik bei gleichbleibender Ozondosis nicht erreichbar sind.

Die Laborversuche mit dem Abwasser der **Kläranlage Donaueschingen**, die als Ersatz für den Vor-Ort-Betrieb der halbtechnischen Versuchsanlage durchgeführt wurden, zeigen, dass ab einer Ozondosierung von 0,5 mg O₃/ mg DOC eine mittlere Elimination der sieben, in Baden-Württemberg zur Bewertung der Spurenstoffelimination, heranzuziehenden Substanzen von über 80 % erzielt wurde. Großtechnisch ist, auf Basis der Versuche zur Übertragbarkeit mit dem Abwasser des LFKW, mit einer höheren, notwendigen Ozondosis zu rechnen. Eine relevante Bromatbildung konnte nicht festgestellt werden.

Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben gibt es in Deutschland und der Schweiz bereits einige Kläranlagen, die das Kombinationsverfahren aus Ozonung und granulierter Aktivkohlefiltration großtechnisch einsetzen. In Zukunft ist somit mit einer Vielzahl von weiteren Erkenntnissen zur Spurenstoffelimination, Bromatbildung, zum Betrieb und zur Auslegung des Kombinationsverfahrens zu rechnen. Mit Hilfe dieser weiteren Erkenntnisse können die Ergebnisse dieses Forschungsprojekts verglichen und erweitert werden. Vor den Hintergrund der dann vorliegenden Datenbasis lassen sich die, im Rahmen des Projekts noch offen gebliebenen Fragestellungen sicherlich beantworten und letzte Fragen hinsichtlich der Vor- und Nachteile des Kombinationsverfahrens ausräumen. Da die Auswahl eines Verfahrens der 4. Reinigungsstufe für jede Kläranlage individuell, auf Basis der örtlichen Gegebenheiten und Voraussetzungen zu treffen ist, stellt die Kombination eine weitere, vielversprechend Option für den Einsatz zur Spurenstoffelimination aus kommunalem Abwasser dar.

8 Literaturverzeichnis

Abegglen, C.; Siegrist, H. (2012): Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen. Bern, S. 38–171.

Austermann-Haun, U.; Meier, J. F.; Nahrstedt, A.; Sikorski, D.; Kuhlmann, S.; Alt, K. (2017): Spurenstoffelimination auf der Kläranlage Detmold mittels der Kombination von Ozon mit nachgeschalteter Aktivkohlefiltration. Abschlussbericht. Online verfügbar unter https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/forschung/170815_Pilotvorhaben%20Detmold/O-01-12-DT-Spurenstoffelimination-KA-DT_Abschlussbericht.pdf, zuletzt geprüft am 12.12.2024.

Benstöm, F.; Keyzers, C.; Linnemann, V.; Bressling, J.; Pinnekamp, J.; Niehoff, H.; Mauer, C. (2013): Umrüstung der Kölner BIOFOR-Flockungsfilter auf Spurenstoffelimination (AdOx Köln) –Abschlussbericht Phase 1,., gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV).

Biebersdorf, N.; Kaub, J. M.; Urueta, F. (2014): Kläranlage Emmerich 4. Reinigungsstufe zur Elimination von Mikroschadstoffen. Bochum.

Böhler, M.; Fleiner, J.; Mcardell, C. S.; Teichler, R.; Siegrist, H.; Kienle, C.; Langer, M. (2017b): Projekt Retreat Untersuchungen zu Verfahren für die biologische Nachbehandlung nach Ozonung. In: *Aqua und Gas* 5, S. 54–63.

Bornemann, C.; Hachenberg, M.; Yüce, S.; Herr, J.; Jagemann, P.; Lyko, S. et al. (2012): Projekt Nr. 5: Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen, insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch den Einsatz von Aktivkohle. Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren. Abschlussbericht, Arge "Forschung Spurenstoff NRW" - MIKROFlock, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen : Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren.

Bourgin, Marc; Beck, Birgit; Boehler, Marc; Borowska, Ewa; Fleiner, Julian; Salhi, Elisabeth et al. (2018a): Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. In: *Water research* 129, S. 486–498. DOI: 10.1016/j.watres.2017.10.036.

Bourgin, Marc; Beck, Birgit; Boehler, Marc; Borowska, Ewa; Fleiner, Julian; Salhi, Elisabeth et al. (2018b): Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. In: *Water research* 129, S. 486–498. DOI: 10.1016/j.watres.2017.10.036.

Braha, A.; Groza, G. (2006): Moderne Abwassertechnik. Erhebung, Modellabsicherung, Scale-Up, Planung. Weinheim: Wiley-VCH. Online verfügbar unter <http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy1203/2007296733-b.html>.

Bunzel, Katja; Kattwinkel, Mira; Liess, Matthias (2013): Effects of organic pollutants from wastewater treatment plants on aquatic invertebrate communities. In: *Water research* 47 (2), S. 597–606. DOI: 10.1016/j.watres.2012.10.031.

Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall (2025): Landkarte 4 Stufe - DWA e. V. Online verfügbar unter <https://de.dwa.de/de/landkarte-4-stufe.html>, zuletzt aktualisiert am 30.01.2025, zuletzt geprüft am 30.01.2025.

DIN EN 12915-1:2009-07 (2009): Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch_ - Granulierte Aktivkohle_ - Teil_1: Frische granulierte Aktivkohle; Deutsche Fassung EN_12915-1:2009. Berlin: DIN Media GmbH.

DWA-M 285-2 (2021): Einsatz von Aktivkohle. Verfahrensgrundsätze und Bemessung. 1. Auflage, September 2021. Hennef: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft Abwasser und Abfall (DWA-Regelwerk, M 285-2).

DWA-Themenband (2019): Aktivkohleeinsatz auf kommunalen Kläranlagen zur Spurenstoffentfernung. Verfahrensvarianten, Reinigungsleistung und betriebliche Aspekte. 1. Auflage. Hennef: DWA (DWA-Themen, T1/2019). Online verfügbar unter <https://permalink.obvsg.at/AC15391818>.

Hoigné, J.; Bader, H. (1976): The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. In: *Water research* 10 (5), S. 377–386. DOI: 10.1016/0043-1354(76)90055-5.

Jarvis, Peter; Parsons, Simon A.; Smith, Rosie (2007): Modeling Bromate Formation During Ozonation. In: *Ozone: Science & Engineering* 29 (6), S. 429–442. DOI: 10.1080/01919510701643732.

Jekel, Martin (2016): Anthropogene Spurenstoffe und Krankheitserreger im urbanen Wasserkreislauf. Bewertung, Barrieren und Risikokommunikation (ASKURIS). Berlin: Universitätsverlag der TU Berlin.

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

Kreuzinger, N.; Haslinger, J.; Hell, F.; Kornfeind, L.; Müller, M.; Saracevic, E. et al. (2015): omozak Endbericht. Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer mit Ozon sowie Aktivkohle für die Entfernung organischer Spurenstoffe. Wien.

LANUV (2020): Pressemitteilung - Duftstoffe in NRW-Gewässern nachgewiesen. LANUV untersucht Auswirkungen auf Umwelt und Gesundheit. Online verfügbar unter https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/presse/dokumente/2020-04-15_PM_Duftstoffe.pdf.

Luo, Yunlong; Guo, Wenshan; Ngo, Huu Hao; Nghiem, Long Duc; Hai, Faisal Ibney; Zhang, Jian et al. (2014): A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. In: *The Science of the total environment* 473-474, S. 619–641. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.065.

Miehe, U.; Stapf, M.; Schumann, P.; Völker, J. (2017): Studie über Effekte und Nebeneffekte bei der Behandlung von kommunalem Abwasser mit Ozon. Hg. v. Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH.

Rödel, S.; Günthert, F. W.; Rehbein, V.; Steinle, E.; Schatz, R.; Zech, T. et al. (2019): Elimination von anthropogenen Spurenstoffen auf kommunalen Kläranlagen (Pilotprojekt 4. Reinigungsstufe) Errichtung und Nachweis der Leistungsfähigkeit einer vierten Reinigungsstufe auf der Kläranlage Weißenburg. Abschlussbericht gerichtet an das Bayerische Landesamt für Umwelt.

Schachtler, M. (2019): Ozonung ohne Bromatbildung. Wie Dimensionierung und Betriebsweise eine niedrige Ozonkonzentration ermöglichen. In: *Aqua und Gas* 12.

Schmitz, F. K. (2020): Übertragbarkeit der Ergebnisse von Versuchen zur Abwasserozonung in unterschiedlichen Versuchsmaßstäben. Masterthesis. RWTH Aachen, Aachen. Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft.

Seckler, David; Barker, Randolph; Amarasinghe, Upali (1999): Water Scarcity in the Twenty-first Century. In: *International Journal of Water Resources Development* 15 (1-2), S. 29–42. DOI: 10.1080/07900629948916.

Serwecińska, Liliana (2020): Antimicrobials and Antibiotic-Resistant Bacteria: A Risk to the Environment and to Public Health. In: *Water* 12 (12), S. 3313. DOI: 10.3390/w12123313.

Siddiqui, Mohamed S.; Amy, Gary L.; Rice, Rip G. (1995): Bromate ion formation: a critical review. In: *Journal AWWA* 87 (10), S. 58–70. DOI: 10.1002/j.1551-8833.1995.tb06435.x.

The European Parliament and the Council of the European Union (2020): REGULATION (EU) 2020/741 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 25 May 2020 on minimum requirements for water reuse. Online verfügbar unter <https://faolex.fao.org/docs/pdf/eur195719.pdf>.

The European Parliament and the Council of the European Union (11/2024): DIRECTIVE (EU) 2024/3019 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 November 2024 concerning urban wastewater treatment. Online verfügbar unter https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=OJ:L_202403019, zuletzt geprüft am 20.04.2025.

Wolski, W. (2010): PONS großes Schulwörterbuch Deutsch. Das große Rechtschreib- und Bedeutungswörterbuch. 1. Aufl. Stuttgart: PONS GmbH.

Wunderlin, P.; Thomann, M.; Abegglen, C.; Baggenstos, M.; Blény, H.; Dominguez, D. et al. (2018): Verfahrensüberblick zur biologischen Nachbehandlung bei der Ozonung. Online verfügbar unter https://micropoll.ch/wp-content/uploads/2020/06/2018_VSA_K_Verfahrens%C3%BCberblick-zur-biolo_d.pdf, zuletzt geprüft am 12.12.2024.

Zappatini, A.; Götz, C.; Piazzoli, A. (2021): Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung. 2. Aufl. Hg. v. Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute, zuletzt geprüft am 10.01.2024.

Tabelle A.1: Großtechnische Kläranlagen mit Ozonverfahren

Kläranlage	Inbetriebnahme	EW	Teilstrom/ Vollstrom	Zufluss [l/s]
KA Bad Sassendorf	2009	13.000	Vollstrom	180
KA Vierlinden	2011	30.000	Teilstrom	111
KA Warburg	2016	70.000	Teilstrom	184
KA Espelkamp	2016	33.000	Teilstrom	120
KA Soers	2017	458.000	Vollstrom	2.988
KA Friedrichshafen	2021	87.000	Vollstrom	910
KA Tübingen	2021	137.500	Teilstrom	700
Rheda-Wiedenbrück	2021	103.000	Teilstrom	278
KA Augustdorf	2021	14.500	k.A.	k.A.
KA Lemgo-Grevenmarsch	2021	97.800	Teilstrom	250
KA Schloss Holte-Stukenbrock	2023	60.000	Teilstrom	100
KA Lübbecke	2023	130.000	Teilstrom	150

Tabelle A.2: Großtechnische Kläranlagen mit GAK-Verfahren

Kläranlage	Inbetriebnahme	EW	Teilstrom/ Vollstrom	Zufluss [l/s]
KA Rietberg	2014	46.500	k.A.	49
KA Obere Lutter	2014	380.000	Teilstrom	k.A.
KA Westerheim	2016	5.500	Teilstrom	22
KA Emmingen-Liptingen	2018	7.500	Teilstrom	25
KA Dagersheim-Darmsheim	2020	13.800	Teilstrom	50
KA Harsewinkel	2020	57.500	Teilstrom	81
KA Halzhausen	2021	16.000	Teilstrom	90
KA Immendingen-Geisingen	2021	25.500	Teilstrom	150
KA Bad Oeynhausen	2021	78.500	Teilstrom	200
KA Fridingen	2022	5.300	Teilstrom	22
KA Vlotho	2022	26.000	Teilstrom	70
KA Gütersloh.Putzhagen	2022	150.600	Teilstrom	250
KA Immenstad	2023	40.000	Vollstrom	360
KA Baden-Baden/ Sinzheim	2023	200.000	Vollstrom	1.300

