

**Erläuterungsbericht zur Pilotstudie und der
Verlängerungsphase des Projektes:
„Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung auf der
Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer
Spurenstoffe“**



Erläuterungsbericht der Stadt Hamminkeln
an die

Bezirksregierung
Düsseldorf



Ort, Datum

Bernd Romanski
Bürgermeister

Bernhard Payer
Vorstandsbereichsleiter



*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

Projektbezeichnung: **Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe**

Antragssteller:



Stadt Hamminkeln
Brüner Str. 9
46499 Hamminkeln

Tel.: +49 2852 88 0
E-Mail: info@hamminkeln.de

Die Stadt Hamminkeln ist eine Körperschaft des öffentlichen Rechts. Sie wird vertreten durch den Bürgermeister
Bernd Romanski.

Projektbearbeitung:



USONiQ Technologies GmbH
Dorfstr. 59
8126 Zumikon
Schweiz

Wolf Neumann
Tel.: + 41799348456
E-Mail: wolf.neumann@USONiQ.com



Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V. (IUTA)
Bliersheimer Str. 58-60
47229 Duisburg

Dr. rer. nat. Jochen Türk
Andrea Börgers
Tel.: 02065 418 179 oder 157
E-Mail: tuerk@iuta.de
boergers@iuta.de

Projektlaufzeit: 01.08.2020 - 31.12.2022



*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung.....	8
2	Veranlassung und Zielsetzung.....	9
3	Einleitung und Beschreibung der Rahmenbedingungen.....	11
3.1	Beschreibung der Zentralkläranlage Hamminkeln.....	11
3.2	Beschreibung der USONiQ-Ozonung	13
4	Material und Methoden	15
4.1	Bestimmung der Basis- und Hygieneparameter, des bekannten Transformationsproduktes Bromat, der Nitrosamine und der organischen Spurenstoffe.	15
4.2	Notwendige Probenvorbereitung.....	15
4.3	Bestimmung der biologischen Parameter	16
4.4	Non-Target Screening.....	18
5	Projektumfang, Arbeitsplan und Bearbeitung der einzelnen Arbeitspakete.....	19
5.1	Projektumfang.....	19
5.2	Durchgeführte Versuchsreihen mit den dazugehörenden Analysen	21
5.3	AP 1: Installation und Inbetriebnahme der Pilotanlage.....	24
5.4	AP 2: Ermittlung der optimalen Betriebsparameter zur Sicherstellung einer 80%igen Elimination der Indikatorsubstanzen	31
5.5	AP 3: Untersuchungen der Transformationsprodukte und der biologischen Nachbehandlung	36
5.6	AP 4: Ermittlung der Desinfektionsleistung bei den optimalen Betriebsparametern zur Spurenstoffelimination	46
5.7	AP 5: Ermittlung der Leistungsfähigkeit zur Entfernung der Kolorierung	48
5.8	AP V 1: Weitergehende Betrachtungen zur Sammlung von Betriebserfahrungen und Daten für den großtechnischen Einsatz	51
5.9	AP V 2: Weitergehende Betrachtung des Verfahrens bei wechselnden Witterungsbedingungen	53
5.10	AP V 3: Untersuchung des Bromatbildungspotenzials	55
5.11	Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen und Ermittlung der Skalierbarkeit der optimalen Betriebsparameter	62
6	Fazit und Ausblick	67
7	Literatur	69
8	Anhang	74



*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Vereinfachtes Fließschema der Zentralkläranlage Hamminkeln mit Einbindung der USONiQ-Ozonung und den ausgewählten Probenahmestellen.....	10
Abbildung 2:	Ausbaugröße und Anteil MNQ kommunaler Kläranlagen in NRW.	12
Abbildung 3:	Stark verfärbtes Abwasser im Zulauf zur Zentralkläranlage Hamminkeln.	13
Abbildung 4:	Ultraschallmodul (a), Ultraschallwirkung (b) und Optimixer®(c) der USONiQ-Technologie.	14
Abbildung 5:	Schematische Darstellung der USONiQ-Ozonung (Quelle: USONiQ).	14
Abbildung 6:	Schematische Darstellung der ZKA Hamminkeln mit USONiQ-Ozonung (weißer Pfeil) zwischen Nachklärung und den Schönungsteichen (Quelle: USONiQ).	24
Abbildung 7:	Container 1 (links) und Container 2 (rechts) der USO 2020 Pilotanlage der Firma USONiQ, installiert im Ablauf der ZKA Hamminkeln.	25
Abbildung 8:	Rohrreaktor der USONiQ-Ozonung mit Ultraschallresonatoren und Optimixer®. ...	26
Abbildung 9:	Fotos vor (links) und nach Installation des Sandfilters (rechts).....	26
Abbildung 10:	Beispiele der Eliminationsleistung der USONiQ-Ozonung bei unterschiedlichen spezifischen Ozondosen für leicht mit Ozon abbaubare Spurenstoffe (a) und schwer mit Ozon abbaubare Spurenstoffe (b) ohne Berücksichtigung der Eliminationsleistung der vorgeschalteten Kläranlage.....	31
Abbildung 11:	Mittlere Elimination der USONiQ-Ozonung für die 6 Indikatorsubstanzen ohne Berücksichtigung der Eliminationsleistung der vorgeschalteten Kläranlage.	32
Abbildung 12:	Elimination der 6 Indikatorsubstanzen der USONiQ-Ozonung bei einer festen spezifischen Ozondosis und unterschiedlichen Durchflüssen durch die USONiQ-Ozonung ohne Betrachtung der Reinigungsleistung der vorgeschalteten Kläranlage.	33
Abbildung 13:	Mittelwerte der Elimination der 6 Indikatorsubstanzen über die Kläranlage und die Ozonung bei verschiedenen spezifischen Ozondosen.	34
Abbildung 14:	Eliminationsleistungen der organischen Spurenstoffe durch die Kläranlage und durch die nachgeschaltete USONiQ-Ozonung bei einer spezifischen Ozondosis von 0,49 mg _{O₃} /mg _{DOC}	35
Abbildung 15:	Algtoxizität im Ablauf der Kläranlage, im Ablauf der Ozonung und im Ablauf des Sandfilters.....	38
Abbildung 16:	Östrogene Aktivität der drei Probenahmeserien im Ablauf der Zentralkläranlage Hamminkeln, im Ablauf der Ozonung und im Ablauf des Sandfilters.....	41
Abbildung 17:	AOC der USONiQ-Ozonung auf der Zentralkläranlage Hamminkeln über die drei Probenahmeserien.	42
Abbildung 18:	Mittels hochauflösender Massenspektrometrie ermittelte Signale bekannter Spurenstoffe aus den Non-Target Analysen der Pilotanlage der USONiQ-Ozonung der ZKA Hamminkeln.	43
Abbildung 19:	Anzahl der Features nach Ozonung und nach biologischer Nachbehandlung mittels Sandfiltration des Ablaufs der ZKA Hamminkeln.	44



*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

Abbildung 20: Reduktion von E. coli durch die USONiQ-Ozonung USO2020 bezogen auf die Richtlinie 2006/7/EG bei steigender spezifischer Ozondosis.....	46
Abbildung 21: Reduktion von Intestinalen Enterokokken durch die USONiQ-Ozonung USO2020 bezogen auf die Richtlinie 2006/7/EG bei steigender spezifischer Ozondosis.....	47
Abbildung 22: Reduktion von Coliformen Bakterien durch die USONiQ-Ozonung USO2020 bei steigender spezifischer Ozondosis.	48
Abbildung 23: Abnehmende Färbung einer Abwasserprobe vom Zulauf zur Biologie (linke Flasche) über den Ablauf der Kläranlage (2. Flasche von links) bis hin zum Ablauf der USONiQ-Ozonung (kleine Flaschen mit von links nach rechts steigender spezifischer Ozondosis).....	49
Abbildung 24: SAK ₂₅₄ im Ablauf der Kläranlage (rot), im Ablauf des Sandfilters (grün) und nach Ozonung bei verschiedenen spezifischen Ozondosen.	50
Abbildung 25: Ausschnitt eines UV-Vis Spektrums im Bereich –350 - 650 nm des Ablaufs der Zentralkläranlage Hamminkeln und nach USONiQ-Ozonung bei einer spezifischen Ozondosis von 0,21 mg _{O₃} /mg _{DOC}	51
Abbildung 26: Übergabe der Steuerung der USO2020 (links) und Darstellung der Messwerte auf dem iPad (rechts).	52
Abbildung 27: Auswertung der Mitarbeiterfragebögen.	53
Abbildung 28: Mittelwerte der Elimination der 6 Indikatorsubstanzen über die Kläranlage und die dynamisch gesteuerte Ozonung im kontinuierlichen Betrieb bei verschiedenen spezifischen Ozondosen und verschiedenen Witterungsbedingungen.	54
Abbildung 29: Schematische Darstellung der Versuchsanlage USO4 (Quelle: USONiQ).	56
Abbildung 30: Versuchsanlage USO4 der Firma USONiQ.	57
Abbildung 31: Bromatbildung in der Versuchsanlage USO4 der Firma USONiQ bei verschiedenen spezifischen Ozondosen und verschiedenen Ausgangskonzentrationen der Vorläufersubstanz Bromid.	58
Abbildung 32: Beispiele der Eliminationsleistungen der Versuchsanlage USO4 der Fa. USONiQ bei verschiedenen spezifischen Ozondosen für schnell mit Ozon reagierende (a) und langsam mit Ozon reagierende (b) Spurenstoffe ohne Betrachtung der Elimination durch die Kläranlage.	59
Abbildung 33: Ozonzehrung in einer Ablaufprobe der Zentralkläranlage Hamminkeln bei Zugabe von 10 mg _{O₃} /L Abwasser.	60
Abbildung 34: Bromatbildung in den Laborversuchen bei verschiedenen spezifischen Ozondosen und verschiedenen Ausgangskonzentrationen der Vorläufersubstanz Bromid.	61
Abbildung 35: Verbraucheranteile der USONiQ-Ozonung bei einem Volumenstrom von 33 m ³ /h.	64
Abbildung 36: Vergleichende Darstellung der ermittelten spezifischen Behandlungskosten einer USONiQ-Ozonung in Bezug zu Literaturwerten anderer erweiterter Abwasserbehandlungsanlagen (Modifizierte Abbildung von KOM-M.NRW)	66



*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Verwendete instrumentelle Analysemethoden mit den entsprechenden Normen.	15
Tabelle 2:	Arbeits- und Zeitplan des Gesamtprojektes.	20
Tabelle 3:	Parameterumfang nach Arbeitspaketen.	22
Tabelle 4:	Reaktionskonstanten mit Ozon der betrachteten organischen Spurenstoffe.	23
Tabelle 5:	Ausgangssituation der Belastung der ZKA Hamminkeln mit organischen Spurenstoffen und Erfassung ausgewählter Basisparameter.	28
Tabelle 6:	Vergleich der Median-Ablaufkonzentrationen der ZKA Hamminkeln mit Messwerten aus NRW.	29
Tabelle 7:	Vergleich der ermittelten Werten in der Issel vor und nach der Einleitung der ZKA Hamminkeln mit den Umweltqualitätsnormen der D4-Liste aus dem 4. Monitoringzyklus.	30
Tabelle 8:	Gentoxisches Potential mittels umuC Test der 24h Mischproben der Zentralkläranlage Hamminkeln mit nachgeschalteter USONiQ-Ozonung und Sandfilter bei dem höchsten Anreicherungsfaktor von 100.	39
Tabelle 9:	Konzentrationen der Nitrosamine über die Ozonung und biologische Nachbehandlung auf der ZKA Hamminkeln.	45
Tabelle 10:	Energiebedarf zur Elimination von im Mittel 80% der Indikatorsubstanzen.	63



*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

Abkürzungsverzeichnis

AF	Aufkonzentrierungsfaktor
AFS	abfiltrierbare Stoffe
AOC	assimilierbarer organischer Kohlenstoff
AP	Arbeitspaket
A-YES	<i>Arxula adenivorans</i> yeast estrogen screen
BG	Bestimmungsgrenze
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff
EEQ	E2 equivalent quotient
EPA	Environmental Protection Agency
EU	Europäische Union
Fa	Firma
G-Wert	Verdünnungsstufe
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie
KA	Kläranlage
LC-MS	Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie
LOX	Flüssigsauerstoff
MRSE	Methicillin-resistente <i>Staphylococcus aureus</i> -Stämme
MS/MS	Tandemmassenspektrometrie
NDBA	N-Nitrosodibutylamin
NDEA	N-Nitrosodiethylamin
NDIPLA	N-Nitrosodiisopropanolamin
NDMA	N-Nitrosodimethylamin
NDPA	N-Nitrosodipropylamin
NMEA	N-Nitrosomethylethylamin
NMOR	N-Nitrosomorpholin
NPiP	N-Nitrosopiperidin
NPYR	Nitrosopyrrolidin
NTS	Non-Target Analysen
O ₂	Sauerstoff
O ₃	Ozon
ONPG	o-Nitrophenyl-β-D-Galactopyranosid
QTOF	Quadrupol-Flugzeitmassenspektrometer
SAK	spektrale Absorptionskoeffizient
SF	Sandfilter
SPE	Festphasenextraktion
UQN	Umweltqualitätsnormen
USV	unterbrechungsfreie Stromversorgung
VSA	Vor Ort Erzeugung von Sauerstoff
WAN	Wide Area Network
WHO	Weltgesundheitsorganisation
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie
ZKA	Zentralkläranalge



*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Pilotvorhabens wurde zur Untersuchung der innovativen USONiQ-Ozonung, basierend auf einer Ultraschallbehandlung und dem OptimiXer® als Gaseintragssystem, eine Pilotanlage (USO2020) im Ablauf der Nachklärung auf der Zentralkläranlage Hamminkeln installiert. Nach Inbetriebnahme und ersten Tests erfolgte beim großtechnischen Versuchsbetrieb mit der USO2020-Pilotanlage der Fa. USONiQ Technologies GmbH die Behandlung von etwa 10-20% des Kläranlagenablaufs. In einer abschließenden Versuchsphase konnte die Robustheit und deren einfache Bedienbarkeit im Dauerbetrieb mit dem Betriebspersonal der Zentralkläranlage Hamminkeln erfolgreich demonstriert werden.

Während der Ultraschall Feststoff-Agglomerate auflöst und gleichzeitig zusätzliche Hydroxyl-Radikale erzeugt, ermöglicht der OptimiXer® einen effizienteren Ozoneintrag als konventionelle Eintragssysteme über Diffusoren oder Pumpe-Injektor-Systeme. Diese Kombination ermöglicht somit einen Inline-Prozess, der sich durch verringerte Reaktionszeiten sowie einen geringeren Bedarf an Ozon für vergleichbare Eliminationsleistungen auszeichnet. Des Weiteren wurde kein nennenswertes Restozon detektiert, was nicht nur positive Auswirkungen auf die Nachhaltigkeit, sondern insbesondere auch auf die Arbeitssicherheit für das Personal hat. Der gesamte Prozess erfolgt im Gegensatz zur herkömmlichen Ozonung nicht in Reaktionsbecken, sondern in einem abgeschlossen, sehr kompakten Rohrreaktor.

Die Bewertung der erweiterten Abwasserreinigung zur Spurenstoffelimination (sogenannte 4. Reinigungsstufe) erfolgte entsprechend den Empfehlungen des Kompetenzzentrums Mikroschadstoffe NRW (KOM-M.NRW) anhand einer mittleren 80%igen Elimination von sechs Indikatorsubstanzen. Das Reinigungsziel wurde bereits ab einer spezifischen Ozondosis von 0,24 mg_{O₃}/mg_{DOC} stabil erreicht. Die Elimination weiterer Spurenstoffe sowie der lokalen Farbstoffbelastung aus Einleitungen der Textilindustrie konnten ebenfalls erfolgreich gezeigt werden. Die Qualität der behandelten Abwässer entsprachen der EU-Badegewässerverordnung. Die Ergebnisse zur Desinfektionsleistung zeigen, dass das Projekt neben der Spurenstoffeliminierung eine wichtige Grundlage für Themen gelegt hat, deren Relevanz in Zukunft deutlich steigen wird (z. B. Legionellen, multiresistente Keime sowie weitere pandemiebedingter und gesundheitsrelevanter biologischen Belastungen). Diese konnten aus Zeit- und Ressourcengründen im Rahmen dieses Forschungsvorhabens allerdings nicht betrachtet werden.

Die Bildung von Transformationsprodukten und deren Entfernung in einer biologischen Nachbehandlung wurden umfangreich untersucht. Es konnten keine relevanten toxischen Effekte nachgewiesen werden. Am Beispiel des assimilierbaren organischen Kohlenstoffs und des Non-Target-Screenings konnte die Reduktion von Transformationsprodukten erfolgreich gezeigt werden. Beachtet werden sollte eine mögliche Bildung von Nitrosaminen und deren biologische Nachbehandlung (in Hamminkeln: Schönungsteiche). Die Bromatbildung spielt im Abwasser der Zentralkläranlage Hamminkeln selbst bei hohen spezifischen Ozondosen als auch bei der Erhöhung der Bromidkonzentration keine Rolle. Letzteres konnte in weitergehenden Untersuchungen mit einer kleinen Versuchsanlage (USO4) im Batch-Betrieb gezeigt werden. Bei Vergleichsuntersuchungen im Labormaßstab (ohne Verwendung der USONiQ-Technologie) konnte im Gegensatz zu den Versuchen mit dem USONiQ-Verfahren eine relevante Bromatbildung beobachtet werden. Die Ozonversuche im Labormaßstab wurden mittels eines Anseros Com Ad Ozongenerators zur Herstellung von hochkonzentrierten Ozonstamlösungen und Zugabe dieser in definierten Dosen zu dem Abwasser der Zentralkläranlage Hamminkeln durchgeführt. Es deutet sich somit an, dass die USONiQ-Ozonung auch für Abwässer mit höheren Bromid-Gehalten geeignet ist. Ein Test ist im Bedarfsfall durch mobile Testanlagen auch vor Ort möglich.



*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

Um eine Vergleichbarkeit zu den anderen NRW-Machbarkeitsstudien herstellen zu können und das USONiQ-Verfahren hierin zu integrieren, wurde die Datenbasis der KOM-M.NRW-Vorlage „Betriebsdaten und Kostenermittlung zur Mikroschadstoffelimination“ (2017) benutzt.

Dabei ergaben sich spezifische Abwasserbehandlungskosten von 0,09 €/m³ (davon Betriebskosten: 0,03 €/m³), die unter denen einer klassischen Ozonung für Kläranlagen unter 100.0000 Einwohnerwerten lagen.

Unter Berücksichtigung der erheblichen Preissteigerungen der letzten Jahre wurden die Investitionskosten im Jahr 2022 für die erweiterte Abwasserbehandlung mit dem USONiQ-Verfahren ohne Berücksichtigung weiterer Optimierungen und Umbaumaßnahmen an der Zentralkläranlage Hamminkeln mit ca. 3,1 Mio. € abgeschätzt. Standortauswahl und Detailplanung zum Umbau und der Erweiterung der Zentralkläranlage Hamminkeln zu einer zukunftssicheren und energieautarken Kläranlage waren nicht Bestandteil dieses Pilotvorhabens und sind im Anschluss dieses Vorhabens (2023/2024) vorgesehen. Gleichfalls unberücksichtigt blieben Ressourceneinsparungen durch Water-Reuse, wodurch auf der ZKA Hamminkeln ein Teilstrom für die Brauchwasserbeschaffung genutzt werden kann, die zuletzt nur über Trinkwasser gedeckt werden konnte.

2 Veranlassung und Zielsetzung

Während die derzeitige Medienberichterstattung hauptsächlich auf das Thema Energie fokussiert ist, darf nicht vergessen werden, dass sauberes Wasser ebenso einen wichtigen Bestandteil für unsere zukünftige Lebensqualität darstellt. Die Belastung unserer Gewässer und insbesondere der Abwässer mit organischen Spurenstoffen steigt u.a. durch den täglichen Einsatz von Arzneimitteln und Haushaltschemikalien, die aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken sind als auch durch die Verwendung von Chemikalien mit unterschiedlichsten Einsatzgebieten in Industrie und Landwirtschaft.

Obwohl die Abwasserreinigung in Deutschland ein sehr hohes Niveau erreicht hat, verfehlen bislang über 80% der Oberflächengewässer die Umweltziele nach Artikel 4 der europäischen Wasserrahmenrichtlinie (WRRL). Kommunale Kläranlagen mit einer mechanisch-biologischen Abwasserreinigung sind auf die Reduzierung der Hauptfracht an organischen Kohlenstoffverbindungen sowie von Nährstoffen (Stickstoff- und Phosphorverbindungen) ausgelegt. Obwohl auch einige Spurenstoffe, wie beispielsweise Ibuprofen, durch die biologische Abwasserbehandlung aus dem Abwasser eliminiert werden können, sind konventionelle Kläranlagen nicht für die gezielte Spurenstoffelimination ausgelegt. Daher stellen Kläranlagen einen der bedeutendsten Eintragspfade der auch als Mikroschadstoffe bezeichneten Spurenstoffe in Oberflächengewässer dar. Darüber hinaus stammen viele Kläranlagen aus den Baujahren 1970 bis 1990. Somit haben diese Anlagen ein Alter erreicht, in dem Reinvestitionen zum Erhalt und Anpassungen an die aktuellen Anforderungen geplant und perspektivisch angegangen werden müssen.

Das Ziel der Untersuchungen dieses Forschungsprojektes war, die innovative USONiQ-Ozonung in den Ablauf der Zentralkläranlage Hamminkeln zur Spurenstoffelimination zu integrieren und hinsichtlich Eliminationsleistung, Anlageneffizienz, Bildung von Transformationsprodukten, Ozon- und Energieverbrauch sowie Wirtschaftlichkeit zu evaluieren. Dazu sollten die Versuche in Hamminkeln zur realitätsnahen Simulation an einer großtechnischen Anlage durchgeführt werden, um möglichst präzise Voraussagen über die Verfahrensvorteile im Vergleich zu herkömmlicher Ozonung machen zu können. Im Detail lassen sich die Ziele der Pilotstudie folgendermaßen beschreiben:

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

- Installation und Inbetriebnahme der großtechnischen USONiQ-Versuchsanlage USO2020,
- Ermittlung der optimalen Betriebsparameter zur Sicherstellung einer 80%igen Elimination der sechs Indikatorsubstanzen nach KOM-M.NRW,
- Ermittlung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens hinsichtlich der Elimination von Kolorierungen,
- Ermittlung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens hinsichtlich der Desinfektion,
- Ermittlung der Verfahrensvorteile in puncto Bedienbarkeit, Betriebssicherheit und Platzbedarf,
- Untersuchung einer biologischen Nachbehandlung mittels eines nachgeschalteten Sandfilters,
- Vergleich der Wirtschaftlichkeit mit einer herkömmlichen Ozonung.

Im Rahmen der Untersuchungen ergaben sich jedoch weitere Fragestellungen, die durch eine Verlängerung der Projektlaufzeit beantwortet wurden:

- Weitergehende Betrachtungen zur Sammlung von Betriebserfahrungen und Daten für den großtechnischen Einsatz der USONiQ-Ozonung,
- Weitergehende Betrachtung des Verfahrens bei wechselnden Wetter-Bedingungen,
- Untersuchung des Bromatbildungspotenzials in einer kleinen batch-Versuchsanlage (USO4) mit erhöhten Bromidkonzentrationen.

Die Einbindung der USONiQ-Ozonung in die bestehende Zentralkläranlage Hamminkeln ist in Abbildung 1 skizziert:

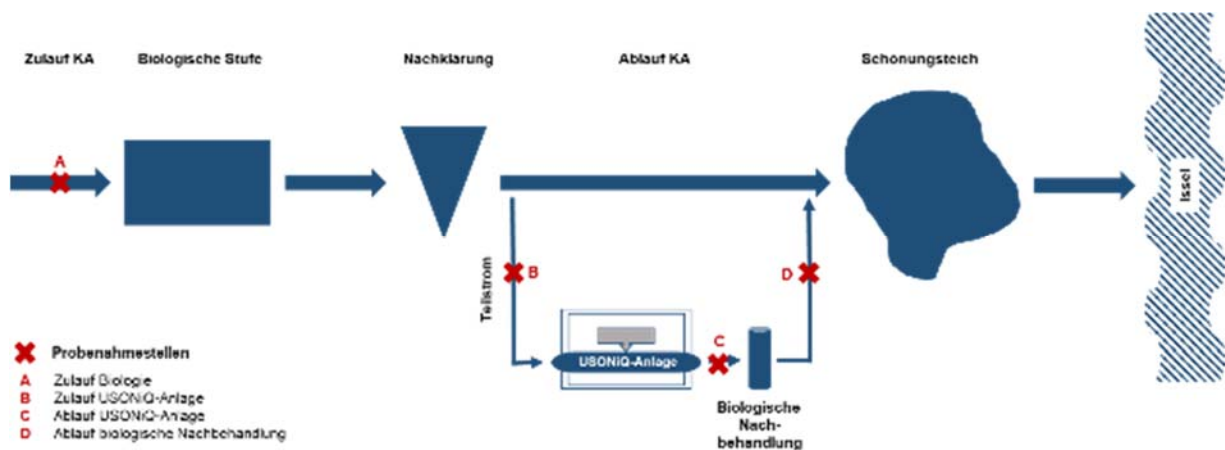


Abbildung 1: Vereinfachtes Fließschema der Zentralkläranlage Hamminkeln mit Einbindung der USONiQ-Ozonung und den ausgewählten Probenahmestellen.



3 Einleitung und Beschreibung der Rahmenbedingungen

Organische Spurenstoffe sind aus dem täglichen Leben nicht wegzudenken und finden in vielen Bereichen Verwendung. Durch den täglichen Gebrauch von z. B. Haushaltschemikalien oder Pharmazeutika gelangen diese in kommunale Kläranlagen, in welchen diese Stoffe nicht oder nur unzureichend entfernt werden können (Lei et al., 2023; Shukla and Ahammad, 2023; Su et al., 2021). Kommunale Kläranlagen nach dem heutigen Stand der Technik stellen somit Punktquellen für den Eintrag von organischen Spurenstoffen in Oberflächengewässer dar (Epelle et al., 2023; Hillenbrand et al., 2014; Kosek et al., 2020). Zur langfristigen Sicherung einer hohen Wasserqualität besteht grundsätzlich Handlungsbedarf zur Reduktion der Einträge von Spurenstoffen in Gewässer (BMU, 2022; Hillenbrand, T. et al., 2019; KOM-M.NRW, 2016; UBA, 2018).

Europaweit werden derzeit Umweltqualitätsnormen (UQN) für verschiedene Mikroschadstoffe, z. B. aus den Gruppen der östrogen aktiven Substanzen oder der Arzneimittelwirkstoffe für Oberflächengewässer diskutiert (EU, 2022, 2022, 2018). Zur Elimination dieser Spurenstoffe haben sich die Ozonung und die Adsorption an Aktivkohle als effizient und wirtschaftlich herausgestellt (Brückner, I. et al., 2018; Itzel et al., 2017; Tuerk et al., 2010). Aus Vorsorgegründen wird derzeit nach der oxidativen Behandlung von Abwasser eine biologische Nachbehandlung empfohlen (Böhler, M. et al., 2017; DWA, 2022, 2014; VSA, 2013). Für z. B. den Arzneimittelwirkstoff Diclofenac, das zwischen 2013 und 2018 auf der Beobachtungsliste der Europäischen Union stand und nun als Prioritärer Stoff für Anhang X der EU WRRL vorgeschlagen wurde, kann durch eine erweiterte Abwasserreinigung mittels adsorptiver oder oxidativer Verfahren in kommunalen Kläranlagen eine stabile Elimination von über 90% erzielt werden (EU, 2018; Itzel et al., 2017). Für einige Stoffgruppen jedoch, wie z. B. Röntgenkontrastmittel, sind bislang keine technisch und wirtschaftlich vertretbaren Behandlungsmethoden für kommunale Kläranlagen etabliert (Grünebaum, T. et al., 2014).

3.1 Beschreibung der Zentralkläranlage Hamminkeln

Die Stadt Hamminkeln gehört zur Region Niederrhein und liegt im Einzugsgebiet der Issel als Grenzen überschreitendes Gewässer. Sie besteht aus 7 Ortsteilen mit einer Gesamtfläche von ca. 164 km². Am Standort zwischen Dingden und Loikum betreibt die Stadt eine Zentralkläranlage für die Abwässer der Ortsteile, die über Druckentwässerungsnetze unterschiedlicher Länge angeschlossen sind. Der maximale Mischwasserzufluss Q_M beträgt 250 L/s, die Jahresschmutzwassermenge beträgt 1.500.000 m³ und die Jahresgesamtabwassermenge (Schmutz- + Regenwasser) beträgt ca. 2.000.000 m³. Die Region ist geprägt durch einen relativ hohen Anteil an Industrie und Gewerbe bezogen auf die Kläranlagen-Gesamtkapazität. Bisherige Analysen zu vorhandenen Mikroschadstoffbelastungen haben ergeben, dass teilweise hohe Konzentrationen von z. B. Diclofenac im Kläranlagenablauf vorliegen und somit direkt dem Oberflächengewässer zugeführt werden. Die Konzentrationen sind allerdings vergleichbar mit anderen kommunalen Kläranlagen.

Besonders ist in Hamminkeln die Beeinflussung der Abwassertextur aus der Textil-Industrie, die insbesondere durch Kolorierung des Abwassers geprägt ist und die Intensität der Kolorierung schwankt dabei je nach Zulauf stark in Ausprägung und Art.

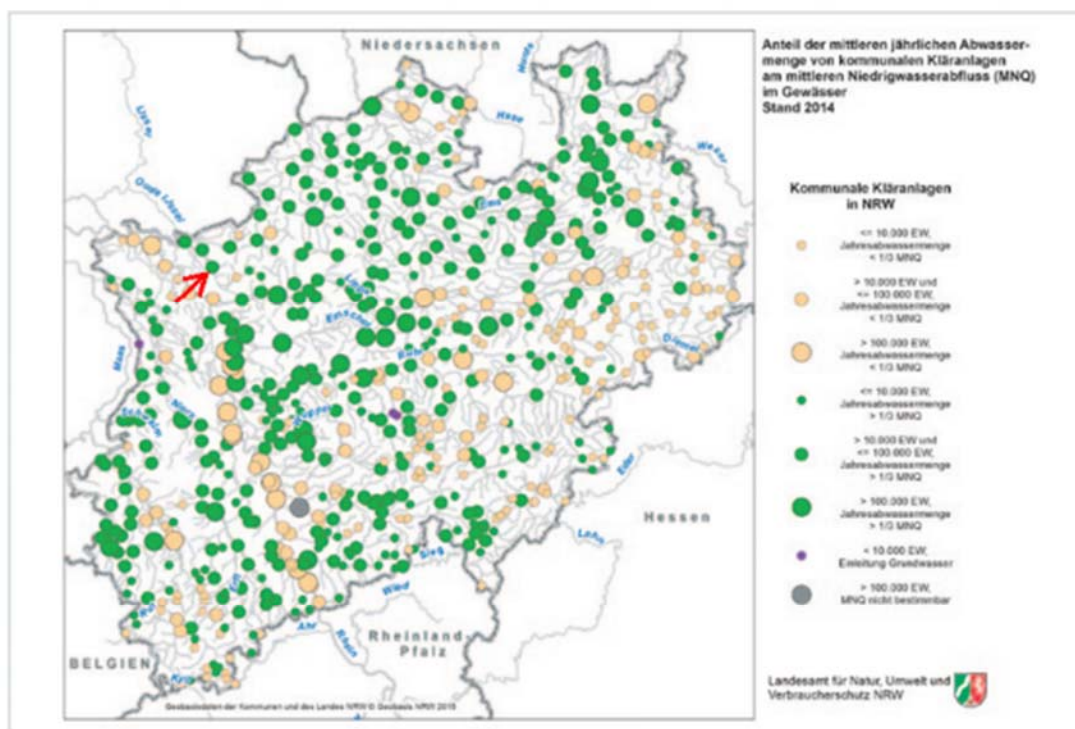
Unter Berücksichtigung der örtlichen Rahmenbedingungen und der Möglichkeiten zur Implementierung einer neuen Verfahrensstufe in die bestehende Anlagenstruktur sollten an der Zentralkläranlage Hamminkeln die potentielle Eignung der alternativen USONiQ-Ozonung untersucht werden. Das Verfahren soll laut Herstellerangaben geeignet sein, beide

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

Aufgabenstellungen (Reduzierung der Spurenstoffe und Entkolorierung des Abwassers) gleichzeitig zu bewältigen.

Bedingt durch die ortsspezifischen Belastungen, aber auch durch Hochwasserereignisse liegt bei den Bürgern Hamminkeln eine besondere Sensibilisierung und damit ein hohes Interesse an Maßnahmen zur Abwasserreinigung vor.

Die Zentralkläranlage Hamminkeln liegt mit einer Ausbaugröße von 48.500 EW im Bereich der Kläranlagengrößenklasse IV. Der Anteil der Abwassermenge der Kläranlage liegt bei $> 1/3$ des mittleren Niedrigwasserabflusses (MNQ) (Abbildung 2) der Issel.



² LANUV (2014): „Anteil der Abwassermenge von kommunalen Kläranlagen am mittleren Niedrigwasserabfluss (MNQ)“. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW.

→ ZKA
Hamminkeln

Abbildung 2: Ausbaugröße und Anteil MNQ kommunaler Kläranlagen in NRW.

Die Beschickung der Kläranlage erfolgt nicht im freien Gefälle. Die Fortleitung aus den einzelnen Ortsteilen Hamminkeln, Ringenberg, Dingden, Mehrhoog, Wertherbruch und Loikum zur Zentralkläranlage erfolgt über Pumpstationen und Druckrohrleitungen. Dadurch kann auch im Trockenwetterfall bei gleichzeitigem Betrieb der Pumpstationen ein recht hoher Zufluss von $Q_{T.h.max} = 200 \text{ L/s}$ entstehen. Umgekehrt gibt es durch den Pumpenbetrieb aber auch gelegentlich mal einen Null-Zufluss. Das Mittel liegt zwischen 50 und 150 L/s.

Durch die langen Transportzeiten finden im Abwasser mitunter schon biologische Abbauprozesse statt. Dadurch wird die Abwasserreinigung erschwert. Es bildet sich im Zulaufbereich der

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

Kläranlage biogene Schwefelsäure. Der Anteil an Industrie und Gewerbe an der Gesamtkapazität ist relativ hoch. Ca. 27.000 Einwohner sind direkt oder indirekt an die Kläranlage angeschlossen. Die Restkapazität ist größtenteils für Gewerbe und Industrie vorbehalten. Durch den hohen Gewerbeanteil kann es zu Stoßbelastungen der Kläranlage kommen. Prägend für den Abwasserzufluss ist vornehmlich die Textilindustrie im Ortsteil Dingden der Stadt Hamminkeln. Neben Zulaufbelastungsspitzen wird auch stark verfärbtes Abwasser eingeleitet (Abbildung 3).



Abbildung 3: Stark verfärbtes Abwasser im Zulauf zur Zentralkläranlage Hamminkeln.

3.2 Beschreibung der USONiQ-Ozonung

Bei der USONiQ-Technologie handelt es sich um ein erweitertes Oxidationsverfahren (AOP – advanced oxidation process), welches auf der Abwasserbehandlung mittels Ultraschall (US) und Ozonung basiert. Die Besonderheiten des Kombinationssystems sind:

- Rohrreaktor bestehend aus
 - o Ultraschallsegment zur Zerstörung der Feststoff-Agglomerate und erhöhter Erzeugung von Hydroxylradikalen (Abbildung 4 a und b). Durch die Verwendung von Ultraschall werden Kavitationsblasen gebildet. Innerhalb der Kavitationsblase wird Wasser homolytisch in H- und OH-Radikale gespalten (Bober, U., 1998; Fang et al., 1996).
 - o Gaseintragssystem über den patentierten OptimiXer®. Hierdurch werden Ozonbedarf und Reaktionszeiten reduziert (Abbildung 4 c).
 - o Weiteres Ultraschallsegment nach der Gaseinbringung

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

- Die Reaktormodule können je nach Auslegungsbedarf sowohl parallel als auch in Reihe angeordnet werden
- Das USONiQ-Verfahren findet vollkontrolliert im abgeschlossenen Raum (Rohrleitung) statt. Weitere Reaktions- oder Retentionsbecken sind nicht erforderlich.



Abbildung 4: Ultraschallmodul (a), Ultraschallwirkung (b) und Optimixer®(c) der USONiQ-Technologie.

Eine schematische Darstellung der USONiQ-Ozonung ist in Abbildung 5 zu finden.

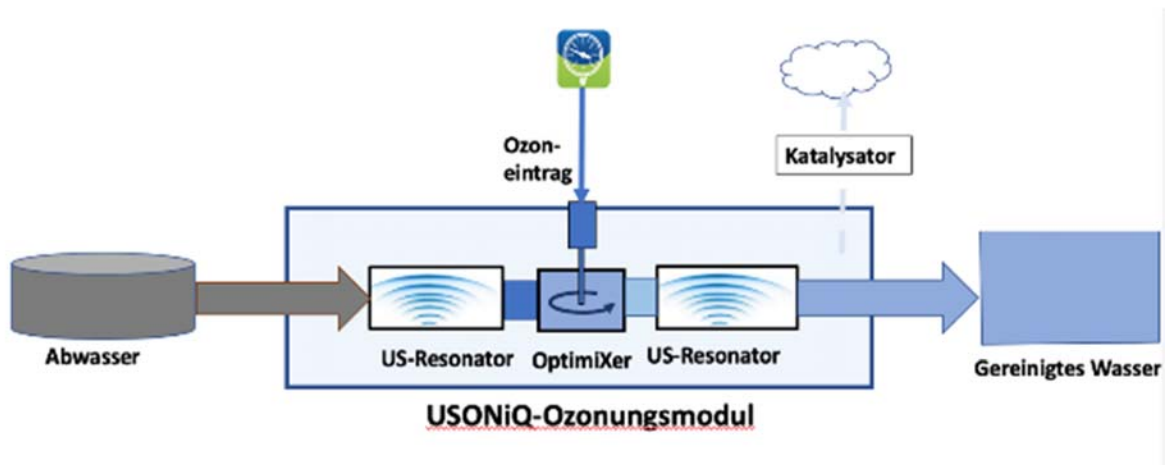


Abbildung 5: Schematische Darstellung der USONiQ-Ozonung (Quelle: USONiQ).



4 Material und Methoden

In den folgenden Unterkapiteln sind die verwendeten Analysemethoden aufgeführt.

4.1 Bestimmung der Basis- und Hygieneparameter, des bekannten Transformationsproduktes Bromat, der Nitrosamine und der organischen Spurenstoffe.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Normen zu den verwendeten Methoden der instrumentellen Analytik angegeben.

Tabelle 1: Verwendete instrumentelle Analysemethoden mit den entsprechenden Normen.

Parameter	Norm
Temperatur	DIN 38404-4: 1976
pH-Wert	DIN EN ISO 10523: 2012
Leitfähigkeit	DIN EN 27888: 1993
Sauerstoffgehalt	DIN EN ISO 5814: 2012
Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm (SAK ₂₅₄)	DIN 38404-3: 2005
Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	DIN EN 1484: 2019 ^a
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	DIN ISO 15705-2003
Abfiltrierbare Stoffe (AFS)	DIN 38409-2: 1987
Bromid	In Anlehnung an DIN EN ISO 10304-1:2008
Bromat	In Anlehnung an DIN EN ISO 15061:2001-12
E. Coli	DIN EN ISO 9308-3: 1999 ^a
Intestinale Enterokokken	DIN EN ISO 7899-1: 1999 ^a
Nitrosamine	LC-MS/MS
Organische Spurenstoffe	DIN EN ISO 21676:2022

^a Im Unterauftrag durch ein akkreditiertes Labor.

4.2 Notwendige Probenvorbereitung

Die für die Analyse der Nitrosamine, von Ibuprofen und Σ 4- und 5-Methylbenzotriazol, die östrogene Aktivität, die gentoxischen Untersuchungen und die Non-Target Screening (NTS) war eine **zusätzliche Probenvorbereitung** notwendig. Die Anreicherung aller Proben erfolgte innerhalb von 48 Stunden nach der Probenahme mittels Festphasenextraktion (SPE).

Die **Anreicherung der Proben** für die Analyse der organischen Spurenstoffe, der östrogenen Aktivität und der gentoxischen Untersuchungen erfolgte über Oasis HLB-Kartuschen (150 mg, Oasis HLB 6 cc, Waters GmbH, Eschborn, Germany). Die Kartuschen wurden mit Methanol (2 x 5 mL) konditioniert und mit Wasser (LC-MS, 2 x 5 mL) equilibriert.

Für die **Analyse der Spurenstoffe** wurden 500 mL Probe angereichert und die Elution erfolgte mit 3 x 5 mL Methanol. Für die Bestimmung der östrogenen Aktivität erfolgte nach 1.000 mL Probenaufgabe die Elution mit 5 x 5 mL tert. Butylmethylether. Für die Bestimmung von Zytotoxizität und Gentoxizität wurden 1.000 mL Probe angereichert und die Elution erfolgte mit 3 x 5 mL Methanol.



*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

Die **Analyse der Nitrosamine** erfolgte nach Anreicherung von 1.000 mL entsprechend EPA 521:2005 -Methode mit 2 g, 6 mL Supelclean Coconut Charcoal SPE Kartuschen (Merck, Darmstadt, Germany).

Für das **NTS** wurden die Proben mit einer Methode angereichert, die von Deeb und Schmidt (Deeb and Schmidt, 2016) beschrieben wurde. Es wurde eine Kombination aus Anionen- und Kationenaustausch für die Anreicherung verwendet. Für die SPE wurde 1.000 mL von jeder Probe verwendet. Bei den verwendeten Kartuschen handelt es sich um Phenomenex Strata X-A und Phenomenex Strata X-C (Aschaffenburg, Deutschland, 100 mg, 6 cc), die im Tandemmodus betrieben wurden. Die Kartuschen werden mit Methanol (6 mL) und anschließend mit LC-MS Wasser (6 mL) konditioniert. Die Anionenkartusche (Strata X-A) wurde mit 2 mL Wasser/Ammoniaklösung (95:5, v/v) gewaschen. Die Kationenkartusche mit 2 mL Wasser/Ameisensäure-Gemisch (98:2, v/v). Anschließend wird die Anionenkartusche mit 6 mL Methanol/Ethylacetat/Ameisensäure (69:29:2, v/v) eluiert. Die Kationenkartusche wird mit 6 mL Methanol/Ethylacetat/Ammoniaklösung (67,5:27,5:5, v/v) eluiert. Die gesammelten Eluate aus beiden Kartuschen werden miteinander vermischt und unter Vakuum auf 2 mL reduziert. LC-MS Wasser (0,5 mL) wurde als Keeper zugegeben, um eine Verflüchtigung der Substanzen zu verhindern, und die Eluate weiter unter Vakuum bis zum vollständigen Lösungsmittelaustausch reduziert. Abschließend ist 0,5 mL LC-MS Wasser zugegeben worden.

4.3 Bestimmung der biologischen Parameter

4.3.1 Bestimmung der östrogenen Aktivität

Die östrogene Aktivität der Proben wurde mit den Reporterassay A-YES (*Arxula adenivorans* yeast estrogen screen, ISO 19040-2:2018) von der Firma new_diagnostics (Freising) bestimmt. Hierbei werden transgene Hefezellen verwendet, die den menschlichen östrogen Rezeptor enthalten. Bei einer Aktivierung des Rezeptors durch ein entsprechendes Hormon oder Substanzen, die hormonähnliche Wirkungen aufweisen, wird das Enzym Phytase exprimiert. Nachdem das Enzym die chromogene Substanz p-Nitrophenylphosphat zum gelben p-Nitrophenolat umgesetzt hat, erfolgt die photometrische Detektion. Als Kalibrationsstandard wurde 17 β -Estradiol (E2) verwendet. Die hormonelle Aktivität wird als E2 äquivalent (EEQ) dargestellt.

4.3.2 Bestimmung des Algen-Wachstumshemmung

Der Algen-Wachstumshemmtest mit einzelligen Grünalgen (Primärproduzenten), welche im Süßwasser leben wurde als Teil der Biotestbatterie nach DIN EN ISO 11885:2009 durchgeführt. Die Alge ist als Primärproduzent von großer Bedeutung und dient vielen Organismen als Nahrung. Als Ergebnis wird die niedrigste Verdünnungsstufe (also der kleinste G-Wert G_A) angegeben, bei der die Hemmung das erste Mal unter 5 % liegt. Die Analyse der Algtoxizität wurde nach DIN EN ISO 11885:2009 vom ISA der RWTH Aachen durchgeführt.

4.3.3 Bestimmung der gentoxischen Wirkung

Der umu-Test erfolgte mit dem gentechnisch veränderten Bakterium *Salmonella typhimurium* TA1535/pSK1002 (Moltox, USA) und wurde nach ISO 13829:2000 durchgeführt. Das Testsystem erfasst primäre DNA-Schäden in bakteriellen Zellen, durch die Aktivierung des SOS-Reparatorsystems der Bakterien. Gentoxine induzieren das sogenannte umuC-Gen, das zum SOS-Reparatorsystem der Zelle gehört und somit dazu beiträgt einer Schädigung der bakteriellen



*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

Erbsubstanz entgegenzuwirken. Durch die Kopplung des umuC-Gens mit dem lacZ-Gen, welches das Enzym β -Galaktosidase kodiert, kann die Aktivierung des umuC-Gens durch enzymatische Spaltung von o-Nitrophenyl- β -D-Galactopyranosid (ONPG) als Farbstoffwechsel direkt nachgewiesen werden. Da das umuC-Gen an allen wesentlichen Schritten der bakteriellen Mutagenese beteiligt ist, können mit einem einzigen Testsystem unterschiedlichste DNA-Schäden detektiert werden. Die detektierbaren DNA-Schäden können von reversibler oder irreversibler Natur sein (Oda et al., 1985; Rajagopalan et al., 1992). Der Test ist somit ein Indikator-test für die gentoxische Wirkung einer Probe, welche nicht zwingend auch eine mutagene Wirkung hervorruft. Er liefert Indizien, ob potenzielle Gentoxine, Mutagene oder Karzinogene in der Probe enthalten sind. Da einige Substanzen erst durch eine Metabolisierung aktiv werden, wird der Test zusätzlich unter Zugabe von Leberenzymen (S9) durchgeführt, da den Bakterien die entsprechenden Enzyme des Säuerstoffwechsels fehlen. Dadurch findet eine in-vitro Metabolisierung der Substanz statt, die es erlaubt auch Metabolite auf ihre gentoxische Wirkung zu untersuchen.

Die Analyse der Gentoxizität mittels p53-CALUX dient dem Nachweis des gentoxischen Potentials von Wasserproben. CALUX steht hierbei für *Chemical activated luciferase gene expression*. Die verwendete U-2 OS Wirtszelllinie ist gentechnisch so verändert, dass an das Gen des Tumorsuppressors p53 das Reportergen Luciferase gekoppelt wurde. Das p53-Gen wird nach DNA-Schädigung aktiviert und ist an der Zellzyklus-Kontrolle beteiligt, indem es weitere Gene, die an der Apoptose und der DNA-Reparatur beteiligt sind, reguliert. Wird nun die DNA in einer Zelle beschädigt, wird die Produktion von p53 gestartet und somit in den gentechnisch-veränderten Zellen ebenfalls das Reportergen gebildet. Die so entstandene Luciferase kann zugegebenes Luciferin unter Freisetzung von Licht zu Oxyluciferin umsetzen. Die gemessene Lichtintensität der exponierten Zellen wird mit der Negativkontrolle ins Verhältnis gesetzt, um so den relativen Induktionsfaktor (IF) zu bestimmen. Die Probe weist ein gentoxisches Potential auf, wenn der Induktionsfaktor $\geq 1,5$ im Vergleich zur Negativkontrolle ist.

Nach der Aussaat wurden die Zellen (BDS, Niederlande) zunächst für 24 Stunden gegen die Proben exponiert. Die Exposition erfolgte sowohl mit als auch ohne dem Rattenleber-Extrakt S9, um eine mögliche Metabolisierung der Probeninhaltsstoffe zu berücksichtigen. Als Positivkontrolle für den Ansatz mit S9 diente Cyclophosphamid, ohne S9 wurde Actinomycin D verwendet. Danach erfolgten die Zelllyse und Luciferin-Zugabe. Unmittelbar im Anschluss wurde die Lumineszenz gemessen. Der getestete Anreicherungsfaktor betrug für alle Proben das 100-fache der Ausgangsprobe.

Die Bestimmung der genotoxischen Effekte erfolgte durch das IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH.

4.3.4 Analyse des AOC

Zur Bewertung der biologischen Aktivität und des dadurch resultierenden Reinigungseffektes wird darüber hinaus der AOC (assimilierbarer organischer Kohlenstoff) verwendet. Dieser bezeichnet die Fraktion des DOC (gelöster organischer Kohlenstoff), welcher sofort von Mikroorganismen als Substrat benutzt werden kann. Anhand verschiedener Studien konnte gezeigt werden, dass der AOC nach einer Ozonung signifikant ansteigt und potenziell mit der Bildung von TPs korreliert (Böhler, M. et al., 2017; Itzel et al., 2020; VSA, 2018). Im Anschluss an eine geeignete biologische Nachbehandlung ist dann eine Abnahme des AOC zu beobachten. Diese Abnahme korreliert entsprechend mit der biologischen Aktivität der Nachbehandlung.

Die Messung des AOC wurde nach van der Kooij et al. (Van der Kooij, 1992; Van Der Kooij et al., 1989) mit den folgenden Modifikationen durchgeführt. Um einen biologischen Abbau bis zur Messung zu verhindern, wurden die Proben direkt in sterile 60 mL Glasfläschchen abgefüllt und

innerhalb von 4 h nach der Probenahme autoklaviert. Anschließend wurden die Proben bis zur weiteren Untersuchung gekühlt gelagert. Vor der Inkubation der Proben mit Zielorganismen mussten die Zellkulturen vorbereitet werden. Zu diesem Zweck wurden die gefriergetrockneten Bakterien, der *Pseudomonas fluorescens* Stamm P-17 (ATCC, Nr. 49642, USA, Manassas), in 2 mL sterilem Trinkwasser (autoklaviert und filtriert $< 0.2 \mu\text{m}$) re-suspendiert. Von diesen Suspensionen wurden 100 μL in einen separaten 250 mL sterilen Erlenmeyerkolben mit 125 mL sterilem Trinkwasser überführt. Die Zellkulturen wurden bei 15 °C inkubiert, bis die stationäre Phase erreicht war. Über einen Zeitraum von einer Woche wurden täglich 100 μL der Zellkulturen auf R2A-Agar-Platten aufgetragen und 3 - 5 Tage bei 15 °C in einem Inkubator bebrütet. Die Koloniezählung wurde manuell durchgeführt. Nach Erreichen der stationären Phase wurde der Organismen mit einer Konzentration von 500 KBE/mL auf die Proben aufgetragen und 7 - 10 Tage bei 15 °C bebrütet. Zur Zählung der gebildeten Kolonien wurden 100 μL der Proben in dreifacher Ausführung auf R2A-Agar aufgetragen und 5 Tage inkubiert.

4.4 Non-Target Screening

Aus den Daten des mittels hochauflösender Massenspektrometrie (HRMS) durchgeführten Non-Target Screenings wurde eine Trendanalyse durchgeführt. Bei der Trendanalyse können durch einen speziellen Algorithmus gebildete Stoffe über den Verlauf der Untersuchungen verfolgt und entsprechend eine Aussage über deren Elimination gemacht werden. Die abschließende Bewertung erfolgt anhand einer kombinierten Auswertung der Ergebnisse der chemischen und wirkungsbezogenen Analytik.

Der Arbeitsablauf für das Non-Target Screening (NTS) wurde entsprechend der kürzlich veröffentlichten Richtlinie, für den Einsatz des Non-Target Screenings mittels LC-ESI-HRMS in der Wasseranalytik von der Deutschen Gesellschaft für Wasserchemie (Schulz, W. et al., 2019), implementiert. Für die Analysen wurde ein Agilent 6560 IM-QTOF gekoppelt mit einem Agilent LC 1290 verwendet. Die Analysemethode basierte auf dem oben genannten Leitfaden. Die chromatographische Trennung wurde bei 29°C mit Acetonitril und Wasser als mobile Phasen durchgeführt. In beiden Lösungen wurde 0,1% Ameisensäure zugegeben. Für die Analyse wurden eine Waters XSelect HSS T3 (C18)-Säule (3,5 μm und 2,1x 75 mm) mit einer Vorsäule der gleichen Zusammensetzung verwendet. Die Peakverarbeitung und Peakauswahl sowie die abschließende Trendanalyse wurden mit dem R (R Core Team 2018) basierten Softwaretool MZmine 2 (Pluskal et al. 2018) durchgeführt. Dafür wurden die Rohdaten aus dem HRMS-Gerät in das mzXML-Format konvertiert, um in Open-Source-R weiterverarbeitet zu werden (R Core Team, 2014, <https://www.r-project.org/>).

Die Peakauswahl wurde mittels der in Smith et al. (2006) beschriebenen centWave-Methode durchgeführt (Smith et al., 2006). In jeder Dreifachbestimmung durchlaufen die Features, die in den Proben analysiert wurden, einen sogenannten Filter. Alle Features die sich in ihrer Intensität um mehr als einen Faktor 5 unterscheiden (innerhalb einer Dreifachbestimmung), werden nicht weiter berücksichtigt. Zusätzlich werden alle Features mit einer Intensität von weniger als 5000 entfernt. Dieser Anteil der Features wird dann als Rauschpegel betrachtet. Die Identifizierung der Features erfolgt zunächst durch ein „Verdachtsscreening“ unter Verwendung einer Datenbank mit bekannten m/z und Retentionszeiten. Die Identifizierung von Verbindungen wird über die For-Ident-Plattform (<https://water.for-ident.org/#!home>) durchgeführt.



5 Projektumfang, Arbeitsplan und Bearbeitung der einzelnen Arbeitspakete

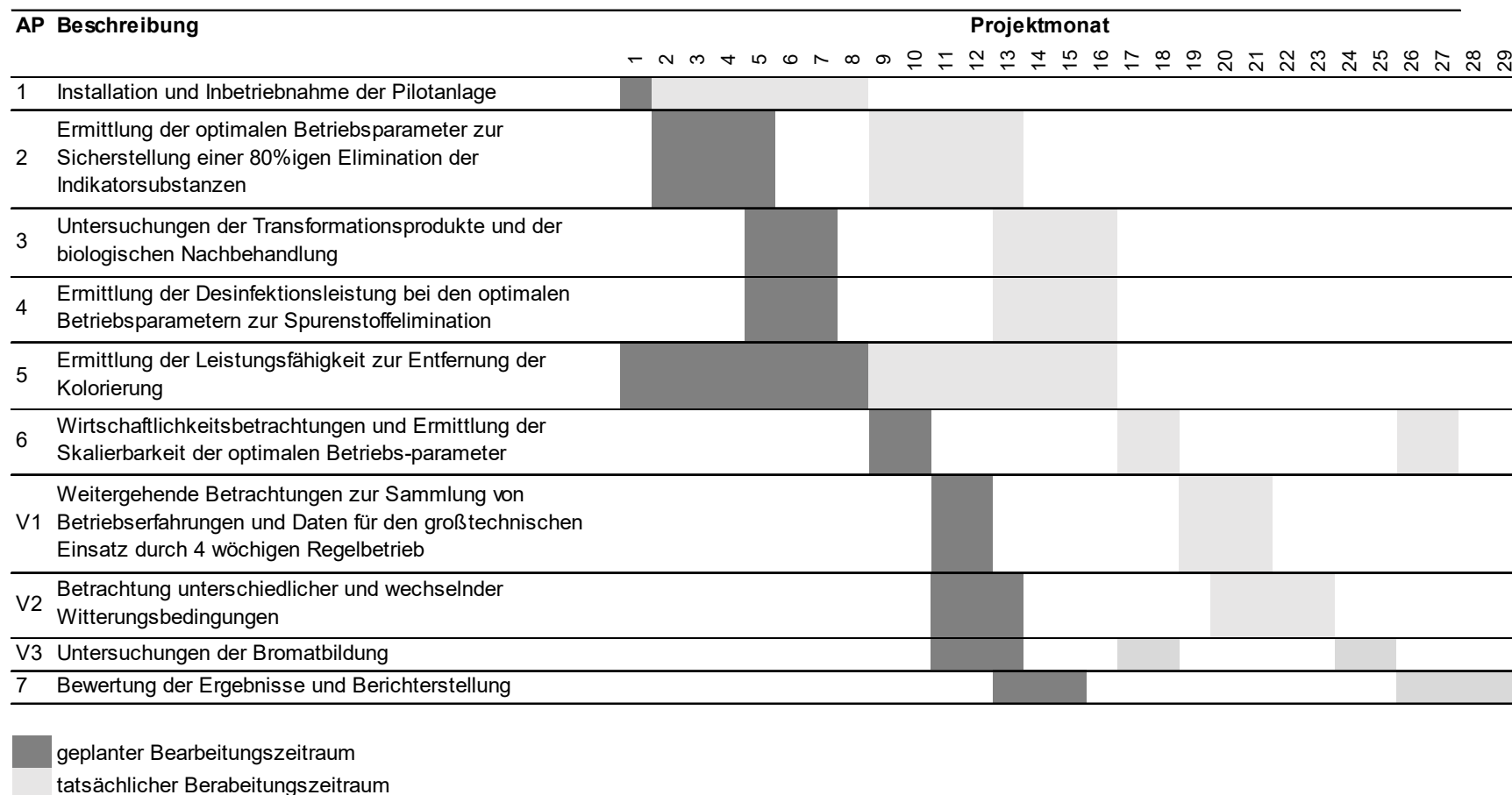
5.1 Projektumfang

Im Rahmen des Projektes wurde die innovative USONiQ-Technologie, bestehend aus einer Ozonung mit einer speziellen Ozoneinbringung (OptimiXer®) und Ultraschallbehandlung in den Ablauf der Zentralkläranlage Hamminkeln integriert und evaluiert. Zunächst wurden die optimalen Betriebsparameter ermittelt, mit denen eine 80%ige Elimination der organischen Spurenstoffe sichergestellt werden kann. Darüber hinaus wurden mit den optimalen Betriebseinstellungen umfangreiche Versuche zur Bewertung der entstandenen Transformationsprodukte durchgeführt. Da nach aktuellem Stand der Technik derzeit eine biologische Nachbehandlung im Anschluss an eine Ozonung erfolgen soll, wurde ein Sandfilter installiert, um die Möglichkeiten der biologischen Nachbehandlung zu evaluieren. Darüber hinaus wurden die Desinfektionsleistung und die Leistungsfähigkeit zur Entfernung der Kolorierung des Abwassers untersucht.

Im Rahmen der Projektverlängerung wurden weitergehende Betrachtungen zur Sammlung von Betriebserfahrungen, wechselnde Witterungsbedingungen und Untersuchungen des Bromatbildungspotenzials auch bei hohen spezifischen Ozondosen und erhöhten Ausgangskonzentrationen der Vorläufersubstanz Bromid durchgeführt.

Im Anschluss an alle Versuchsreihen erfolgte eine Bewertung der Ergebnisse und eine Betrachtung der Wirtschaftlichkeit der USONiQ-Ozonung. Die Arbeitspakete (AP) im zeitlichen Verlauf sind in Tabelle 2 dargestellt. Die Arbeitspakete der Projektverlängerung sind mit V.1-3 bezeichnet (Arbeitspaket Verlängerung). Die geplante Bearbeitungszeit ist dabei in dunkelgrau und die tatsächliche Bearbeitungszeit in hellgrau hinterlegt.

Tabelle 2: Arbeits- und Zeitplan des Gesamtprojektes.





5.2 Durchgeführte Versuchsreihen mit den dazugehörigen Analysen

Die im Rahmen des Forschungsprojekt ausgewählten Probenahmestellen waren der Zulauf zur Biologie der ZKA Hamminkeln, der Ablauf der ZKA Hamminkeln (entspricht dem Zulauf zur USONiQ-Ozonung), der Ablauf der USONiQ-Ozonung und der Ablauf des Sandfilters. Eine schematische Darstellung der einzelnen Probenahmestellen ist in Abbildung 1 gegeben.

Die parallel zur Installation der Pilotanlage durchgeführten Untersuchungen zu Arbeitspaketen 1 erfolgten zur Erfassung der Ausgangssituation der Kläranlage hinsichtlich der Belastung mit organischen Spurenstoffen. Dazu wurden Proben vom Zulauf zur Biologie und vom Ablauf der Kläranlage als qualifizierte Stichproben entnommen. Darüber hinaus wurde einmalig die Issel vor und nach der Einleitung der Zentralkläranlage Hamminkeln mittels qualifizierter Stichproben beprobt.

Für AP 2 erfolgten die qualifizierten Stichproben hauptsächlich im Ablauf der Kläranlage und im Ablauf der Pilotanlage. Darüber hinaus wurde zur Ermittlung der 80%igen Elimination der Indikatorsubstanzen der Zulauf zur Biologie der Zentralkläranlage Hamminkeln ebenfalls als qualifizierte Stichprobe beprobt.

Arbeitspaket 3 diente der Bewertung der entstehenden Transformationsprodukte und der biologischen Nachbehandlung. Dementsprechend wurden Proben von Zu- und Ablauf der USONiQ-Ozonung und dem Ablauf des zu diesem Zeitpunkt installierten Sandfilters als biologische Nachbehandlung entnommen und bewertet. Zur Berechnung der Eliminationsleistung hinsichtlich der Belastung mit organischen Spurenstoffen wurden darüber hinaus noch Proben des Zulaufs zur Biologie der ZKA Hamminkeln entnommen. Alle Probenahmen im Rahmen des Arbeitspaketes 3 wurden als 24 Stunden Mischproben mittels automatischer Probenehmer durchgeführt. Ab der zweiten Probenahmeserie erfolgte die Probenahme des Zulaufs zur Biologie der Kläranlage um 2 Tage versetzt, um die Verweilzeit des Abwassers in der Biologie der Zentralkläranlage Hamminkeln in die Betrachtungen einzubeziehen.

Die Untersuchungen der Hygieneparameter (AP 4) zur Ermittlung der Desinfektionsleistung der USONiQ-Ozonung erfolgte parallel zu den Untersuchungen des AP 3 (und des AP 2). Für die Probenahme war, wie auch für die Untersuchungen des AOC im Rahmen des AP 3, eine gesonderte Probenahme als Stichprobe notwendig.

Die Bewertung der Leistungsfähigkeit der USONiQ-Ozonung hinsichtlich der Entfernung der vorhandenen Kolorierung des Abwassers (AP 5) erfolgte kontinuierlich parallel zu den durchgeführten Analysen im Rahmen der weiteren Arbeitspakete.

Im Arbeitspaket V 1 der Projektverlängerung wurde der Betrieb der Pilotanlage auf eine durchflussproportionale Steuerung zur Ermittlung relevanter Daten für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen umgestellt. Die Probenahme erfolgte als 24 Stunden Mischprobe im Zulauf zur Biologie der Zentralkläranlage Hamminkeln, im Ablauf der ZKA und im Ablauf der USONiQ-Ozonung. Der Zulauf wurde dabei zeitversetzt beprobt. Die Ergebnisse flossen in AP 6 ein.

Im Rahmen der Projektverlängerung wurde darüber hinaus ein kontinuierlicher Regelbetrieb der Pilotanlage über einen Zeitraum von 4 Wochen am Stück durch das Kläranlagenpersonal der ZKA Hamminkeln verwirklicht. Die Probenahme erfolgte als 24 Stunden Mischproben im Zulauf zur Biologie der ZKA, im Ablauf der ZKA und im Ablauf der Pilotanlage. Der Zulauf wurde dabei zeitversetzt beprobt.

Darüber hinaus erfolgten im Rahmen der Projektverlängerung in AP V 3 weitergehende Betrachtungen der Bromatbildung bei unterschiedlichen Bromidkonzentrationen und unterschiedlichen spezifischen Ozondosen anhand der Versuchsanlage USO4 der Firma



*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

USONiQ. Die Probenahme erfolgte als Stichprobe. Beprobte wurden der Zulauf zur Biologie der ZKA Hamminkeln, der Ablauf der ZKA Hamminkeln und der Ablauf der Versuchsanlage USO4.

Eine Zusammenfassung der durchgeführten Analysen aufgeschlüsselt nach Arbeitspaketen ist in Tabelle 3 zu finden.

Tabelle 3: Parameterumfang nach Arbeitspaketen.

Parameter	Arbeitspaket							
	1	2	3	4	5	V1	V2	V3
Organische Spurenstoffe	x	x	x			x	x	
Indikatorsubstanzen								x
Röntgenkontrastmittel			x					
Basisparameter (DOC, pH, LF, Bromid, AFS)	x	x	x			x	x	
CSB, Nitrit, Nitrat			x					
Transformationsprodukte (Nitrosamine, Bromat, Non-Target Analysen)	x	x	x			x	x	x
Biotests (östrogene Aktivität, Algenhemmung, Gentoxizität mittels umu und p53-Calux)			x					
AOC			x					
E.coli, Intestinale Enterokokken und Total Coliforme				x				
SAK ₂₅₄ , optische Dichte und UV-Vis Spektrum	x	x	x		x	x	x	

Im Rahmen des Projektes wurden die in Tabelle 4 genannten organischen Spurenstoffe analysiert, wobei auf die Analyse von Coffein, Hydrochlorothiazid, Irbesartan und die Summe von 4- und 5-Methylbenzotriazol im Rahmen der zweiten Projektphase verzichtet wurde. Ebenfalls ist in der Tabelle eine Einordnung zur Abbaubarkeit der organischen Spurenstoffe mittels Ozon angegeben.

Tabelle 4: Reaktionskonstanten mit Ozon der betrachteten organischen Spurenstoffe.

Parameter	Reaktion mit O ₃	Reaktionskonstante	Literatur
1H-Benzotriazol	mittel	$k_{O_3} = 10^2 - 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Abegglen, C. et al., 2009
Acesulfam	mittel	$k_{O_3} = 10^2 - 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Abegglen, C. et al., 2009
Candesartan	mittel	$k_{O_3} = 10^2 - 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Diehle et al., 2019
Carbamazepin	schnell	$k_{O_3} > 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Abegglen, C. et al., 2009
Ciprofloxacin	schnell	$k_{O_3} > 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	von Sonntag and von Gunten, 2012
Clarithromycin	schnell	$k_{O_3} > 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Abegglen, C. et al., 2009
Coffein	schnell	$k_{O_3} > 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Knopp, G., 2018
Diclofenac	schnell	$k_{O_3} > 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Abegglen, C. et al., 2009
Flufenacet	langsam	-	webs
Gabapentin	langsam	$k_{O_3} < 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Ederer, J. et al., 2017
Hydrochlorothiazid	schnell	$k_{O_3} > 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Real et al., 2010
Ibuprofen	langsam	$k_{O_3} < 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Abegglen, C. et al., 2009
Irbesartan	langsam	$k_{O_3} < 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Gulde, R. et al., 2021
Isoproturon	mittel	$k_{O_3} = 10^2 - 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	von Sonntag and von Gunten, 2012
Losartan	keine Angabe	-	-
Metoprolol	mittel	$k_{O_3} = 10^2 - 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Abegglen, C. et al., 2009
Propiconazol	keine Angabe	-	-
Sotalol	mittel	$k_{O_3} = 10^2 - 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Abegglen, C. et al., 2009
Sulfamethoxazol	schnell	$k_{O_3} > 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Abegglen, C. et al., 2009
Tebuconazol	langsam	$k_{O_3} < 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Rokbani et al., 2019
Terbutryn	langsam	$k_{O_3} < 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Yacouba et al., 2021
Valsartan	langsam	$k_{O_3} < 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Diehle et al., 2019
Σ 4 und 5-Methylbenzotriazol	mittel	$k_{O_3} = 10^2 - 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Abegglen, C. et al., 2009

Die Indikatorsubstanzen wurden vom Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW (KOM-M.NRW) festgelegt und umfassen insgesamt 6 Spurenstoffe (1H-Benzotriazol, Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac, Metoprolol und Sulfamethoxazol).

Im Rahmen der Analysen der Röntgenkontrastmittel wurden folgende Stoffe untersucht: Amidotrizoesäure, Iohexol, Iomeprol, Iopamidol, Iopromid und Ioversol.

Die Analyse der Nitrosamine umfasste neben N-Nitrosodimethylamin (NDMA) folgende Analyten: N-Nitrosomethylethylamin (NMEA), N-Nitrosodiethylamin (NDEA), N-Nitrosodipropylamin (NDPA), N-Nitrosodibutylamin (NDBA), N-Nitrosopiperidin (NPPI), N-Nitrosopyrrolidin (NPYR), N-Nitrosomorpholin (NMOR) und N-Nitrosodiisopropanolamin (NDIPLA).

Eine Übersicht über alle Ergebnisse der Pilotstudie ist in Anhang 3 zu finden.

5.3 AP 1: Installation und Inbetriebnahme der Pilotanlage

5.3.1 Installation der Pilotanlage

Im Rahmen des Forschungsvorhabens „Pilotstudie: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung auf der Zentralkläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe“ wurde die innovative Pilotanlage USO2020 zur erweiterten Abwasserreinigung im Ablauf der Zentralkläranlage Hamminkeln installiert.

In der Installationsphase wurden zunächst von Seiten der Kläranlage nicht nur die erforderlichen elektrischen Versorgungsleitungen zum Anlagenstandort verlegt, sondern auch die Integration der Testanlage in die hydraulische Struktur bewerkstelligt. Dabei galt es eine exakte Abstimmung zwischen der Pumpe vom Kläranlagenablauf und der Pumpe vom Eingang der Testanlage zu sicherzustellen. Dies wurde durch Installation eines 15.000 L Puffertanks nebst Steuerung gelöst.

Die Anbindung erfolgte am Ablauf der beiden Nachklärbecken hinter der Zusammenführung der Abwasserströme aus den beiden Straßen. Mittels einer Kreiselpumpe wurde ein Teilstrom der Pilotanlage zugeführt. Der Ablauf des in der USONiQ-Ozonung gereinigten Abwassers erfolgte zurück in den Gesamtabwasserstrom über eine Freigefälleleitung. Die nachfolgende schematische Darstellung zeigt die Aufstellung der in zwei 20 Fuß Containern untergebrachten Pilotanlage (Abbildung 6) zwischen Nachklärung und den Schönungsteichen. Container 1 und 2 sind in Abbildung 7 zu sehen.

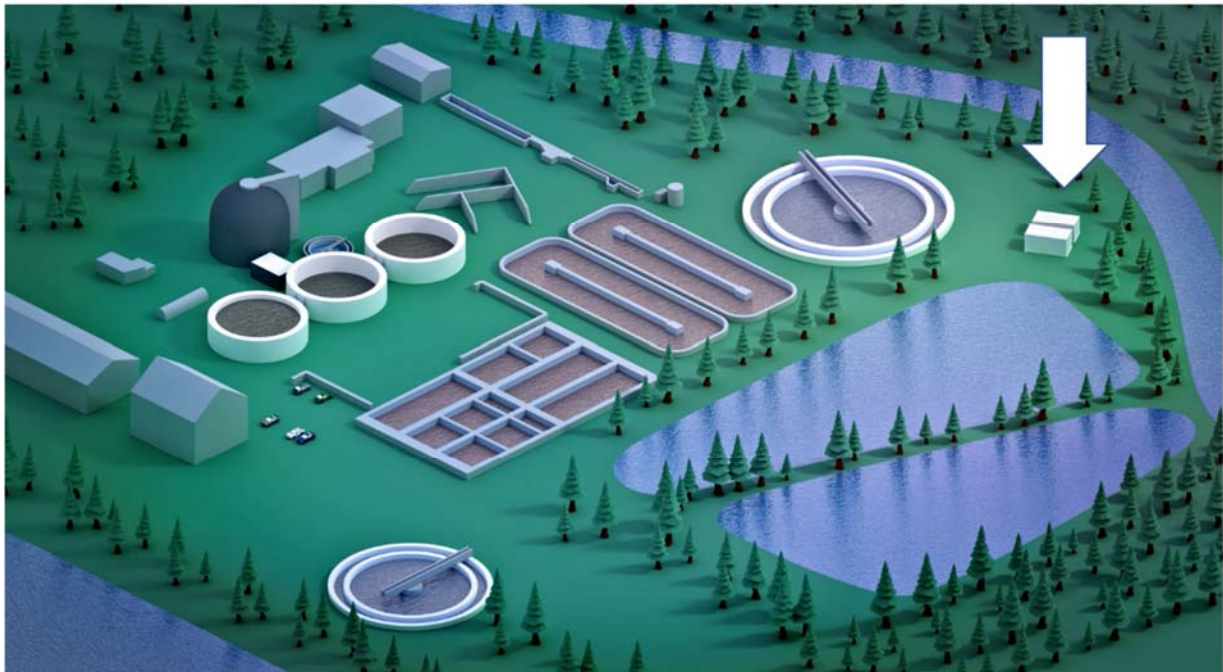


Abbildung 6: Schematische Darstellung der ZKA Hamminkeln mit USONiQ-Ozonung (weißer Pfeil) zwischen Nachklärung und den Schönungsteichen (Quelle: USONiQ).

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

In Container 1 befinden sich zwei redundant in Reihe geschaltete Rohrreaktoren (Rohrquerschnitt 300 mm) ausgestattet mit jeweils Ultraschall-Resonatoren, dem Ozoneintragssystem (OptimiXer®) und nochmals Ultraschallresonatoren (siehe Abbildung 8). Die Reaktoren verfügen über eine Entgasungseinrichtung, welche den im Prozess anfallenden Restsauerstoff über einen Katalysator (zur Vernichtung von möglicherweise noch enthaltenden Restozon) an die Umgebung abführt. Zur Ozonerzeugung kam ein Ozongenerator der Marke Primozone (Löddeköpinge, Schweden) zum Einsatz, der samt Steuerung und Bedientableau ebenfalls in Container 1 verbaut ist.

Container 2 dient als „Versorgungseinheit“ der Testanlage und beinhaltet mehrere teilweise optionale Elemente wie Steuerung, Pumpe, Kühlung und einen VSA-Sauerstofferzeuger. Die Steuerung der Gesamtanlage bietet die Möglichkeiten der Fernbedienung, Ferndiagnose sowie die Aufzeichnung von Prozessdaten und Einstellparametern der einzelnen Anlagenkomponenten. Der installierte VSA-Vor Ort Sauerstofferzeuger kam nicht zum Einsatz, weil diese Art der Sauerstofferzeugung in der großtechnischen Anwendung aus Energiegesichtspunkten eher eine untergeordnete Rolle darstellt. Aus diesem Grund wurde der Sauerstoffbedarf zur Ozonerzeugung durch mit 300 bar gefüllten Flaschenbündeln gedeckt. Neben der Kühlung für den Ozongenerator befindet sich in Container 2 eine Kreislumpumpe, die für Durchflussmengen bis 50 m³/h ausgelegt ist. Die Pumpe ist für das USONiQ-Verfahren generell optional, da der Durchfluss auch über Niveauunterschiede (also einen Betrieb im freien Gefälle) realisiert werden kann.

Der Gaseintrag erfolgt ohne zusätzliche Pumpe allein durch den üblichen Betriebsdruck des Ozonerzeugers, da die Reaktoren drucklos arbeiten und dank der kompakten Rohr-Bauweise, sowie des OptimiXers® kein relevanter hydrostatischer Druck zu überwinden ist.

In beiden Containern sind Schutzeinrichtungen für das Austreten von Ozon oder Sauerstoff installiert. Diese bestehen aus redundanten Katalysatoren und Sensoren, die im Notfall eine geordnete Abschaltung der Pilotanlage, Alarmsignale und eine Durchlüftung initiieren.



Abbildung 7: Container 1 (links) und Container 2 (rechts) der USO 2020 Pilotanlage der Firma USONiQ, installiert im Ablauf der ZKA Hamminkeln.

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*



Abbildung 8: Rohrreaktor der USONiQ-Ozonung mit Ultraschallresonatoren und OptimiXer®.

Darüber hinaus wurde neben der Testanlage ein Betonfundament gegossen, welches für die spätere Installation eines Sandfilters (AP 3) erforderlich wurde. Dieser ist für den Zeitraum 15.09.2021 bis 01.12.2021 zur biologischen Nachbehandlung des ozonierten Kläranlagenablaufs betrieben worden (Abbildung 9).



Abbildung 9: Fotos vor (links) und nach Installation des Sandfilters (rechts).



*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

5.3.2 Steuerung der Pilotanlage

Die proprietäre ganzheitliche Steuerung der USONiQ-Anlagen umfasst die Elemente Messsonden, Pumpe, Ultraschallsteuerung und -frequenz, Ozonerzeugung, Ozoneintrag (Umdrehungszahl des OptimiXers®) sowie Sicherheitselemente wie Gassensoren. Die Steuerung kann für unterschiedliche Anforderungen bezüglich Messsonden (z. B. Redox, SAK, etc.) oder Einbindung in die Gesamt-Kläranlagensteuerung angepasst werden.

Im Pilotversuch wurde die Steuerung für den Dauerbetrieb durch das Kläranlagenpersonal auf einem handelsüblichen iPad installiert und per WAN angebunden (Abbildung 26). Eine Anbindung an ein Prozessleitsystem ist ebenfalls möglich, war jedoch nicht Bestandteil dieses Vorhabens.

Für das Betriebspersonal sind in der Regel die Hauptsteuerungsgrößen Ozondosis und Volumenstrom relevant. Die Anpassung der einzelnen Steuerelemente der USONiQ-Anlage erfolgt vollautomatisch und erfordert keine individuelle Anpassung durch den Betreiber.

Die Steuerung ist mittels unterbrechungsfreier Stromversorgung (USV) gegen Netzausfall gesichert und beide Container verfügen über eine Notbeleuchtung.

5.3.3 (Arbeits-)Sicherheit

Die USONiQ-Ozonung zeichnet sich in punkto Arbeitssicherheit durch zwei besondere Faktoren aus. Zum einen findet der gesamte Ozonungsprozess in einem vollständig geschlossenen Rohrreaktor statt, zum anderen ist beim USONiQ Verfahren durch den AOP-Prozess die Gaseinbringungseffizienz und Ozonzehrung so hoch, so dass im Ablauf der Rohrreaktors kein nennenswertes gelöstes Restozon nachgewiesen werden konnte. Durch diese Besonderheiten ist ein Kontakt mit dem Gefahrstoff Ozon schon anlagenbedingt stark minimiert.

In der USONiQ-Pilotanlage USO2020 befinden sich redundante Schutzeinrichtungen und Sensoren für Ozon und Sauerstoff zu Überwachung des gesamten Arbeitsbereiches. Bei Überschreitung eines Grenzwertes wird die Anlage geordnet abgeschaltet und der Innenraum des Containers aktiv durchlüftet, d.h. be- und entlüftet, sowie ein optischer und akustischer Alarm ausgelöst, solange eine Gefahr besteht. Auch bei Überflutung der Container erfolgt eine sichere Abschaltung. Der redundant ausgelegte Katalysator ermöglicht die Wartung im laufenden Betrieb und verfügt über Sensoren zum Schutz vor Überflutung. Ein möglicher Austritt von Ozon in die Anlagenumgebung wird vor Erreichen des Arbeitsplatzgrenzwertes detektiert und führt ebenfalls zum sofortigen Abschalten des Systems.

Zusätzlich zur Steuerung und Überwachung via WAN oder Internet ist eine Melde- und Kontrolleinrichtung verbaut, welche Zugriff auf grundlegende Anlagenfunktionen über das Telefonnetz bietet. So kann beispielsweise jederzeit ein Servicemitarbeiter automatisch benachrichtigt werden, wenn ein Alarm ausgelöst oder ein vordefinierter Anlagenzustand erreicht wurde, selbst dann, wenn kein Zugriff auf das Internet besteht.



*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

5.3.2 Erfassung der Ausgangssituation

Über die Installation der Pilotanlage hinaus wurde im Rahmen des Arbeitspaketes 1 die Ausgangssituation der Kläranlage hinsichtlich der Belastung des Ablaufs der Kläranlage mit organischen Spurenstoffen bewertet. Dazu sind Probenahmen im Zulauf zur Biologie und im Ablauf der Nachklärung der ZKA Hamminkeln durchgeführt worden. Zusätzlich zu den organischen Spurenstoffen wurden einige Basisparameter ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt. Im Rahmen der ersten Untersuchungen lagen die Konzentrationen von Clarithromycin, Isoproturon, Propiconazol, Tebuconazol und Terbutryn bereits im Zulauf zur Biologie der Zentralkläranlage Hamminkeln unterhalb der Bestimmungsgrenze und konnten somit nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 5: Ausgangssituation der Belastung der ZKA Hamminkeln mit organischen Spurenstoffen und Erfassung ausgewählter Basisparameter.

Probenbezeichnung		ZKA Hamminkeln		
Datum		Zulauf Biologie	Ablauf Nachklärung	
			23.06.2021	
		Einheit	BG	
Basisparameter	Lufttemperatur	°C		24,4
	Wassertemperatur	°C		19,3
	pH-Wert	-		7,66
	Leitfähigkeit	µS/cm		767
	Sauerstoffgehalt	mg/L		1,6
	DOC	mg/L		55
	AFS	g/L		51
	Bromid	µg/L		98
	SAK ₂₅₄	1/m		80
Organische Spurenstoffe	1H-Benzotriazol	* ng/L	30	4.700
	Candesartan	* ng/L	30	3.200
	Carbamazepin	* ng/L	30	310
	Ciprofloxacin	* ng/L	10	65
	Diclofenac	* ng/L	15	1.800
	Flufenacet	* ng/L	10	25
	Gabapentin	* ng/L	30	10.000
	Ibuprofen	* ng/L	10	10.000
	Losartan	* ng/L	30	150
	Metoprolol	* ng/L	30	1.100
	Sulfamethoxazol	* ng/L	30	410
	Sotalol	* ng/L	30	130
	Valsartan	* ng/L	30	6.800
	Σ 4- und 5-Methylbenzotriazol	* ng/L	10	390
	Acesulfam	ng/L	30	35.000
	Hydrochlorothiazid	ng/L	30	610
	Irbesartan	ng/L	30	1.600

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

Insgesamt wurden über den gesamten Versuchszeitraum 16 Probenahmeserien zu verschiedenen Zeiten und unter verschiedenen Zulauf- und Witterungsbedingungen durchgeführt, so dass sich aus dem Screening ein Querschnitt der Zulaufbelastung der Zentralkläranlage Hamminkeln ergibt.

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit beziehen sich die dargestellten Einzelergebnisse in den meisten Fällen auf die vom KOM-M.NRW festgelegten Indikatorsubstanzen. Die Ergebnisse wurden in Bezug gesetzt zu den aus der Literatur und dem Stand der Wissenschaft ermittelten durchschnittlichen Belastungswerten von Kläranlagen. Es konnte eine gute Übereinstimmung festgestellt werden.

Für die Indikatorsubstanzen sind die Medianwerte der Ablaufkonzentrationen im Vergleich zu anderen Kläranlagen in NRW und den Vorschlägen für Umweltqualitätsnormen (UQN) für Oberflächengewässer des Landes NRW (D4-Liste, 4. Zyklus) und der EU in Tabelle 6 aufgeführt (EU, 2022, LANUV, 2018).

Tabelle 6: Vergleich der Median-Ablaufkonzentrationen der ZKA Hamminkeln mit Messwerten aus NRW.

	1H-Benzotriazol c / $\mu\text{g L}^{-1}$	Carbamazepin c / $\mu\text{g L}^{-1}$	Clarithromycin c / $\mu\text{g L}^{-1}$	Diclofenac c / $\mu\text{g L}^{-1}$	Metoprolol c / $\mu\text{g L}^{-1}$	Sulfamethoxazol c / $\mu\text{g L}^{-1}$
UQN nach D4-Liste (4. Zyklus)	10	0,50	0,10	0,05	8,6	0,60
EU UQN Werte (EU Proposal 2022)	-	2,5	0,13	0,04	-	-
Medianwerte Machbarkeitsstudien NRW	4,9	0,91	-	2,2	1,5	0,36
Medianwerte ZKA Hamminkeln (n=16)	2,7	0,44	0,10	3,6	0,79	0,54

Wie bei anderen Kläranlagen auch, schwanken die Ablaufkonzentrationen der Kläranlage durch die unterschiedlichen Zusammensetzungen des KA-Zulaufs und eine hohe Varianz bei den Wechselwirkungen der Parameter durch industrielle Einleitungen und wechselnde Zulaufmengen in Abhängigkeit der Witterungsbedingungen. Die Spurenstoffbelastung der Zentralkläranlage Hamminkeln ist damit mit anderen Kläranlagen in NRW vergleichbar. Eine Besonderheit ist jedoch, dass die Kläranlage derzeit relevante Mengen an Spurenstoffen in ein sehr kleines Fließgewässer, die Issel, emittiert. Insgesamt leiten 5 Kläranlagen ihre gereinigten Abwässer in die Issel ein.

Für eine erste Abschätzung der Gewässerbelastung durch die Zentralkläranlage Hamminkeln kann je nach Witterungsbedingungen ein Verdünnungsfaktor zwischen 3 und 6 angenommen werden. Da diese Abschätzung sehr ungenau ist, wurde zur Bewertung der Issel vor und nach Einleitung einmalig eine qualifizierte Stichprobenahme durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammen mit den Bewertungskriterien der D4-Liste dargestellt.



Tabelle 7: Vergleich der ermittelten Werten in der Issel vor und nach der Einleitung der ZKA Hamminkeln mit den Umweltqualitätsnormen der D4-Liste aus dem 4. Monitoringzyklus.

	1H-Benzotriazol c / $\mu\text{g L}^{-1}$	Carbamazepin c / $\mu\text{g L}^{-1}$	Clarithromycin c / $\mu\text{g L}^{-1}$	Diclofenac c / $\mu\text{g L}^{-1}$	Metoprolol c / $\mu\text{g L}^{-1}$	Sulfamethoxazol c / $\mu\text{g L}^{-1}$
UQN nach D4-Liste (4. Zyklus)	10	0,50	0,10	0,05	8,6	0,60
Konzentration in der Issel oberhalb der Einleitung der ZKA Hamminkeln	0,17	0,034	< 0,03	0,073	0,036	0,034
Konzentration in der Issel unterhalb der Einleitung der ZKA Hamminkeln	0,41	0,072	0,054	0,56	0,12	0,064

Eine Vorbelastung der Issel durch weitere Eintragspfade wie den im Oberlauf der Kläranlage liegenden Kläranlagen war feststellbar. Durch die Einleitung der Zentralkläranlage Hamminkeln wurden die Spurenstoffkonzentrationen in der Issel erhöht. Am deutlichsten wurde dies anhand des Schmerzmittels Diclofenac. Vor der Einleitung lagen die Werte leicht über der UQN, wohingegen diese nach der Einleitung um den Faktor 10 überschritten wurde. Für die anderen Indikatorsubstanzen wurden trotz der Konzentrationserhöhung die jeweiligen Bewertungskriterien eingehalten. Berechnungen mit Verdünnungsfaktoren hätten zu einer Überschätzung der tatsächlichen Konzentration geführt.

5.4 AP 2: Ermittlung der optimalen Betriebsparameter zur Sicherstellung einer 80%igen Elimination der Indikatorsubstanzen

Zur Zielerreichung einer 80%igen Elimination der organischen Spurenstoffe wurden folgende Betrachtungen durchgeführt:

- Untersuchungen der Eliminationsleistung der USONiQ-Ozonung,
- Leistungsfähigkeit der USONiQ-Ozonung,
- Ermittlung der optimalen Betriebsparameter zur Sicherstellung einer 80%igen Elimination der Indikatorsubstanzen.

5.4.1 Untersuchungen der Eliminationsleistung der USONiQ-Ozonung (ohne biologische Abwasserreinigung)

Nach der Installation und Inbetriebnahme wurde die Leistungsfähigkeit der USONiQ-Ozonung bei unterschiedlichen Betriebsparametern in mehreren Versuchsreihen ermittelt. Dabei wurde die Ozondosis sukzessive erhöht. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurde als Bezugsgröße die spezifische Ozondosis in mg Ozon pro mg DOC verwendet. Die Elimination der weiteren neben den angegebenen relevanten organischen Spurenstoffe durch die Kläranlage wurde im ersten Schritt nicht berücksichtigt.

Für die organischen Spurenstoffe konnten bei verschiedenen spezifischen Ozondosen unterschiedliche Eliminationsleistungen durch die USONiQ-Ozonung beobachtet werden. In der Regel wurden die leicht mit Ozon oxidierbaren Substanzen bereits bei spezifischen Ozondosen von 0,2 mg_{O₃}/mg_{DOC} zu 80% aus dem Kläranlagenablauf eliminiert. Dies ist am Beispiel von Diclofenac in Abbildung 10 a dargestellt. Die schwer mit Ozon abbaubaren Substanzen können mit den verwendeten spezifischen Ozondosen von bis zu 0,5 mg_{O₃}/mg_{DOC} noch nicht vollständig eliminiert werden (Beispiel: 1H-Benzotriazol, Abbildung 10 b).

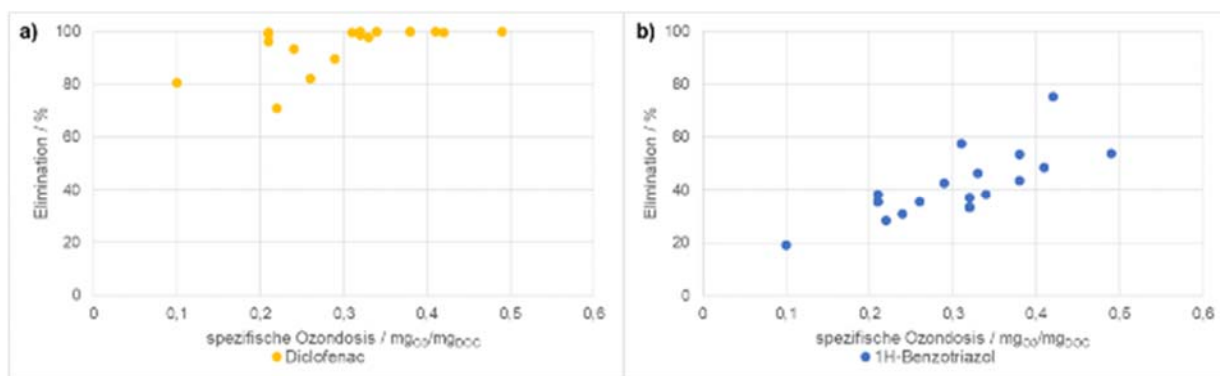


Abbildung 10: Beispiele der Eliminationsleistung der USONiQ-Ozonung bei unterschiedlichen spezifischen Ozondosen für leicht mit Ozon abbaubare Spurenstoffe (a) und schwer mit Ozon abbaubare Spurenstoffe (b) **ohne** Berücksichtigung der Eliminationsleistung der vorgeschalteten Kläranlage.

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

Da in NRW zur Bewertung der Eliminationsleistung die mittlere Elimination der 6 KOM.M.NRW Indikatorsubstanzen verwendet wird, wurden diese ebenfalls bei verschiedenen spezifischen Ozondosen berechnet. Die gemittelte Elimination der Indikatorsubstanzen 1H-Benzotriazol, Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac, Metoprolol und Sulfamethoxazol ist in Abbildung 11 dargestellt.

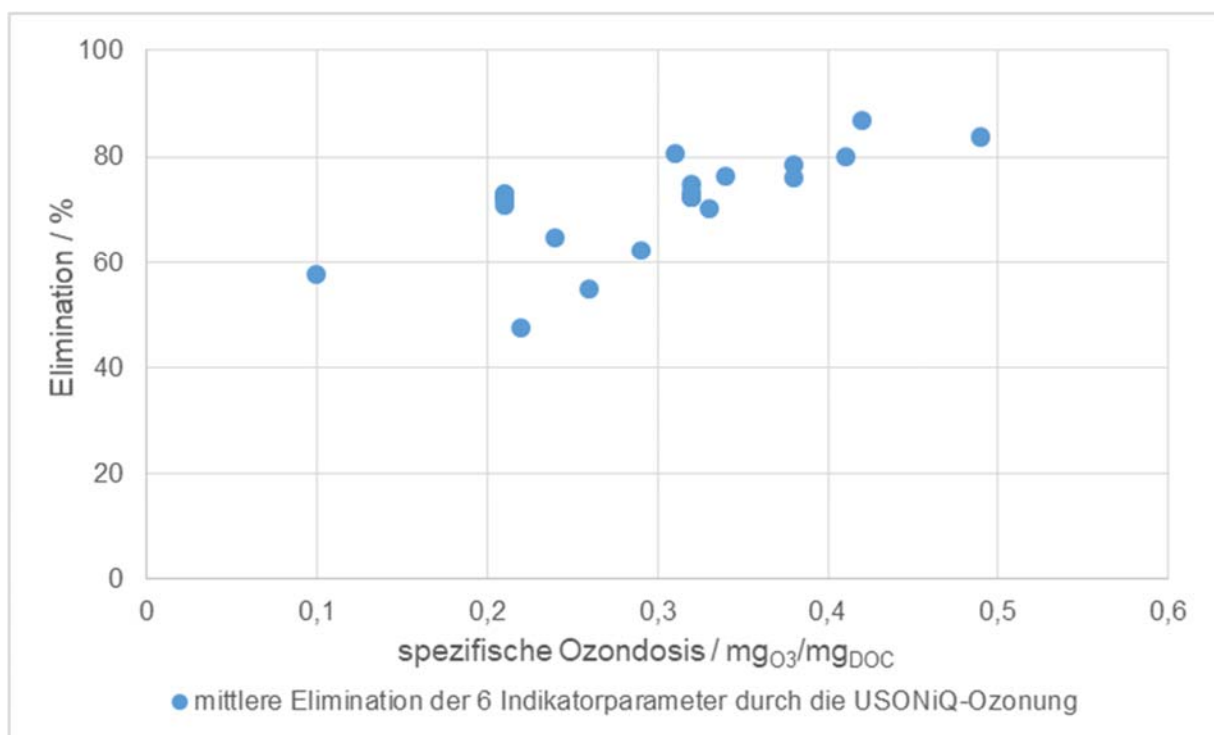


Abbildung 11: Mittlere Elimination der USONiQ-Ozonung für die 6 Indikatorsubstanzen ohne Berücksichtigung der Eliminationsleistung der vorgeschalteten Kläranlage.

Die Daten zeigen, dass die USONiQ-Ozonung allein bereits eine gute, von der spezifischen Ozondosis abhängige Leistungsfähigkeit im Hinblick auf die Elimination von organischen Spurenstoffen besitzt. Ohne Berücksichtigung der von den Wetter-Bedingungen abhängigen Eliminationsleistung der vorgeschalteten Kläranlage wird zwischen 0,3 und 0,4 $\text{mgO}_3/\text{mg}_{\text{DOC}}$ ein 80%iger Reinigungseffekt bezogen auf die mittlere Elimination der Indikatorsubstanzen erreicht.

5.4.2 Leistungsfähigkeit der USONiQ-Ozonung

Zur Ermittlung der Leistungsgrenzen der USONiQ-Ozonung wurde eine spezifische Ozondosis mit verschiedenen Durchflüssen durch die Pilotanlage untersucht. In Abbildung 12 ist die Elimination der USONiQ-Ozonung der einzelnen Indikatorsubstanzen dargestellt.

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

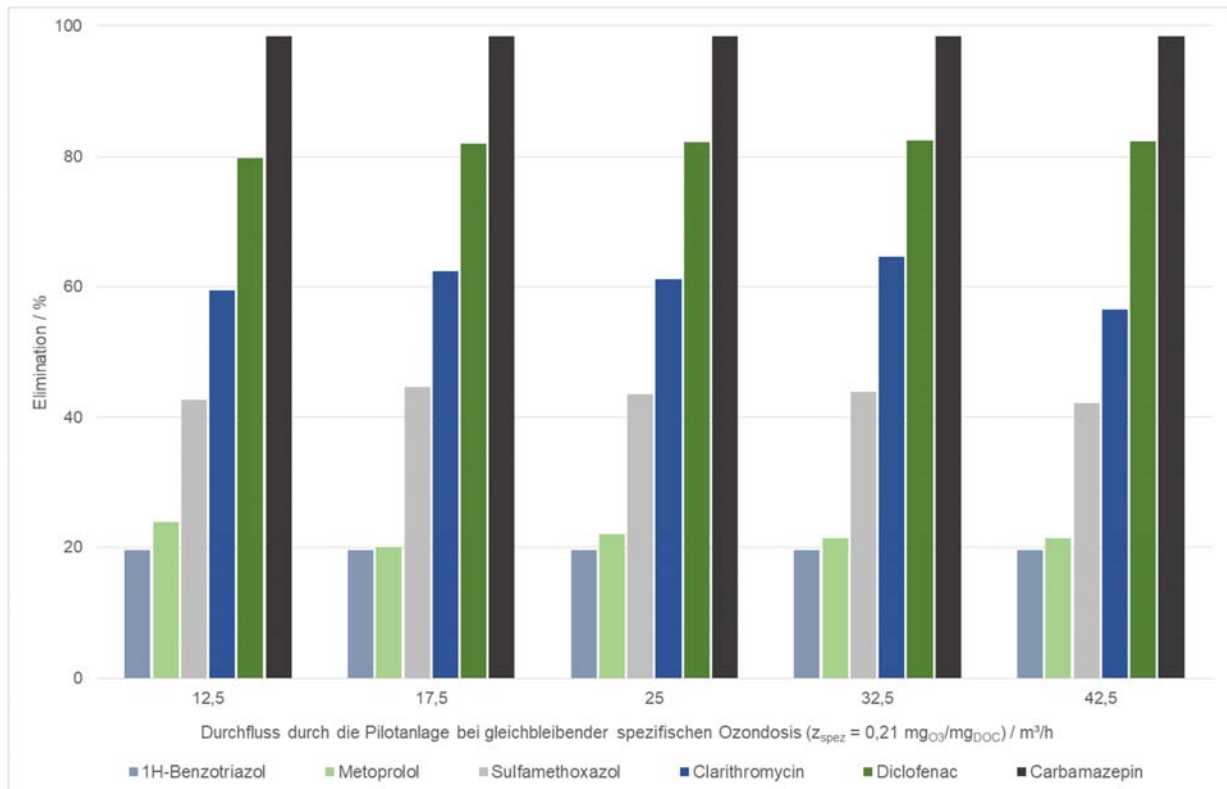


Abbildung 12: Elimination der 6 Indikatorsubstanzen der USONiQ-Ozonung bei einer festen spezifischen Ozondosis und unterschiedlichen Durchflüssen durch die USONiQ-Ozonung ohne Betrachtung der Reinigungsleistung der vorgeschalteten Kläranlage.

Es war erkennbar, dass die Elimination der Indikatorsubstanzen sich nicht signifikant durch erhöhte Durchflüsse durch die USONiQ-Ozonung verändert. Dies spricht dafür, dass mit der Pilotanlage der Fa. USONiQ höhere Abwassermengen bei gleichbleibender Eliminationsleistung behandelt werden können.

5.4.3 Ermittlung der optimalen Betriebsparameter zur Sicherstellung einer 80%igen Elimination der Indikatorsubstanzen

Ein weiteres Ziel des Arbeitspaketes 2 war die Ermittlung der optimalen Betriebsparameter zur Sicherstellung einer Elimination von im Mittel 80% der Indikatorsubstanzen. Die geforderte Elimination bezieht sich dabei auf die Betrachtung des Zulaufs zur Kläranlage in Relation zum Ablauf der Kläranlage inkl. der weitergehenden Abwasserbehandlung.

Dazu wurden Versuche unter Einbeziehung der Konzentrationen des Zulaufs zur Biologie durchgeführt. Im Laufe der Versuche wurde die Ozondosis stetig erhöht. Die Ozondosen lagen bei 2,9 - 5,9 mg_{O₃}/L. Unter Einbeziehung des aktuellen DOC-Wertes ergab sich eine spezifische Ozondosis von 0,24 - 0,49 mg_{O₃}/mg_{DOC}. Der Durchfluss durch die USONiQ-Ozonung lag bei 33,3 m³/h. In Abbildung 13 ist die mittlere Elimination der Indikatorsubstanzen bei verschiedenen spezifischen Ozondosen beispielhaft dargestellt.

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

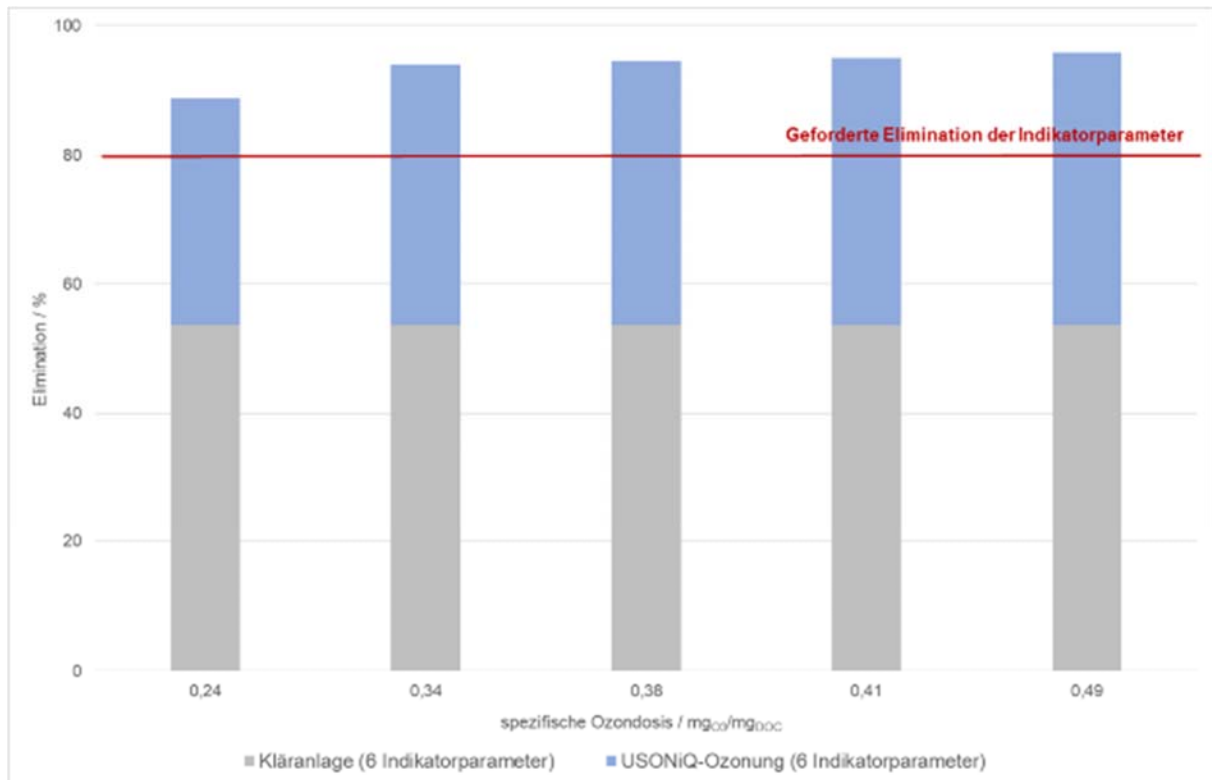


Abbildung 13: Mittelwerte der Elimination der 6 Indikatorsubstanzen über die Kläranlage und die Ozonung bei verschiedenen spezifischen Ozondosen.

Deutlich zu erkennen ist, dass die geforderte 80%ige mittlere Elimination der Indikatorsubstanzen schon bei niedrigen spezifischen Ozondosen von $0,24 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ erreicht werden konnte.

Bei einer weiteren Versuchsreihe lag die mittlere Elimination der Indikatorsubstanzen der Kläranlage ohne weitergehende Abwasserbehandlung bei 27%. Für die USONiQ-Ozonung konnten Eliminationsleistungen zwischen 40 ($z_{\text{spez}} = 0,22 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$) und 63% ($z_{\text{spez}} = 0,38 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$) beobachtet werden. Für den weiteren Betrieb der USONiQ-Ozonung wurden dementsprechend spezifische Ozondosen von $> 0,24 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ ausgewählt.

Im DWA Themenband T2/2022 (Einsatz der Ozonung zur Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen) werden zur 80%igen Spurenstoffelimination notwendige spezifische Ozondosen von $0,3 - 0,8 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ beschrieben. Hier liegt die Entfernung der meisten Vertreter mit niedriger Reaktivität zwischen 20 und 70% (DWA, 2022). Die Pilotierung der Ozonung in Aachen Soers hat gezeigt, dass mit einer spezifischen Dosierung von $0,4 - 0,7 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ eine Elimination von im Mittel 80% der untersuchten Mikroschadstoffe erreicht werden kann (Klaer, K., 2017). In anderen Studien liegt diese zwischen $0,4$ und $0,6 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ (DWA, 2022). Die im Projekt ermittelten spezifischen Ozondosen der USONiQ-Ozonung lagen somit in einem niedrigeren Bereich bei gleichzeitig guter Eliminationsleistung der organischen Spurenstoffe.

Abschließend wurde die Elimination aller analysierten organischen Spurenstoffe als Elimination der Kläranlage und Elimination der USONiQ-Ozonung erfasst. In Abbildung 14 ist dies für eine spezifische Ozondosis von $0,49 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ und einen Durchfluss von $33,3 \text{ m}^3/\text{h}$ dargestellt.

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

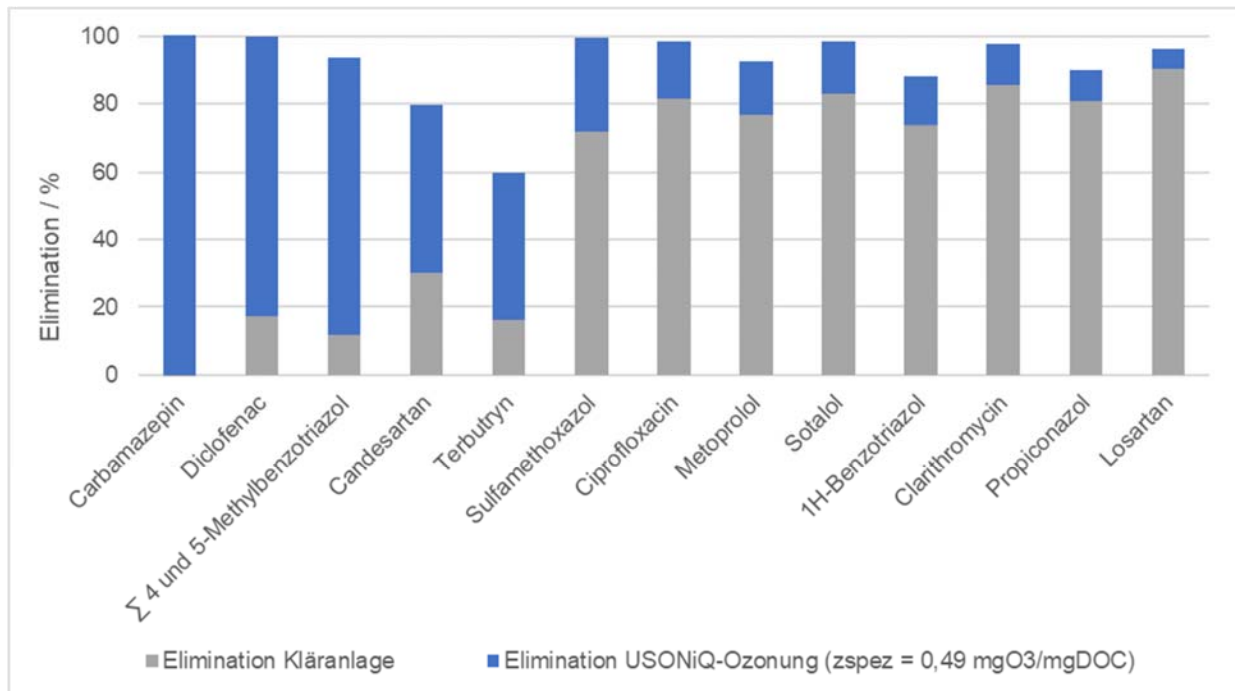


Abbildung 14: Eliminationsleistungen der organischen Spurenstoffe durch die Kläranlage und durch die nachgeschaltete USONiQ-Ozonung bei einer spezifischen Ozondosis von 0,49 mg_{O3}/mg_{DOC}.

Im Zulauf der Kläranlage waren Flufenacet und Tebuconazol nicht nachweisbar. Durch die Kläranlage wurden bereits die leicht biologisch abbaubaren Stoffe (z. B. Ibuprofen) eliminiert. Die Elimination der Stoffe Carbamazepin, Diclofenac, Σ 4- und 5-Methylbenzotriazol, Candesartan und Terbutryn hingegen erfolgte nahezu ausschließlich durch die USONiQ-Ozonung.



5.5 AP 3: Untersuchungen der Transformationsprodukte und der biologischen Nachbehandlung

Bei einer Ozonung werden die organischen Spurenstoffe sowie andere organische und anorganische Abwasserinhaltsstoffe durch Ozon und OH-Radikale oxidiert und somit abgebaut. Es entstehen dabei sogenannte Transformationsprodukte (TP). Diese TP (wie Aldehyde, Ketone oder organische Säuren) sind in der Regel polarer und leichter biologisch abbaubar und können zum Teil toxikologisch relevante Wirkungen aufweisen.

Da in den Versuchen der Pilotstudie nur ein Teilstrom des Abwassers der Zentralkläranlage Hamminkeln mittels USONiQ-Ozonung behandelt wurde, war die Installation einer auf die Teilmenge des behandelten Abwassers angepasste biologische Nachbehandlung notwendig. Aus diesem Grund wurde ein Sandfilter zusätzlich installiert.

Die Versuchsanlage DynaSand Filter DST 07 wurde im September 2021 auf der ZKA Hamminkeln als nachgeschalteter Sandfilter aufgebaut. Der DynaSand Filter ist ein kontinuierlich betriebener Sandfilter. Dadurch, dass verschmutztes Filtermaterial laufend vom Filterbett abtransportiert, gewaschen und anschließend zurückgeführt wird, arbeitet der DynaSand Filter ohne Unterbrechung durch Rückspülungen. Der DynaSand Filter DST 07 und der Rahmen sind aus Chrom-Nickel-Stahl (Material Nr. 1.4301) gefertigt. Die Filterfläche beträgt 0,7 m² und kann mit einem Durchfluss von 2,5 bis 8 m³/h betrieben werden.

Für die Anwendung auf der ZKA Hamminkeln wurde ein Quarzsand mit einer Körnung von 1 - 2 mm eingesetzt. Bei dem Versuchsfilter mit 2 m Filterbetthöhe ergibt dies ein aktives Filtervolumen von 1,4 m³.

Auf der ZKA Hamminkeln wurde der nachgeschaltete Filter kontinuierlich mit 3 m³/h betrieben, welches eine Filtergeschwindigkeit von 4,3 m/h ergab. Die Aufenthaltszeit im Filter beträgt bei diesen Filtergeschwindigkeiten 28 min. Durch die Waschwasserreduzierung, bestehend aus der Druckmesssonde in der Zulaufleitung und einem Quetschventil in der Waschwasserleitung, wird ein Filterbett gebildet, welches die biologischen Prozesse im Filter begünstigt. Dies prädestiniert den DynaSand Filter für einen nachgeschalteten biologisch aktivierten Sandfilter nach einer Ozonung.

Im Rahmen der Untersuchungen zu entstehenden Transformationsprodukten wurden spezifischen Ozondosen zwischen 0,25 und 0,29 mg_{O₃}/mg_{DOC} betrachtet. Die Ergebnisse zu den einzelnen Parametern sind in den folgenden Unterkapiteln dargestellt.

5.5.1 Röntgenkontrastmittel

Bei radiologischen Untersuchungen sind Röntgenkontrastmittel (RKM) heutzutage nicht mehr wegzudenken. Sie werden von den Patientinnen und Patienten vor der Untersuchung aufgenommen und in der Regel innerhalb eines Tages mit dem Urin wieder ausgeschieden. In der Kläranlage angekommen, werden die Röntgenkontrastmittel kaum abgebaut und nur in geringem Maße vom Klärschlamm oder Sediment aufgenommen. Ihr Verbleib im Wasser kann zu einer kontinuierlichen Anreicherung in unseren Flüssen und Seen führen. Nach derzeitigem Stand der Wissenschaft haben RKM keine schädliche Wirkung auf Menschen und die Umwelt. Sie sind nicht giftig. Auch eine Anreicherung in Lebewesen ist nicht bekannt. Das Umweltbundesamt weist jedoch darauf hin, dass z. B. die Anwesenheit des Kontrastmittels Iopamidol in Oberflächenwassers problematisch für die Gewinnung von Trinkwasser ist, da es im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung zur Bildung giftiger Nebenprodukte kommen kann (UBA, 2018). Die einfachste und wirkungsvollste Maßnahme, um zu verhindern, dass die Kontrastmittel in den



*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

Wasserkreislauf gelangen, besteht darin, sie direkt beim Verursacher aufzufangen, noch bevor sie in unsere Gewässer gelangen können (Thöne, V. et al., 2018).

Röntgenkontrastmittel gelten als schwer mit Ozon (und Aktivkohle) abbaubar (IKSR 2010, Pilotphase zur Spurenstoffstrategie des Bundes 2021). Dies hat sich in den durchgeführten Versuchsreihen bestätigt. Die USONiQ-Ozonung des Kläranlagenablaufs konnte bei den untersuchten spezifischen Ozondosen von 0,25 - 0,29 mg_{O₃}/mg_{DOC} die Belastung des Ablaufs hinsichtlich der Röntgenkontrastmittel nicht signifikant reduzieren (Grünebaum, T. et al., 2014).

5.5.2 Biotests

Zur Bewertung möglicher entstandener unbekannter Transformationsprodukte sollten Algenhemmung, gentoxische Effekte, der AOC und hormonelle Wirkungen betrachtet werden. Die Analyse der Algenhemmung gibt Aufschluss über toxische Wirkungen auf die Photosynthese. Sie können z. B. an Grünalgen durchgeführt werden. Gentoxische Effekte können durch die Analyse von 2 verschiedenen Tests (z. B. Mikrokerntest oder P53 CALUX und umu-Test oder Ames-Test) bestimmt und bewertet werden. Zur Analyse der hormonellen Effekte kann der A-YES Assay durchgeführt werden. Das Wiederverkeimungspotenzial wurde durch die Analyse des AOC bestimmt.

In der Regel werden toxikologische Betrachtungen in verschiedenen Verdünnungsstufen durchgeführt. Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde jedoch für die Untersuchungen der Gentoxizität und der östrogenen Aktivität eine Anreicherung der Proben vorgenommen, um mögliche Potentiale für toxikologisch relevante Effekte detektieren zu können.

5.5.2.1 Algenhemmung

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Algentoxizität sind in Abbildung 15 dargestellt. Die in-vivo-Untersuchungen mit Stellvertreterarten der Primärproduzenten (Grünalge) zeigten, dass die untersuchten Abwasserproben der Zentralkläranlage Hamminkeln vor der Ozonung mäßig toxisch für diese Primärproduzenten waren. Durch die Ozonung wurden diese Effekte bei 2 von 3 Probenserien leicht erhöht. Durch den installierten Sandfilter als untersuchte Variante einer biologischen Nachbehandlung konnten die Effekte nicht signifikant gesenkt werden (Abbildung 15).

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

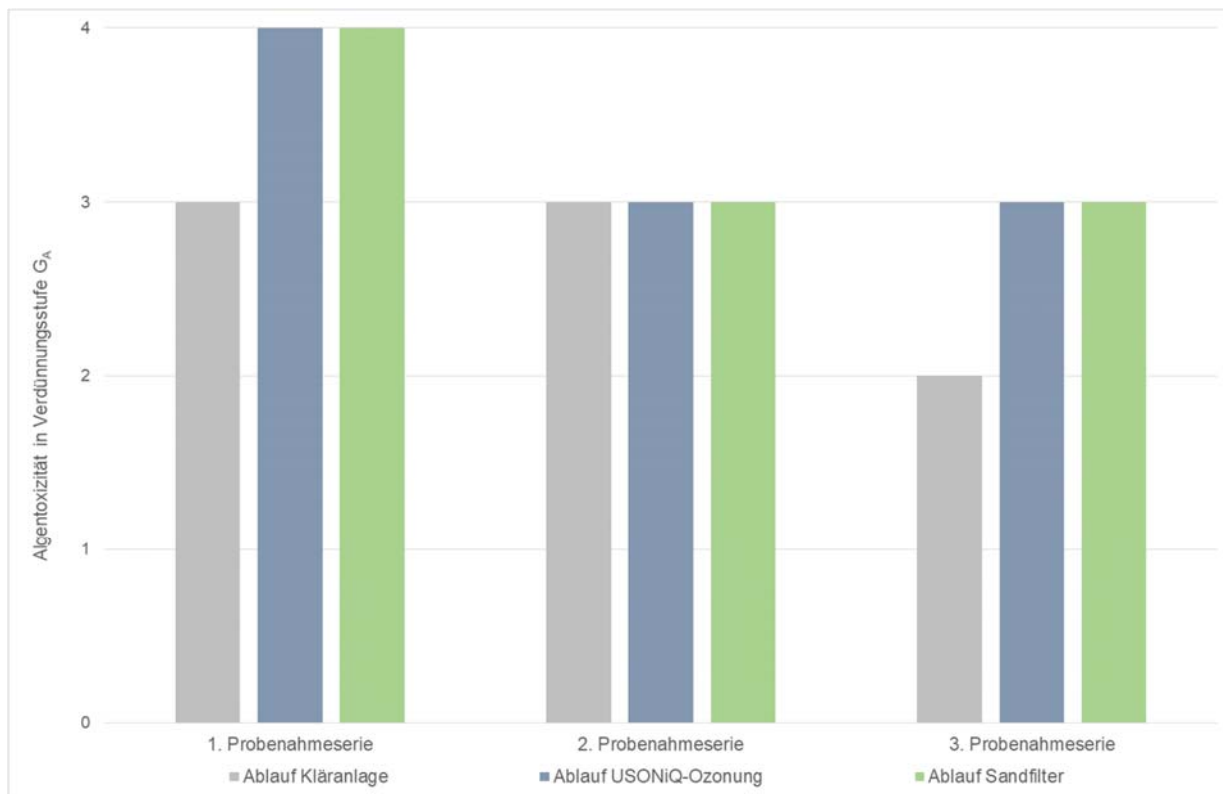


Abbildung 15: Algentoxizität im Ablauf der Kläranlage, im Ablauf der Ozonung und im Ablauf des Sandfilters.

Die Ergebnisse decken sich nicht vollständig mit Ergebnissen anderer Forschungsprojekte. So konnte im Rahmen des Projektes „Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon“ im Ablauf der Ozonung ein signifikant verringertes Algenwachstum beobachtet werden. Durch die biologische Nachbehandlung konnten diese Effekte nicht vollständig reduziert werden (Schmidt, T.C. et al., 2014). In anderen Studien konnten eine Verringerung ökotoxikologischer Befunde durch die Ozonung, u.a. auch für die Wachstumsinhibition von Algen, festgestellt werden (DWA 2022). Für kommunale Kläranlagen und die im Zulauf der Zentralkläranlage Hamminkeln relevante Textilindustrie gibt es keinen Grenzwert für die Giftigkeit gegenüber Algen. Für die chemische Industrie gilt beispielsweise ein Grenzwert nach Abwasserverordnung von $G_A = 16$. Dieser wurde hier unterschritten, so dass hier von keiner relevanten Toxizität ausgegangen werden kann.

5.5.2.2 Gentoxizität

Die Untersuchungen der Gentoxizität werden auf Basis von Bakterientests (umuC) und Tests an Säugerzellen (P53-CALUX) durchgeführt. In den meisten Fällen wird bei einer toxiologischen Analyse einer Probe die Probe soweit verdünnt, bis kein Effekt mehr nachgewiesen werden kann. Auch in der Abwasserverordnung ist die Durchführung der toxikologischen Untersuchungen an Verdünnungsreihen vorgeschrieben. Im Fall der Gentoxizität wurden die Proben jedoch zunächst angereichert und erst anschließend analysiert. Somit wurde durch die Anreicherung ein Sicherheitsfaktor von bis zu 100 eingeführt.

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

In allen Proben ohne Anreicherung (Originalproben) und für die Anreicherungsfaktoren (AF) von 12,5; 25 und 50 konnte für keine Probe ein gentoxisches Potential ermittelt werden. Erst bei einer Aufkonzentrierung der Proben um den Faktor 100 konnte ein gentoxisches Potential detektiert werden. Dies bedeutet, dass die Spurenstoffe um den Faktor 100 höher in den Proben konzentriert waren, als in der Originalprobe.

Im Ansatz ohne Metabolisierung der Probe (ohne S9) wurden gentoxische Potentiale für insgesamt 6 Proben nachgewiesen. Da einige Substanzen erst durch eine Metabolisierung aktiv werden, wurde der Test zusätzlich unter Zugabe von Leberenzymen (S9) durchgeführt. Eine der Proben, für welche im Ansatz ohne Metabolisierung ein gentoxisches Potential ermittelt wurde (Ablauf USONiQ-O₃, 2. Serie), zeigte auch im Ansatz mit Probenmetabolisierung bei einem AF von 100 eine Induktionsrate (IR) > 1,5 und kann damit als Probe mit gentoxischem Potential eingestuft werden. Nach der biologischen Nachbehandlung durch den Sandfilter war in allen drei Probenserien auch bei einem Anreicherungsfaktor von 100 **kein** gentoxisches Potential mehr festzustellen (Tabelle 8).

Tabelle 8: Gentoxisches Potential mittels umuC Test der 24h Mischproben der Zentralkläranlage Hamminkeln mit nachgeschalteter USONiQ-Ozonung und Sandfilter bei dem höchsten Anreicherungsfaktor von 100.

Probenbezeichnung		Anreicherungs- faktor	Induktionsrate ohne S9	Induktionsrate mit S9
1. Serie	Ablauf Kläranlage	100	< 1,5	< 1,5
	Ablauf USONiQ-O ₃	100	1,53	< 1,5
	Ablauf Sandfilter	100	1,63	< 1,5
2. Serie	Ablauf Kläranlage	100	< 1,5	< 1,5
	Ablauf USONiQ-O ₃	100	1,60	1,55
	Ablauf Sandfilter	100	< 1,5	< 1,5
3. Serie	Ablauf Kläranlage	100	1,56	< 1,5
	Ablauf USONiQ-O ₃	100	1,71	< 1,5
	Ablauf Sandfilter	100	1,85	< 1,5

Um auszuschließen, dass es durch zytotoxische Effekte der Proben zu falschen Ergebnissen im p53-CALUX kommt, wurden zunächst vier Anreicherungsfaktoren von 12,5, 25, 50 und 100 mittels MTT-Test auf zytotoxische Effekte hin untersucht.

Da durch den MTT-Test eine zellschädigende Wirkung der Proben bei einem Anreicherungsfaktor von 100 für alle Proben ausgeschlossen wurde, erfolgte die Testung der Proben im p53-CALUX mit 100-fach konzentrierten Proben. Die Proben zeigten alle Induktionsraten < 1,5. Somit konnte mit dem p53-CALUX bei einem Anreicherungsfaktor von 100 durch die untersuchten Proben kein gentoxisches Potential festgestellt werden.

Mit dem umuC-Test werden primäre Dann-Schäden durch die Aktivierung des umuC-Gens, als Teil des SOS-Reparatursystems in Bakterien, nachgewiesen. Der Test zeigt somit das gentoxische Potential einer Probe an, welches nicht zwangsläufig zu irreversiblen DNA-Schäden führen muss, da diese noch durch das Reparatursystem behoben werden können. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die in den Proben enthaltenen potenziellen Gentoxine durch den Sauerstoffwechsel zu nicht gentoxischen Substanzen abgebaut werden können. Mit dem p53-



*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

CALUX konnte bei einem maximalen Anreicherungsfaktor von 100 durch die untersuchten Proben kein gentoxisches Potential festgestellt werden.

Bei einem AF von 100 konnte in einer Probe nach der Metabolisierung ein leicht gentoxisches Potential im Ablauf der USONiQ-Ozonung detektiert werden, welches jedoch durch die biologische Nachbehandlung mittels Sandfilter eliminiert werden konnte. Die Ergebnisse belegten, dass trotz eines Anreicherungsfaktors von 50 in allen Proben kein gentoxisches Potential ermittelt werden konnte. Für kommunale Kläranlagen und die im Zulauf der Zentralkläranlage Hamminkeln relevante Textilindustrie gibt es keinen Grenzwert für das erbgutverändernde Potenzial (umu-Test). Für die chemische Industrie gilt beispielsweise ein Grenzwert nach Abwasserverordnung von $G_M = 1,5$. Dies bedeutet, dass die nicht angereicherte Originalabwasserprobe nach Verdünnung im Testmedium nicht toxisch sein darf.

Die gewählten Anreicherungsfaktoren können als Sicherheitsfaktor im Sinne einer Risikobewertung angesehen werden. Aufgrund der Untersuchungsergebnisse muss das erbgutverändernde Potential nach Ozonung an der Zentralkläranlage Hamminkeln nicht weiter untersucht werden. Die Ergebnisse decken sich zu Untersuchungen von (Antakyali, D. et al., 2019) und (Itzel et al., 2020), die ebenfalls keine gentoxischen Effekte im Ablauf einer Abwasserozonung nachweisen konnten.

5.5.2.3 Östrogene Aktivität

Zur Beurteilung der Ozonung auf die hormonellen Effekte wurden in diesem Projekt agonistische Wirkungen betrachtet. Die östrogene Aktivität wurde mittels A-YES Assay bestimmt. Aus der Literatur ist bekannt, dass östrogene Effekte durch eine Ozonung abgebaut werden können (Kienle, C. et al., 2012). Durch die Ozonung konnten die Effekte in zwei von drei Probenserien noch weiter reduziert werden. Die Behandlung der Wasserproben mittels Sandfilter reduzierte die östrogenen Effekte weiter (Abbildung 16).

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

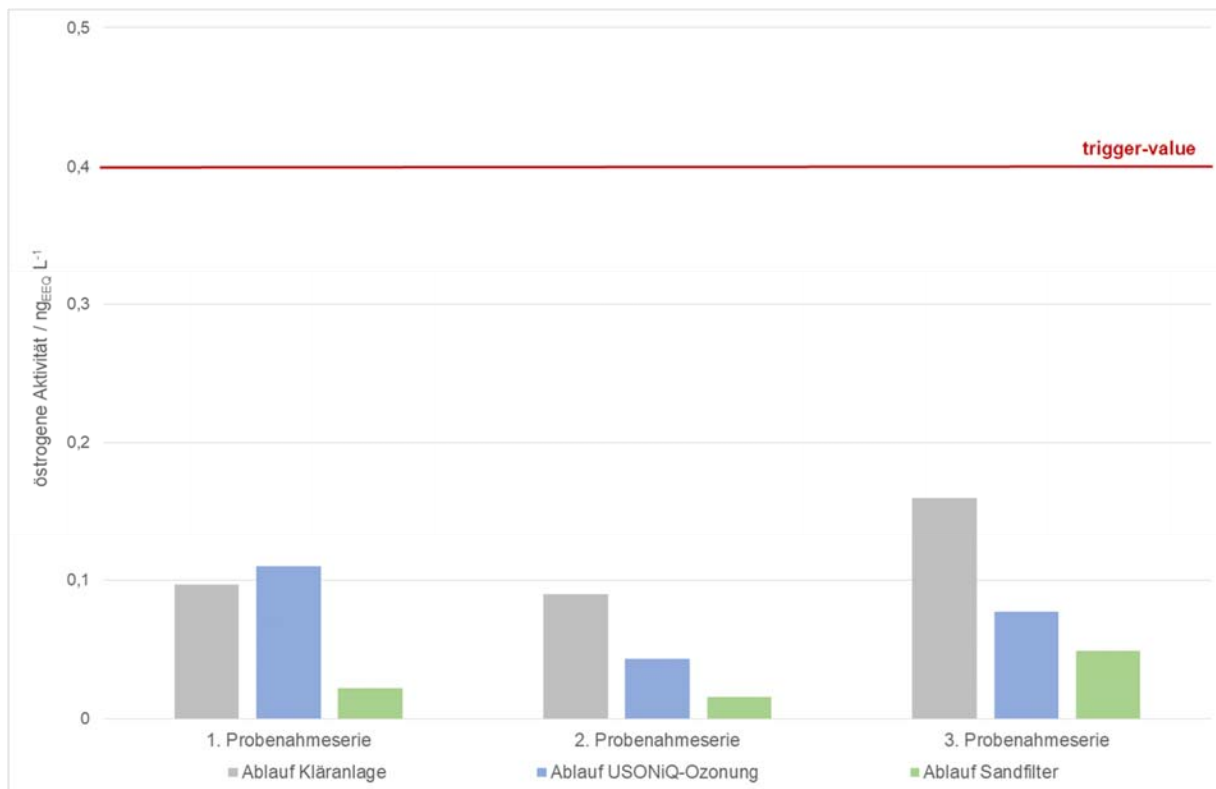


Abbildung 16: Östrogene Aktivität der drei Probenahmeserien im Ablauf der Zentralkläranlage Hamminkeln, im Ablauf der Ozonung und im Ablauf des Sandfilters.

Insgesamt konnte in allen Proben bereits im Ablauf der Kläranlage eine sehr niedrige östrogene Aktivität beobachtet werden. Alle Ergebnisse lagen weit unterhalb des trigger-values von 0,4 ng_{EEQ}/L, welches eine gute Gewässerqualität hinsichtlich der östrogenen Aktivität darstellt (Kienle, C. et al., 2015).

5.5.2.4 AOC

Der AOC stellt ein biologisches Bewertungstool für ozonierte Abwässer und insbesondere für die Funktionsweise der biologischen Nachbehandlung dar. Dieser Summenparameter beschreibt den Anteil des DOC, welcher direkt bioverfügbar ist. Da durch eine Ozonung insbesondere polarere und theoretisch somit besser bioverfügbare Transformationsprodukte gebildet werden, ist zu erwarten, dass der AOC nach der Ozonung ansteigt und im Anschluss an die biologische Nachbehandlung wieder reduziert wird (Von Gunten, 2003).

Im Rahmen der Betrachtungen der USONiQ-Ozonung und der biologischen Nachbehandlung mittels Sandfilter wurden drei Probenahmeserien auf den AOC hin untersucht. In Abbildung 17 ist zu erkennen, dass der AOC durch die USONiQ-Ozonung wie erwartet ansteigt und somit biologisch abbaubare Transformationsprodukte entstanden sind. Diese wurden durch den Sandfilter reduziert. Bei Serie 2 erfolgte dies sogar unterhalb des Ausgangsniveaus. Bei der dritten Probenahmeserie konnte die Reduzierung allerdings nicht beobachtet werden. Der Grund kann in einer Kontamination während der Probenahme liegen. Da diese Untersuchung aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit des Sandfilters nicht mehr wiederholt werden konnten, wurde diese

Messung für die weitere Bewertung nicht herangezogen und dementsprechend auch in Abbildung 17 nicht dargestellt.

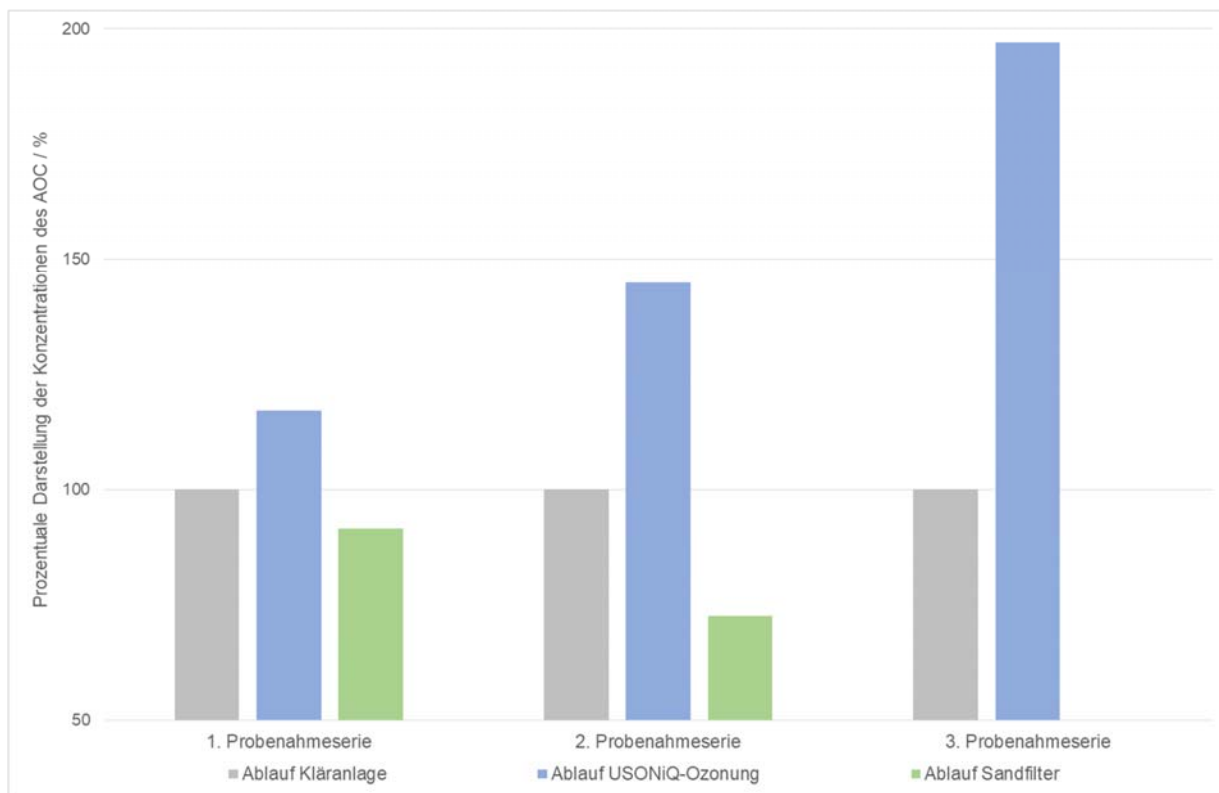


Abbildung 17: AOC der USONiQ-Ozonung auf der Zentralkläranlage Hamminkeln über die drei Probenahmeserien.

Bei der dritten Serie kann eine Kontamination der Probe nach Sandfiltration nicht ausgeschlossen werden, so dass diese bei der Versuchsbewertung nicht berücksichtigt wurde.

Der signifikante Abfall des AOCs durch die biologische Nachbehandlung konnte beobachtet werden und zeigte somit die biologische Aktivität und Reduzierung biologisch abbaubarer Transformationsprodukte bei der Nachbehandlung. Dieser Effekt von Anstieg des AOC durch eine Ozonung und Abnahme des AOC durch eine biologische Nachbehandlung konnte bereits in anderen Studien nachgewiesen werden (Bourgin et al., 2018; Itzel et al., 2020).

5.5.3 Non-Target Analyse

Mit Hilfe eines Non-Target Screening (NTS) werden hochauflösende Chromatogramme nach sogenannten Features (Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen) durchsucht. Diese Features stellen peakähnliche Signale dar, welche durch ihre akkurate Masse und die Retentionszeit definiert sind. Ein Non-Target Screening kann zusätzliche Informationen über eine Probe geben. Es wird unter anderem zur Suche nach zusätzlich vorhandenen Substanzen, zur Ermittlung von Unterschieden zwischen den einzelnen Proben oder zur Beschreibung von Prozessen eingesetzt.

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

Aus diesem Grund wurde für eine Bewertung der USONiQ-Ozonung im Pilotmaßstab und der biologischen Nachbehandlungen mittels Sandfilter der Zentralkläranlage Hamminkeln ein Non-Target Screening durchgeführt. Zunächst wurden bekannte Spurenstoffe ausgewählt und deren Signale für die 3 Probenerserien dargestellt. In Abbildung 18 ist klar zu erkennen, dass die Spurenstoffe durch eine Behandlung mittels USONiQ-Ozonung abgebaut wurden

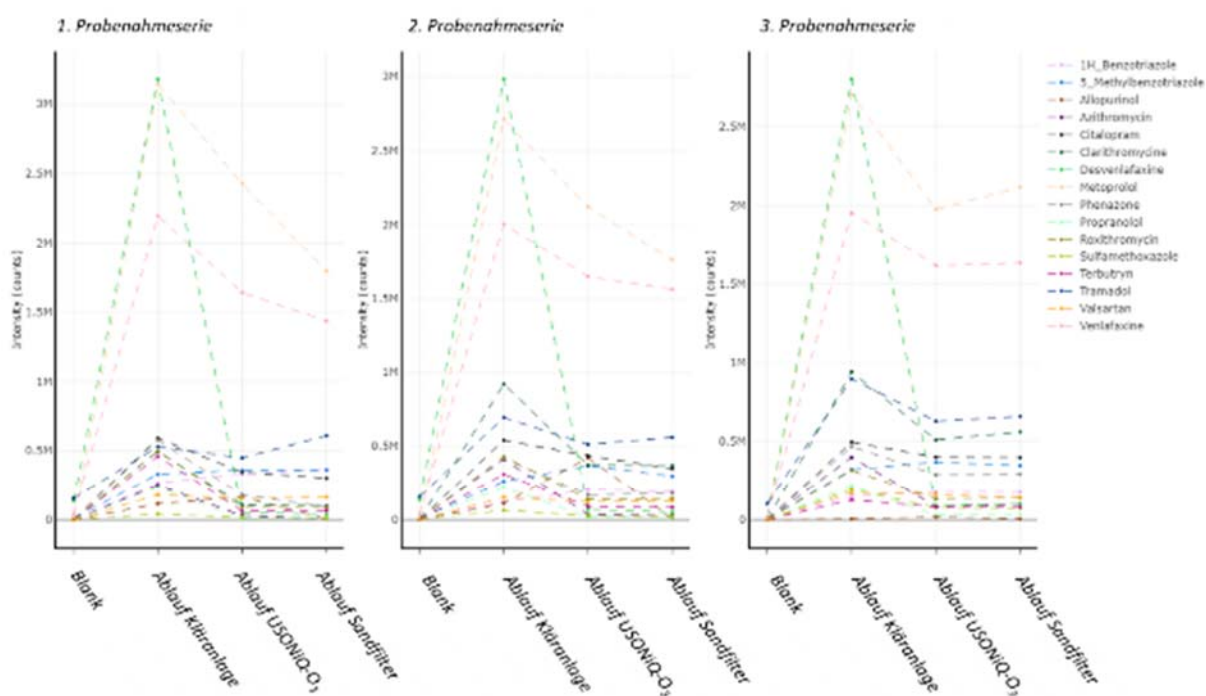


Abbildung 18: Mittels hochauflösender Massenspektrometrie ermittelte Signale bekannter Spurenstoffe aus den Non-Target Analysen der Pilotanlage der USONiQ-Ozonung der ZKA Hamminkeln.

Die Ergebnisse der gemessenen Features der drei Probenahmeserien sind in Abbildung 19 dargestellt. Dabei wurden neu gebildete Features in rot und entfernte Features in grün in Anlehnung an das Prozessbewertungsschema von Bader et al. 2017 dargestellt. Durch die biologische Nachbehandlung mittels Sandfilter (jeweils rechte Säule) konnten einige durch die Ozonung (jeweils linke Säule) gebildeten Features (Transformationsprodukte) entfernt werden. Die Abnahme der Intensität eines Features wurde in hellgrün, eine Erhöhung der Intensität in orange und die gleichbleibende Intensität in blau dargestellt.

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

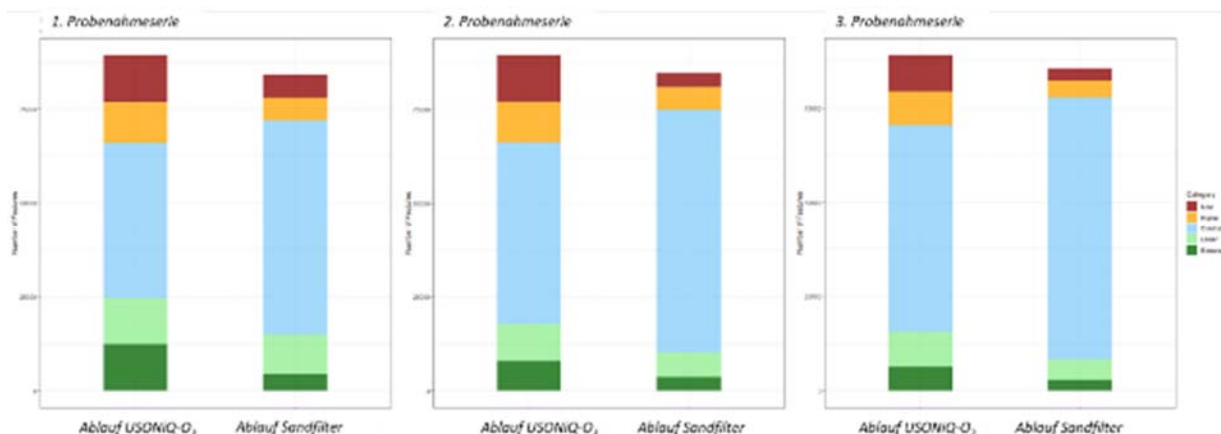


Abbildung 19: Anzahl der Features nach Ozonung und nach biologischer Nachbehandlung mittels Sandfiltration des Ablaufs der ZKA Hamminkeln.

In allen Probenahmeserien konnte sowohl die Bildung neuer TP's durch die USONiQ-Ozonung als auch die Reduzierung dieser durch die biologische Nachbehandlung mittels Sandfilter gezeigt werden. Diese Ergebnisse zeigten, dass ein NTS in Kombination mit Metainformationen wie z. B. dem AOC ein nützliches Instrument zur Bewertung der Effizienz von Behandlungsschritten im Falle unbekannter Verbindungen sein können (Itzel et al., 2020).

5.5.4 Bekannte Transformationsprodukte

Nitrosamine stellen ein bedeutendes Reaktionsprodukt der Ozonung dar. Nitrosamine werden während der Ozonung aus zum Teil unbekannten Vorläufersubstanzen (z. B. organischen Aminen) gebildet und gelten als krebserregend. Der häufigste Vertreter der Nitrosamine ist N-Nitrosodimethylamin (NDMA). In Deutschland liegt der (provisorische) Trinkwassergrenzwert bei 0,01 µg/L. Die WHO empfiehlt einen Trinkwasserrichtwert von 0,1 µg/L. Nitrosamine gehören zu den labilen, toxischen Reaktionsprodukten und können durch eine biologisch aktive Nachbehandlungsstufe wieder abgebaut werden.

Die Analyse ergab, dass in zwei von drei Probenreihen bereits im Ablauf der Kläranlage (vor Ozonung) Nitrosamine enthalten waren. Durch die USONiQ-Ozonung stiegen die Konzentrationen, wie erwartet, an (Tabelle 9). Durch den Sandfilter konnte ab der dritten Probenahmeserie eine leichte Reduktion der Nitrosamine beobachtet werden. Diese war allerdings noch nicht statistisch signifikant. Eine längere Betriebszeit und/oder eine geringere hydraulische Belastung könnte zu einer weiteren Reduktion der Nitrosamine führen. Dies konnte im Rahmen dieses Forschungsvorhabens aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit des Sandfilters nicht weiter untersucht werden.



Tabelle 9: Konzentrationen der Nitrosamine über die Ozonung und biologische Nachbehandlung auf der ZKA Hamminkeln.

Probe			1. Serie AP 3			2. Serie AP 3			3. Serie AP 3		
			Ablauf KA	Ablauf O ₃	Ablauf SF	Ablauf KA	Ablauf O ₃	Ablauf SF	Ablauf KA	Ablauf O ₃	Ablauf SF
BG											
NDMA	µg/L	0,01	0,019	0,10	0,11	<BG	0,012	0,029	<BG	0,035	0,026
NMEA	µg/L	0,01	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
NDEA	µg/L	0,01	<BG	<BG	<BG	0,0010	0,0022	0,0016	<BG	0,0013	<BG
NDPA	µg/L	0,005	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
NPYR	µg/L	0,005	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
NMOR	µg/L	0,01	0,012	<BG	0,012	0,012	0,013	0,013	<BG	0,014	0,013

Die Reduktion von Nitrosaminen wurde am Beispiel NDMA bereits 2017 durch Böhler et al. gezeigt. Dort wurde im Schweizer Projekt "Retreat" eine 66%ige Reduktion von NDMA durch einen Sandfilter nachgewiesen. Im Rahmen dieser Untersuchungen war die Elimination jedoch etwas geringer, was im Vergleich zum Sandfilter an der ARA Neugut mit mehreren Jahren Standzeit auch an einer geringeren biologischen Aktivität und Adaptierung während der relativ kurzen Versuchszeit liegen kann. Nitrosamine können mit unterschiedlichen biologisch wirksamen Nachbehandlungsverfahren, wie beispielsweise Raumfiltern mit Sand, Sand/Anthrazit oder GAK als Filtermaterial, sowie Wirbel- und Festbettsysteme, abgebaut werden (DWA, 2022).

Mittels der Analysen des AOC und des NTS konnte eine biologische Aktivität des im Rahmen dieses Forschungsprojektes installierten Sandfilters beobachtet werden. Eine längere Betriebszeit und/oder eine geringere hydraulische Belastung könnte zu einer weiteren Reduktion der Nitrosamine führen. Dies konnte im Rahmen dieses Forschungsvorhabens aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit des Sandfilters nicht weiter untersucht werden. Die Zentralkläranlage Hamminkeln verfügt jedoch über einen Schönungsteich und somit über eine Möglichkeit zur biologischen Nachbehandlung ozonierter Abwässer.

Ein weiteres relevantes Transformationsprodukt stellt Bromat dar. Die Ozonung von bromidhaltigen Wässern kann zur Bildung von Bromat führen. Bisherige identifizierte Quellen von Bromid sind geogene Quellen und Einrichtungen der Abfallentsorgung. Auch durch ortsansässige Industrieunternehmen (z. B. bei Verwendung von Bleichmitteln oder Flammschutzmitteln) kann Bromid in das kommunale Abwasser eingeleitet werden. Im Gegensatz zu den Nitrosaminen kann Bromat nicht durch eine biologische Nachbehandlung des ozonierten Abwassers reduziert werden.

Eine relevante Bromatbildung konnte in allen Probenreihen des Arbeitspaketes 3 nicht beobachtet werden. Ausführliche weiterführende Untersuchungen zum Bromatbildungspotenzial der verwendeten USONiQ-Ozonung sind in Kapitel 5.10 zu finden.

5.6 AP 4: Ermittlung der Desinfektionsleistung bei den optimalen Betriebsparametern zur Spurenstoffelimination

Im Rahmen der ersten Untersuchungen wurde die Desinfektion des Abwassers durch die Ozonung betrachtet. So konnten die Konzentrationen der Hygieneparameter durch die USONiQ-Ozonung gesenkt werden. Ein Vergleich der Konzentrationen der Hygieneparameter durch eine USONiQ-Ozonung mit verschiedenen spezifischen Ozondosen in Bezug zu den Grenzwerten der EG-Badegewässerrichtlinie für Binnengewässer (RICHTLINIE 2006/7, 2006) mit „guter bzw. ausgezeichneter Qualität“ sind in den Abbildungen 20 bis 22 dargestellt.

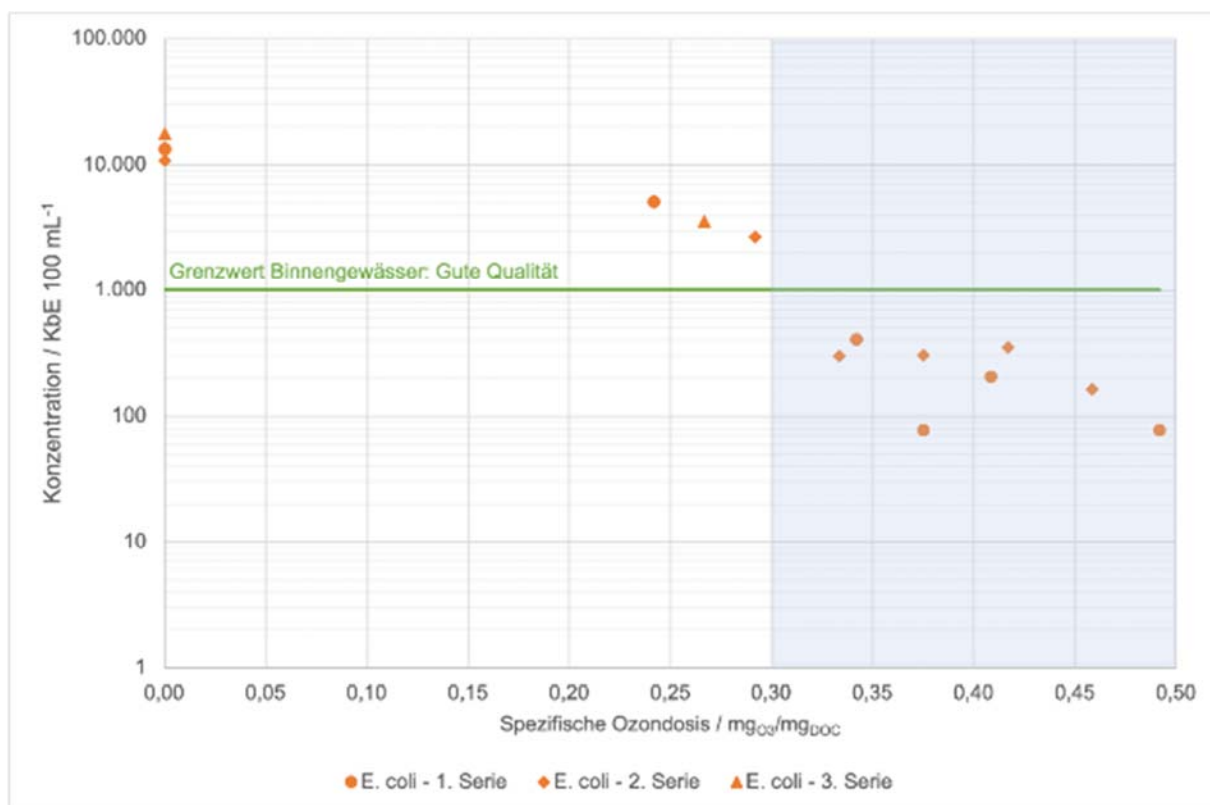


Abbildung 20: Reduktion von *E. coli* durch die USONiQ-Ozonung USO2020 bezogen auf die Richtlinie 2006/7/EG bei steigender spezifischer Ozondosis.

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

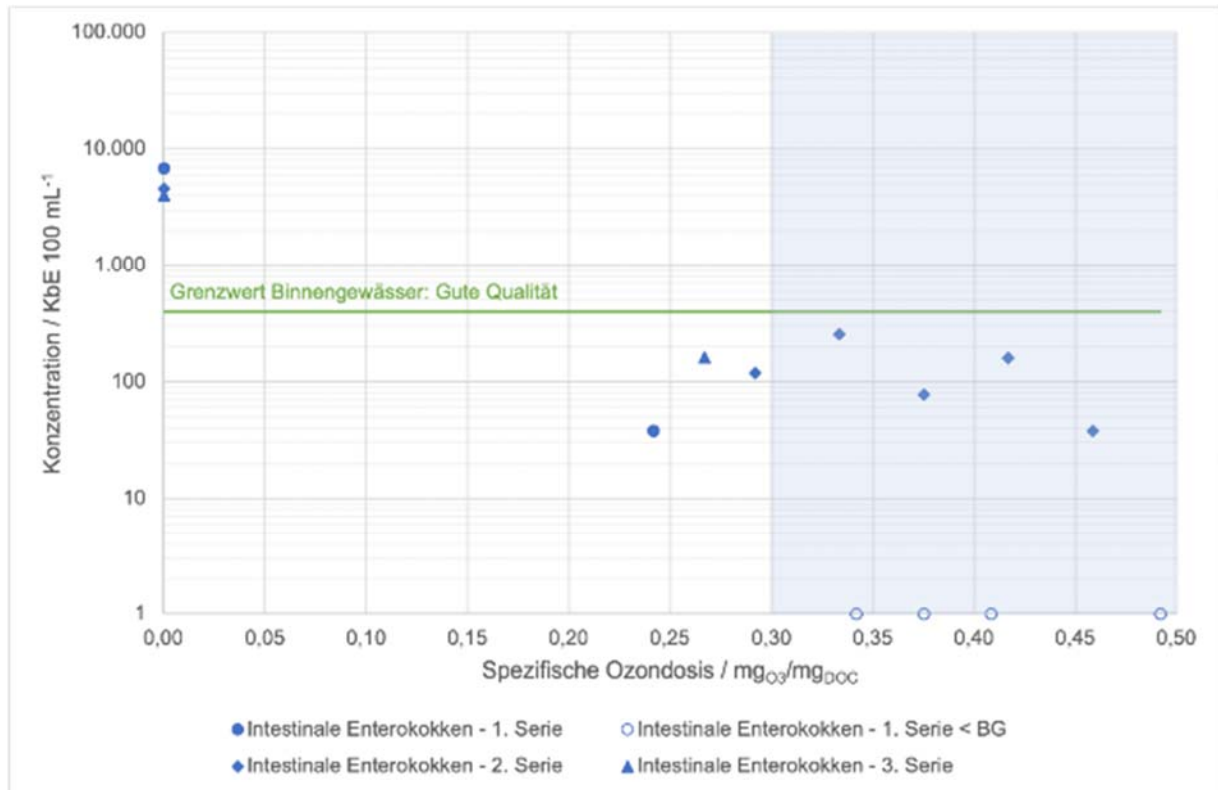


Abbildung 21: Reduktion von Intestinalen Enterokokken durch die USONiQ-Ozonung USO2020 bezogen auf die Richtlinie 2006/7/EG bei steigender spezifischer Ozondosis.

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

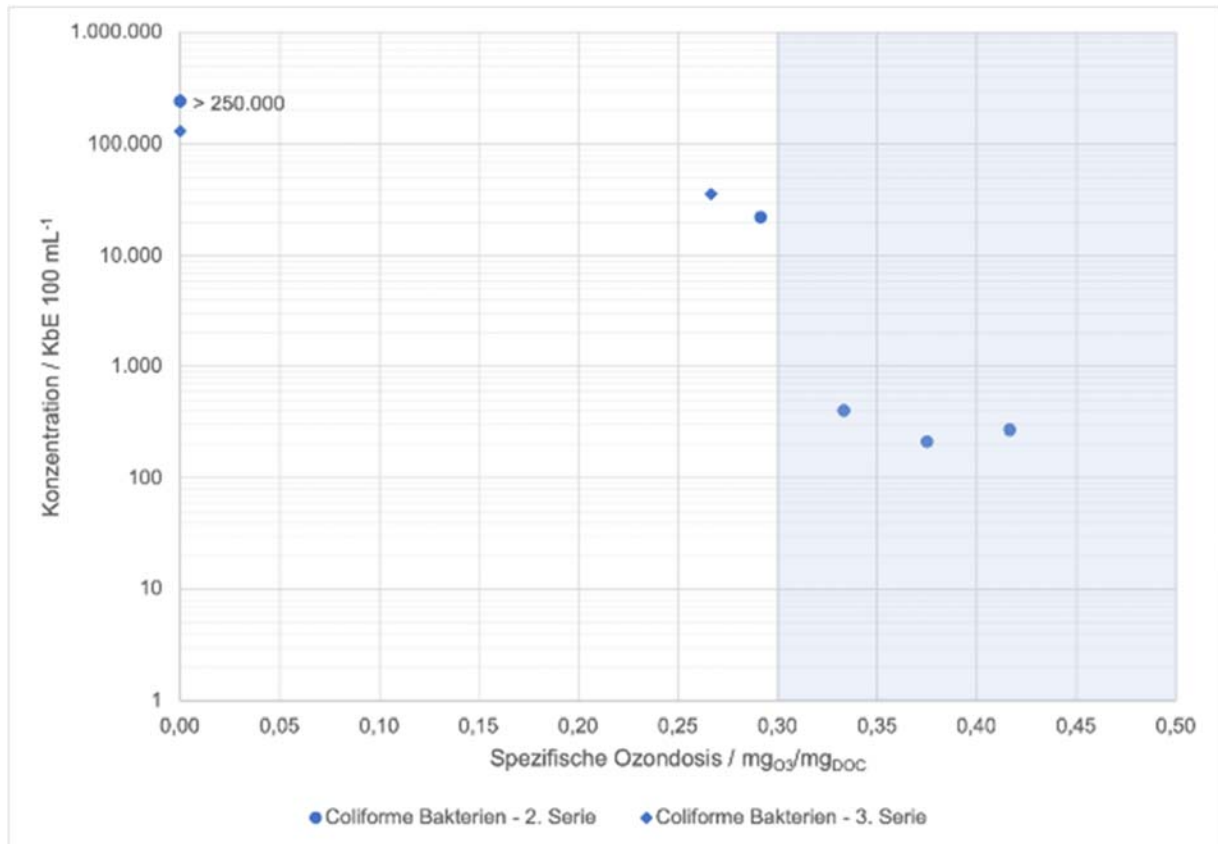


Abbildung 22: Reduktion von Coliformen Bakterien durch die USONiQ-Ozonung USO2020 bei steigender spezifischer Ozondosis.

Ab einer spezifischen Ozondosis von $0,33 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ wird für E. coli das Bewertungskriterium für eine "gute Qualität" für Binnengewässer erreicht (RICHTLINIE 2006/7, 2006). Die Konzentration Intestinaler Enterokokken unterschreitet den Grenzwert ab einer Dosis von $0,24 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ (einige Werte liegen unter der Bestimmungsgrenze). Ähnliche Ergebnisse konnten bei anderen Kläranlagen erst bei höheren spezifischen Ozondosen erreicht werden (Jekel and Ruhl, 2016; Miehe, U et al., 2017). Coliforme Bakterien wurden in ihrer Konzentration ebenfalls signifikant reduziert.

5.7 AP 5: Ermittlung der Leistungsfähigkeit zur Entfernung der Kolorierung

Das Abwasser der Zentralkläranlage Hamminkeln ist durch die ansässige Textilindustrie teilweise stark beeinflusst. In der Regel ist im Ablauf der Kläranlage eine Färbung des Abwassers zu beobachten. Diese Verfärbungen treten unvorhersehbar auf und können vom Personal der Kläranlage bisher nur visuell detektiert werden. Meist handelt es sich um Schübe von kurzer Dauer mit extremen Verfärbungen (Abbildung 3).

Durch die USONiQ-Ozonung des Kläranlagenablaufs konnte die Kolorierung reduziert werden. In Abbildung 23 ist beispielhaft die Verfärbung über die Abwasserbehandlung der Kläranlage und die USONiQ-Ozonung dargestellt. Der stark gefärbte Zulauf der Kläranlage befindet sich dabei ganz links im Bild. Der Ablauf der Kläranlage, wesentlich schwächer gefärbt, befindet sich in der 2.

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

Flasche von links. Durch die USONiQ-Ozonung bei unterschiedlichen spezifischen Ozondosen konnte die Färbung des Kläranlagenablaufs weiter signifikant reduziert werden.



Abbildung 23: Abnehmende Färbung einer Abwasserprobe vom Zulauf zur Biologie (linke Flasche) über den Ablauf der Kläranlage (2. Flasche von links) bis hin zum Ablauf der USONiQ-Ozonung (kleine Flaschen mit von links nach rechts steigender spezifischer Ozondosis).

Der SAK_{254} bei verschiedenen spezifischen Ozondosen im Vergleich zum SAK_{254} vor der Ozonung und dem SAK_{254} nach dem Sandfilter zeigt ein ähnliches Bild im Vergleich zu der visuellen Überprüfung auf. Der SAK_{254} vor der Ozonung lag im Mittel über die einzelnen Versuchsserien bei 27 m^{-1} . Im Ablauf des Sandfangs bei 20 m^{-1} . Eine Reduzierung des SAK_{254} durch die USONiQ-Ozonung auf $< 20 \text{ m}^{-1}$ war dementsprechend in den meisten untersuchten Fällen ersichtlich. (Abbildung 24).

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

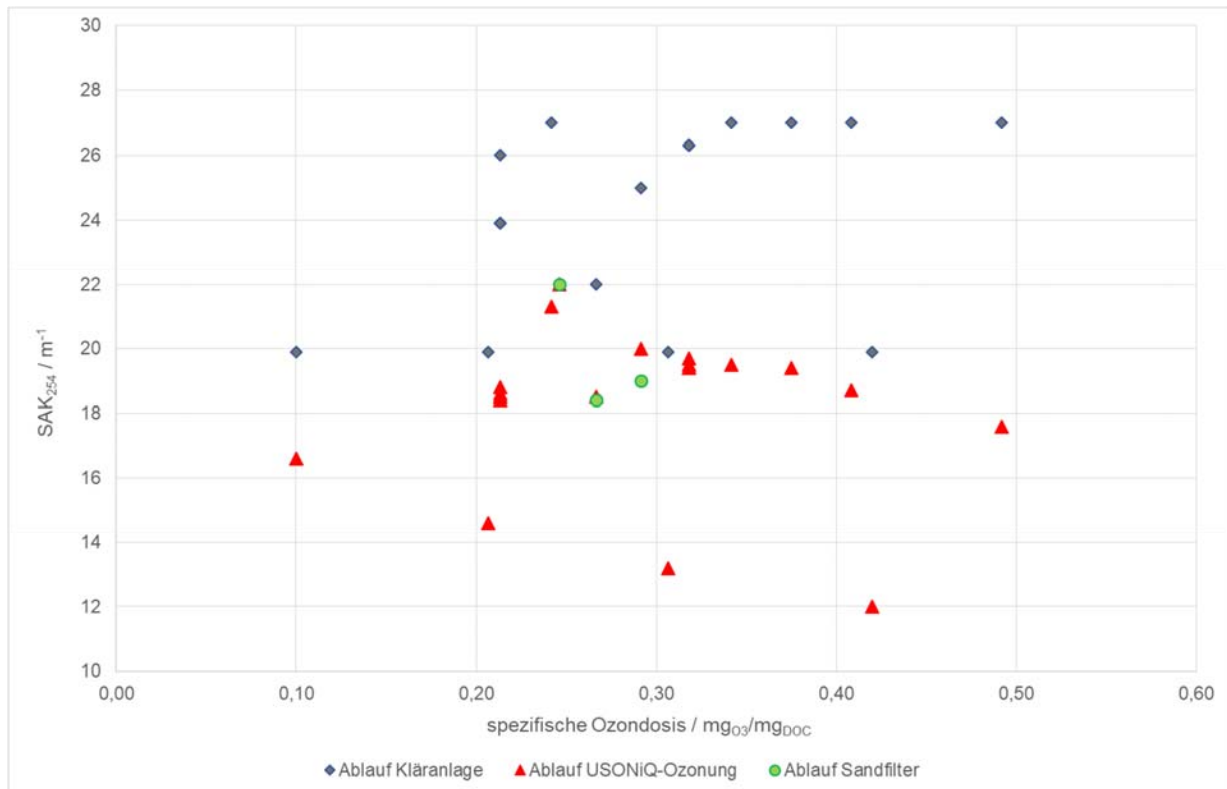


Abbildung 24: SAK_{254} im Ablauf der Kläranlage (rot), im Ablauf des Sandfilters (grün) und nach Ozonung bei verschiedenen spezifischen Ozondosen.

Bei der Betrachtung des UV-Scans über den Wellenlängenbereich 190 – 890 nm war erkennbar, dass die Farbigkeit des Wassers nach der USONiQ-Ozonung gesenkt wird. Besonders auffällig konnte dies im Bereich zwischen 360 und 650 nm beobachtet werden (Abbildung 25). Der Ablauf der Kläranlage ist in rot dargestellt.

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

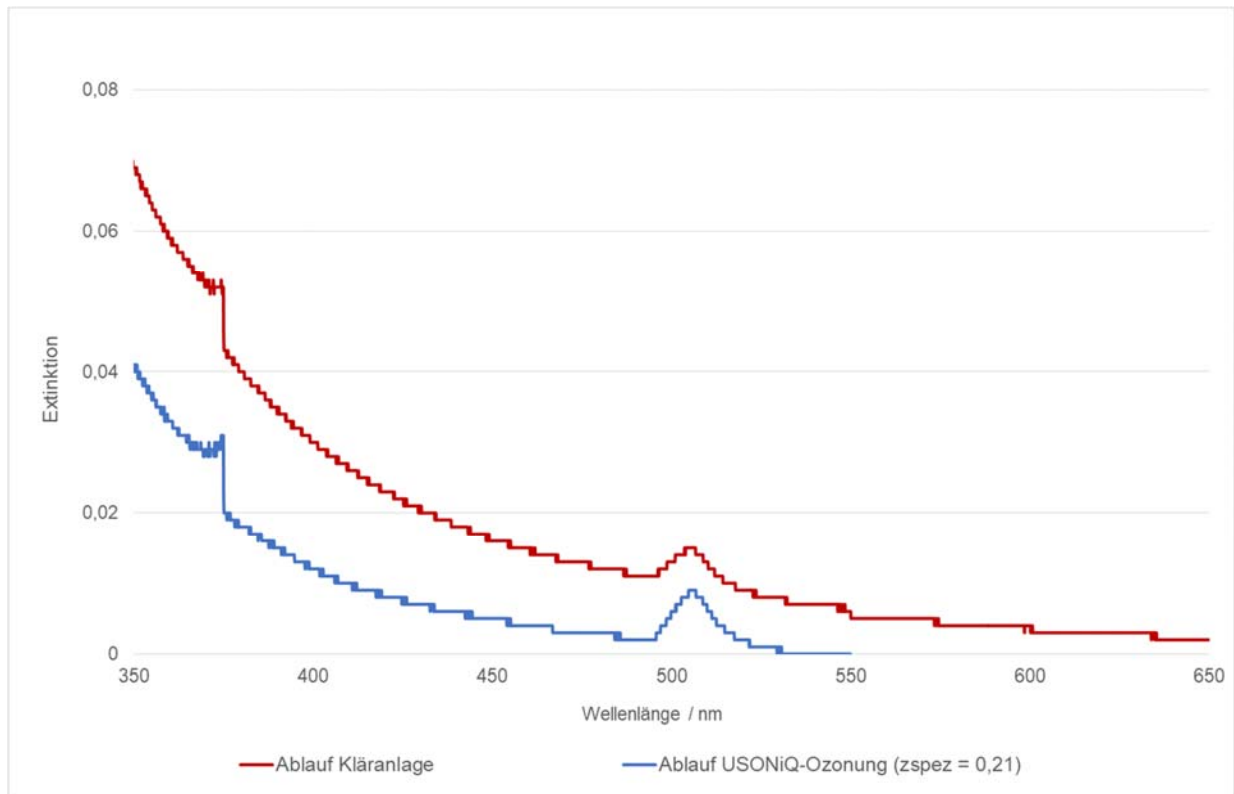


Abbildung 25: Ausschnitt eines UV-Vis Spektrums im Bereich –350 - 650 nm des Ablaufs der Zentralkläranlage Hamminkeln und nach USONiQ-Ozonung bei einer spezifischen Ozondosis von 0,21 mg_{O₃}/mg_{DOC}.

Durch die USONiQ-Ozonung ist dem Personal vor Ort die Möglichkeit gegeben, auf die bereits beschriebene Verfärbung des Wassers durch eine (manuelle) Anpassung der Steuerung schnell zu reagieren.

5.8 AP V 1: Weitergehende Betrachtungen zur Sammlung von Betriebserfahrungen und Daten für den großtechnischen Einsatz

Die weitergehende Sammlung von Betriebserfahrungen wurde in einer vier-wöchigen Betriebsphase durch das Personal der Zentralkläranlage Hamminkeln sichergestellt. Dazu sind im ersten Schritt durch die Firma USONiQ verschiedene Schulungsunterlagen erarbeitet worden. Aufgrund des Schichtbetriebes auf der Zentralkläranlage Hamminkeln wurden zwei Gruppen von jeweils fünf Personen geschult. Die gesamte Schulung erstreckte sich über einen Zeitraum von sechs Tagen. Zusammenfassend wurde das Personal der Zentralkläranlage Hamminkeln in folgenden Themenblöcken unterwiesen:

- Grundsätzliche Funktionsweise der Anlage,
- Hydraulische Anbindung KA, Fließschema,
- Hauptaggregate, Nebenaggregate,
- Steuerung und Elektrik,
- Betriebsmittel (O₂-Vorrat und Wechsel),
- Sicherheit + Inspektion.

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

Im Anschluss an die Schulung war das Personal der Zentralkläranlage Hamminkeln in der Lage, die USONiQ-Ozonung komplett selbstständig zu betreiben. Ein Nachsteuerungsbedarf war im Rahmen der Versuchsphase nicht vorhanden.



Abbildung 26: Übergabe der Steuerung der USO2020 (links) und Darstellung der Messwerte auf dem iPad (rechts).

Die Mitarbeiter der Kläranlage sind zweimal am Tag zu Kontrollsichtungen und zur Überprüfung der Einstellungen der Pilotanlage vor Ort gewesen. Beim Monitoring wurden insbesondere die Einstellungen am internen Prozessleitsystem der Pilotanlage überprüft, sowie die Fördermengen, die Ozon-Dosiermengen und die allgemeine Funktion der Anlage.

Diese Inspektionen wurden entsprechend des Sicherheitskonzeptes der Fa. USONiQ in dem Inspektionsprotokoll dokumentiert. Parallel mit dem Betrieb der Kläranlage konnte die Steuerung und Überwachung der Pilotanlage sowohl direkt über den Bildschirm im Inneren der Anlage, als auch per Fernzugriff über ein separates iPad (Abbildung 26 rechts) der Kläranlage erfolgen.

Eine regelmäßig erforderliche Tätigkeit beim Betrieb der Pilotanlage war neben den Inspektions- und Überwachungstätigkeiten auch der Wechsel des Betriebsmittels (O₂-Flaschen).

Die Probenahmen wurden in der Zeit des Regelbetriebes durch die Kläranlage gemeinsam mit dem IUTA durchgeführt.

Auch die Störungsbeseitigung musste in den 4 Wochen Betriebsführung durch die Mitarbeiter der Kläranlage durchgeführt werden. Dabei kam es einmal zu einer Pumpenstörung durch eine äußere Einwirkung (Fisch). Diese konnte mit telefonischer Unterstützung bei der Fehlersuche durch die Fa. USONiQ allein durch die Mitarbeiter der Kläranlage beseitigt werden.

Insgesamt lief die Pilotanlage ansonsten störungsfrei.

Zur Revision der Betriebserfahrungen im Umgang mit der USONiQ-Ozonung wurde ein standardisierter Fragebogen (Anhang 1) für die beteiligten Kläranlagenmitarbeiter vorbereitet, der ausgefüllt und ausgewertet wurde (Abbildung 27).

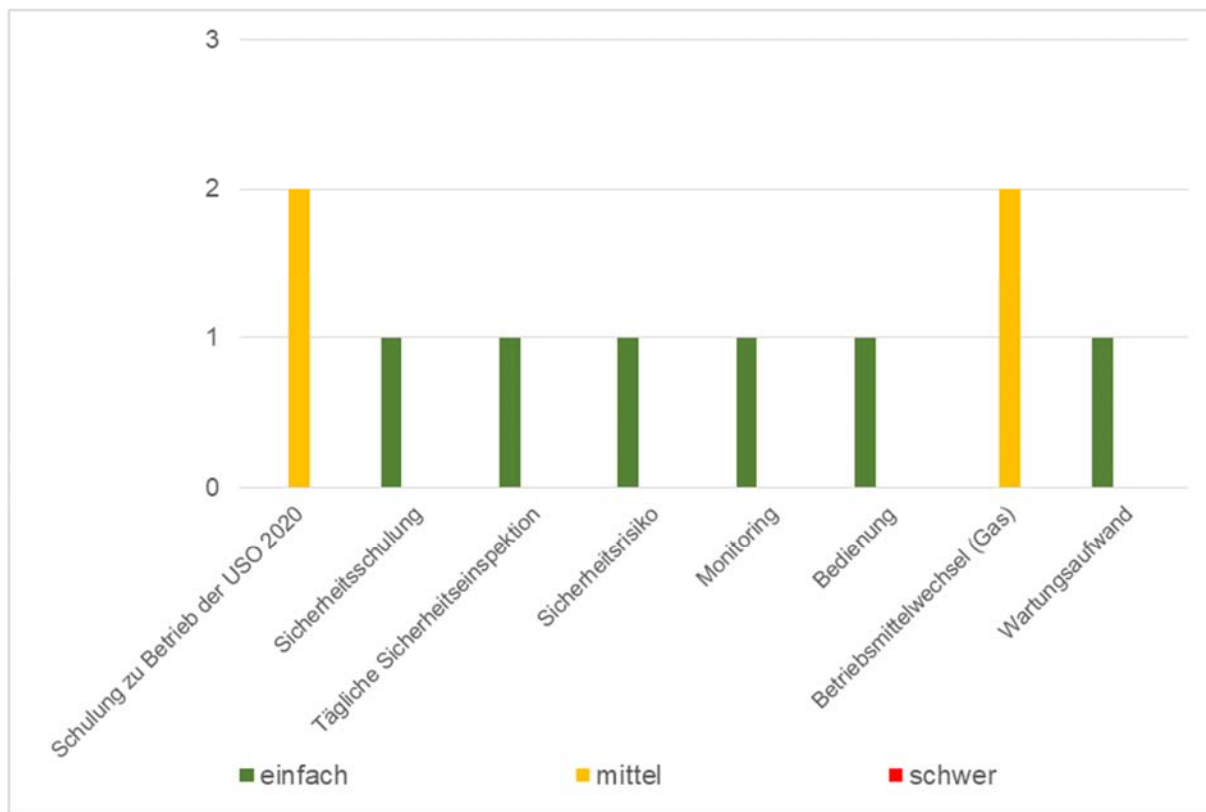


Abbildung 27: Auswertung der Mitarbeiterfragebögen.

Die Mitarbeiter der Kläranlage bestätigten zusammenfassend das positive Bild der Pilotanlage im Hinblick auf die zu prüfenden Parameter. Es wurde ein durchgängig gutes bis sehr gutes Ergebnis erzielt. Die Anlage war weitgehend nach vorheriger Einweisung und Beschäftigung mit der Materie selbsterklärend und automatisiert. Besonders die flexible Software-Lösung, die in diesem Fall durch den Hersteller speziell an die örtlichen Gegebenheiten angepasst wurde, hat den störungsfreien Betrieb auch bei wechselnden Witterungsbedingungen sichergestellt. Es ist zu erwarten, daß solche spezifischen Anpassungen auch bei anderen Kläranlagen möglich sein werden.

5.9 AP V 2: Weitergehende Betrachtung des Verfahrens bei wechselnden Witterungsbedingungen

Der in der ersten Projektphase durchgeführte Betrieb der Pilotanlage erfolgte entweder bei Trocken- oder bei Regenwetter. Ein wichtiger Aspekt, der in der zweiten Projektphase „Verlängerung“ untersucht wurde ist, die Reaktionsfähigkeit der Anlage auch im Fall von Mischwetter zu untersuchen. Dies erforderte eine neue und speziell darauf abgestimmte Anpassung der Steuerung der Pilotanlage. Die dynamisch an den Volumenstrom des Ablaufs der Zentralkläranlage Hamminkeln angepasste Steuerung der Ozonung der Firma USONIQ wurde im Rahmen des Forschungsvorhabens als Langzeitversuch im kontinuierlichen Regelbetrieb der Projektverlängerungsphase über einen Zeitraum von 4 Wochen am Stück durch das Personal der Zentralkläranlage Hamminkeln betrieben. Die Probenahme erfolgte ebenfalls durch das Personal der Kläranlage. Es wurden zeitproportionale 24 Stunden Mischproben entnommen. Da die

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

allgemeinen Empfehlungen zur Bewertung einer Ozonung von einer volumenproportionalen Probenahme ausgehen, erfolgte die Mischung der Einzelproben der 24 Stunden Mischprobe proportional zu dem erfassten Volumenstrom. Eine genauere Anpassung an die tatsächlichen Randbedingungen der Zentralkläranlage Hamminkeln war somit möglich.

Im Rahmen dieser Versuchsreihe sollte eine Elimination der Spurenstoffe bei verschiedenen Witterungsbedingungen um im Mittel 80% sichergestellt werden. Innerhalb der 4-wöchigen Testphase wurden Proben zu Trockenwetter, Regenwetter und Regennachlauf untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 28 dargestellt.

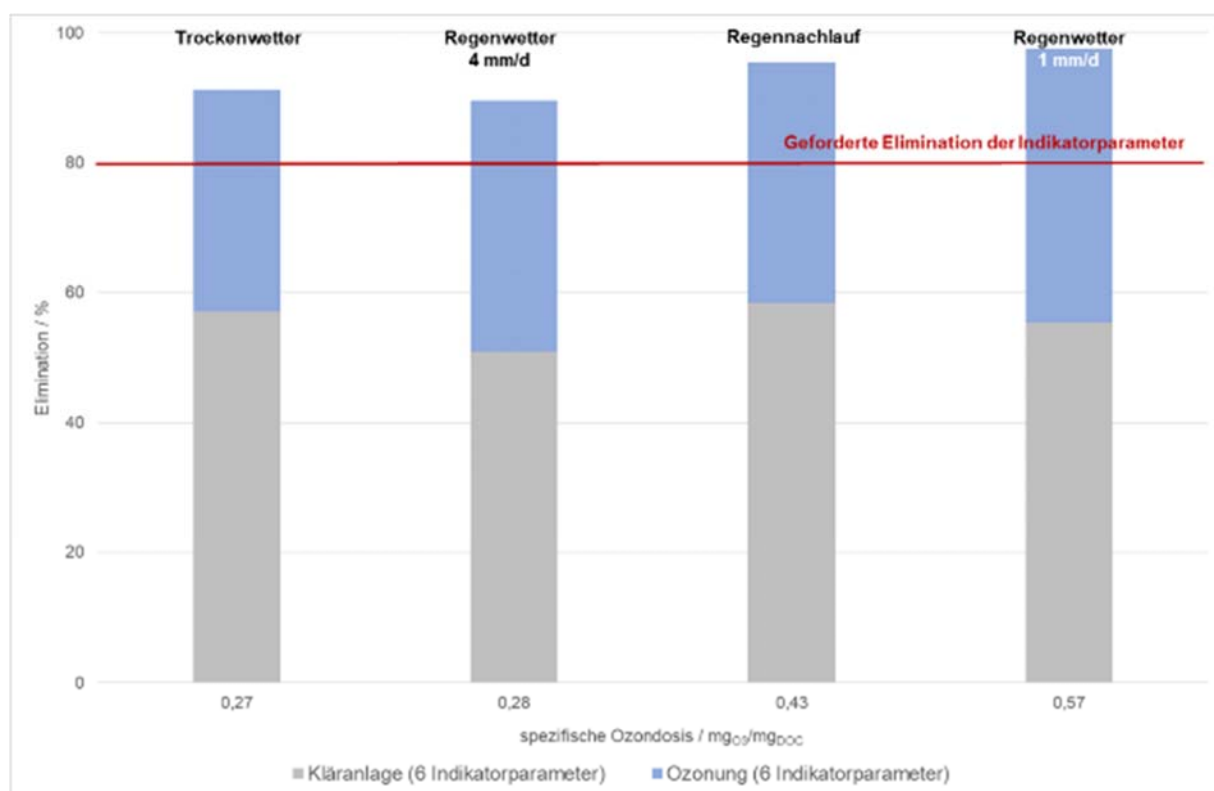


Abbildung 28: Mittelwerte der Elimination der 6 Indikatorsubstanzen über die Kläranlage und die dynamisch gesteuerte Ozonung im kontinuierlichen Betrieb bei verschiedenen spezifischen Ozondosen und verschiedenen Witterungsbedingungen.

Das Ziel der 80%igen Elimination der Indikatorsubstanzen konnte mit der dynamischen Anpassung der USONiQ-Ozonung auch bei verschiedenen Witterungsbedingungen sicher eingehalten werden. Die unterschiedlichen spezifischen Ozondosen ergaben sich durch Regenwetter bzw. Regennachlauf (erhöhte Abwassermenge) bei gleichbleibender Dosierung von Ozon und sinkenden DOC-Werten (Verdünnung durch Regenbeeinflussung).

Es ist zu vermuten, dass bei einem längerfristigen Betrieb die minimale betrachtete spezifische Ozondosis von $0,27 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ bei gleichzeitig sicherer Einhaltung der Eliminationsleistung weiter gesenkt werden kann.



5.10 AP V 3: Untersuchung des Bromatbildungspotenzials

Wie bereits in Kapitel 5.5 beschrieben, kann die Ozonung von bromidhaltigen Wässern zur Bildung von Bromat führen. Das Bromatbildungspotenzial kann die Anwendung einer Ozonung als Verfahrensoption einer erweiterten Abwasserbehandlung zur Spurenstoffelimination limitieren. Das Oekotoxzentrum der Schweiz hat für Bromat ein chronisches Qualitätskriterium für Oberflächengewässer (Umweltqualitätsnorm) von 50 µg/L abgeleitet. Gemäß TrinkwV (2001) gilt für Trinkwasser ein Bromatgrenzwert von 10 µg/L, der bei Gewinnung von Trinkwasser aus dem Vorfluter aus Vorsorgegründen häufig auch als Qualitätskriterium für Kläranlagenabläufe angewandt wird.

Die Bromatbildung hängt von verschiedenen Faktoren ab. Dazu gehören u.a. die Bromid-Ausgangskonzentration, die Ozon- und Hydroxylradikal-Exposition sowie die organische Hintergrundbelastung und der pH-Wert (Antoniou et al., 2017; Jahan et al., 2021; Von Gunten, 2003). Bei Bromidkonzentrationen von bis zu 150 µg/L ist bis zu einer maximalen spezifischen Ozondosis von 0,7 mg_{O₃}/mg_{DOC} keine Einschränkung der Einsetzbarkeit einer Ozonung zur Behandlung von kommunalen Abwässern zu erwarten (DWA, 2022). Bei Konzentrationen > 150 µg/L oder einer Trinkwassergewinnung im Unterstrom der Kläranlageneinleitung sollte eine Einzelfallprüfung zum Bromatbildungspotenzial des Abwassers durchgeführt werden (Brückner, I. et al., 2018; DWA, 2022; Jahan et al., 2021; KOM-M.NRW, 2016).

Die Bromidkonzentrationen im Ablauf der Zentralkläranlage Hamminkeln lagen über den gesamten Versuchszeitraum bei 58 - 170 µg/L (n = 19). Eine veränderte Einleitorsituation in den Zufluss der Kläranlage, z.B. durch weitere Industrieansiedlungen, könnte in der Zukunft zu höheren Bromidwerten im Ablauf der Kläranlage führen und damit eine Ozonung als geeignetes Verfahren für die Spurenstoffelimination limitieren.

Aus diesem Grund wurden in der Verlängerungsphase des Projektes weiterführende Versuche zum Bromatbildungspotenzial durchgeführt.

Hierzu sind zum einen unter Einsatz einer weiteren Versuchsanlage der Fa. USONiQ (USO4) mit einer Durchflusskapazität von 1 - 4 m³/h im sogenannten Batch-Betrieb potenzielle Belastungen simuliert worden. Die Ergebnisse sind in Kapitel 5.10.1 dargestellt.

Zum anderen wurden mit dem Abwasser der Zentralkläranlage Hamminkeln Laborversuche zur Ozonzehrung und zum Bromatbildungspotenzial durch Zugabe von Ozonstarkwasser durchgeführt. Diese Ergebnisse sind in Kapitel 5.10.2 zu finden.

5.10.1 Untersuchungen mittels Versuchsanlage USO4 der Firma USONiQ

Bei der Versuchsanlage USO4 handelt es sich um eine USONiQ-Ozonung-Testanlage, in welcher im Batch-Betrieb im Kreislaufmodus kleinere Volumenströme behandelt werden können. Das Rohrreaktormodul verfügt über zwei Ultraschalleinheiten und zum Ozoneintrag einen Optimixer® bei einem Rohrdurchschnitt von 100 mm. Das zu behandelnde Abwasser wird in einem 1000 L-IBC-Container, der mit einem Versuchsvolumen von 535 L befüllt wird, an die Anlage angeschlossen und im Kreislaufbetrieb bei konsekutiv steigenden Dosierungen behandelt. Ein Fließschemata ist in Abbildung 29 gegeben. Die Versuchsanlage USO4 der Firma USONiQ ist in Abbildung 30 dargestellt.

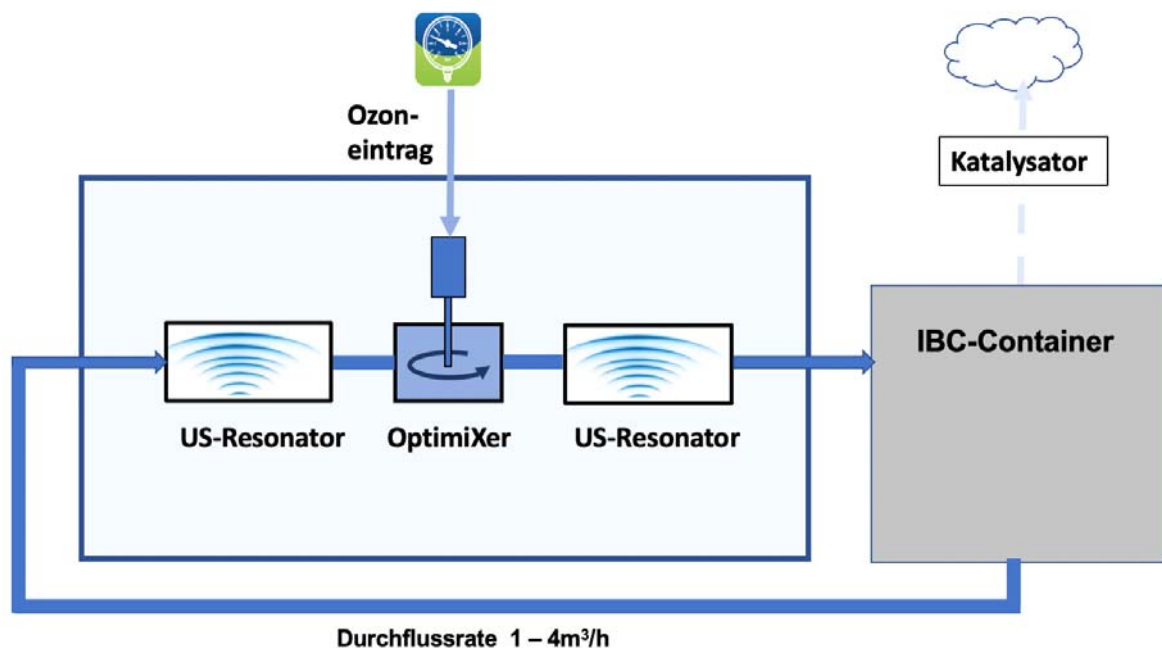


Abbildung 29: Schematische Darstellung der Versuchsanlage USO4 (Quelle: USONiQ).



Abbildung 30: Versuchsanlage USO4 der Firma USONiQ.

Zur Untersuchung des Bromatbildungspotentials wurde in den Versuchsreihen Bromid in steigenden Konzentrationen (250, 500 und 1.000 µg/L) in den Vorlagebehälter der Versuchsanlage USO4 zu dosiert, welcher mit Ablauf der Zentralkläranlage Hamminkeln befüllt war. Die Ausgangskonzentration lag damit bis zu 10-fach über der durchschnittlichen Bromidkonzentration des Ablaufs der Kläranlage.

Da eine mögliche Bromatbildung auch stark von der spezifischen Ozondosis abhängt, wurde diese im Rahmen der Versuche zusätzlich signifikant erhöht. Während im Regelbetrieb einer USONiQ-Ozonung in Hamminkeln spezifische Ozondosen von $< 0,3 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$ als ausreichend ermittelt wurden, sind die spezifischen Ozondosen im Rahmen dieser Versuche auf bis zu $1,3 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$ gesteigert worden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 31 dargestellt. Zur besseren Übersicht wurde die Y-Achse logarithmisch dargestellt. Die Analysenwerte unterhalb der Nachweisgrenze sind als nicht ausgefüllte Punkte dargestellt.

Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe

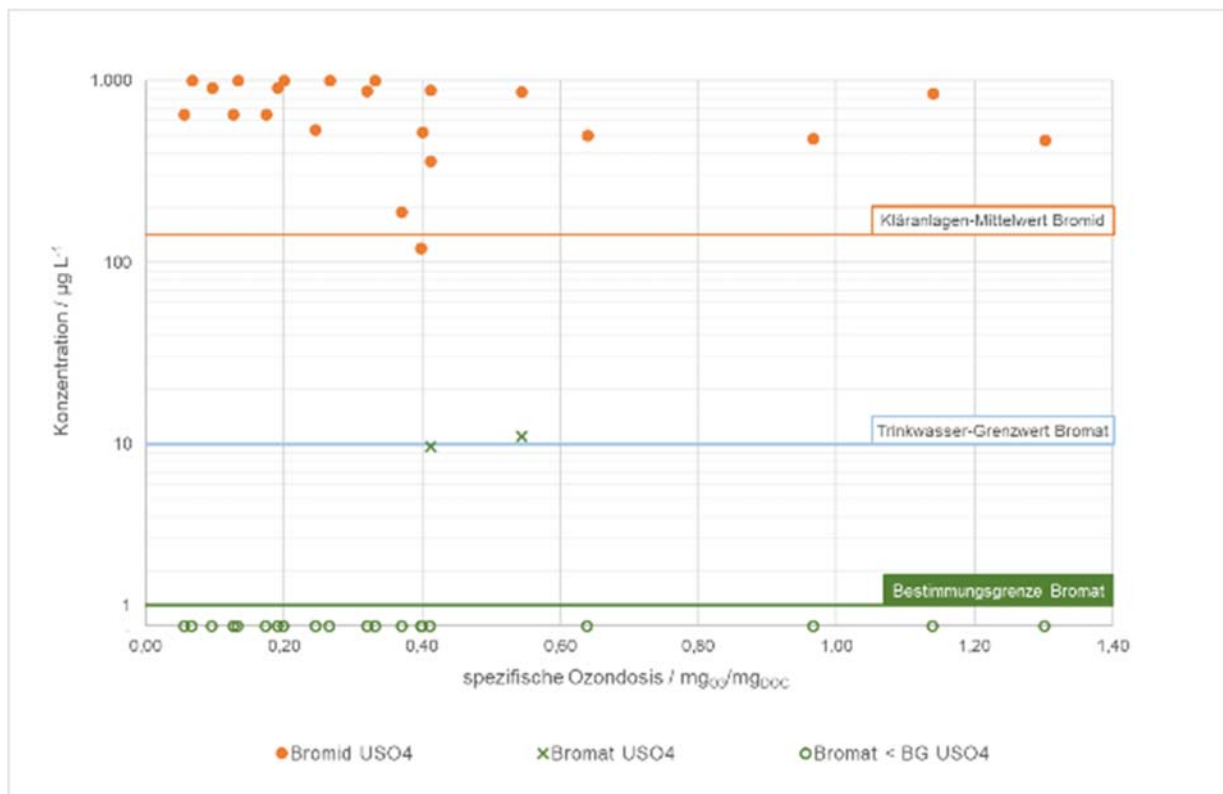


Abbildung 31: Bromatbildung in der Versuchsanlage USO4 der Firma USONiQ bei verschiedenen spezifischen Ozondosen und verschiedenen Ausgangskonzentrationen der Vorläufersubstanz Bromid.

Anhand von Abbildung 31 war erkennbar, dass sowohl mit hohen spezifischen Ozondosen als auch bei hohen Bromidausgangskonzentrationen durch die USONiQ-Ozonung keine relevante Bromatbildung beobachtet wurde. Im Rahmen der Untersuchungen konnte nur in Einzelfällen (2 von 22 Proben) eine Bromatbildung nachgewiesen werden, die jedoch im Bereich des Trinkwassergrenzwertes lagen. Ein systematischer Zusammenhang zwischen Bromidkonzentration und Ozondosis konnte nicht festgestellt werden. Weder bei einer außergewöhnlich hohen Bromidausgangskonzentration (10-fach) noch bei einer theoretisch hohen Ozondosis (5-fach) war eine Bromatbildung detektierbar.

Parallel zum Bromatbildungspotenzial wurden in den Versuchsreihen auch die Eliminationsleistungen für die organischen Spurenstoffe durch die Versuchsanlage USO4 untersucht, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit der halbtechnischen Anlage USO2020 herbeiführen zu können. Die Ergebnisse der beiden Versuchsanlagen sind vergleichbar. Die leicht mit Ozon oxidierbaren Substanzen wurden bereits bei spezifischen Ozondosen von 0,22 mg_{O3}/mg_{D0C} zu 80% aus dem Kläranlagenablauf eliminiert. Dies ist am Beispiel von Diclofenac in Abbildung 32 a dargestellt. Als Beispiel für die schwer mit Ozon abbaubaren Substanzen ist in Abbildung 32 b 1H-Benzotriazol dargestellt.

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONIQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

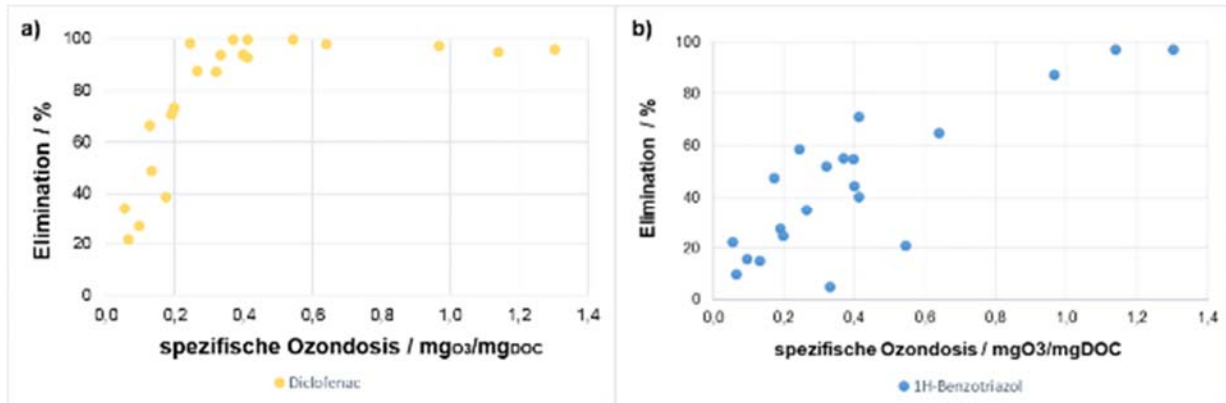


Abbildung 32: Beispiele der Eliminationsleistungen der Versuchsanlage USO4 der Fa. USONIQ bei verschiedenen spezifischen Ozondosen für schnell mit Ozon reagierende (a) und langsam mit Ozon reagierende (b) Spurenstoffe ohne Betrachtung der Elimination durch die Kläranlage.

5.10.2 Untersuchungen mittels Zugabe von Ozonstarkwasser im Labormaßstab

Über die Versuche mit der Versuchsanlage USO4 hinaus wurden zusätzlich im Labor des IUTA mit dem Abwasser der Zentralkläranlage Hamminkeln Versuche zur klassischen Ozonzehrung und zum Bromatbildungspotenzial durch Zugabe von Ozonstarkwasser im Labormaßstab durchgeführt.

Dazu ist zunächst Ozonstarkwasser aus Reinstwasser mittels eines Anseros COM AD Ozongenerators (Anseros Klaus Nonnenmacher GmbH, Tübingen, Deutschland) erzeugt und in definierten Mengen (5 und 10 mgO₃/L) zu der Abwasserprobe gegeben worden, um das Zehrungsverhalten des Ablaufs der Zentralkläranlage Hamminkeln beschreiben zu können. Die spezifische Ozondosis lag bei der Zugabe von 5 bzw. 10 mgO₃/L bei 0,31 bzw. 0,62 mgO₃/mgDOC.

Durch die Zugabe von Ozonstarkwasser konnte bei der höchsten Ozonzugabe (10 mg/L) der Abbau des Ozons in der Wasserprobe beobachtet werden. Eine Ozonzehrungskurve ist in Abbildung 33 dargestellt.

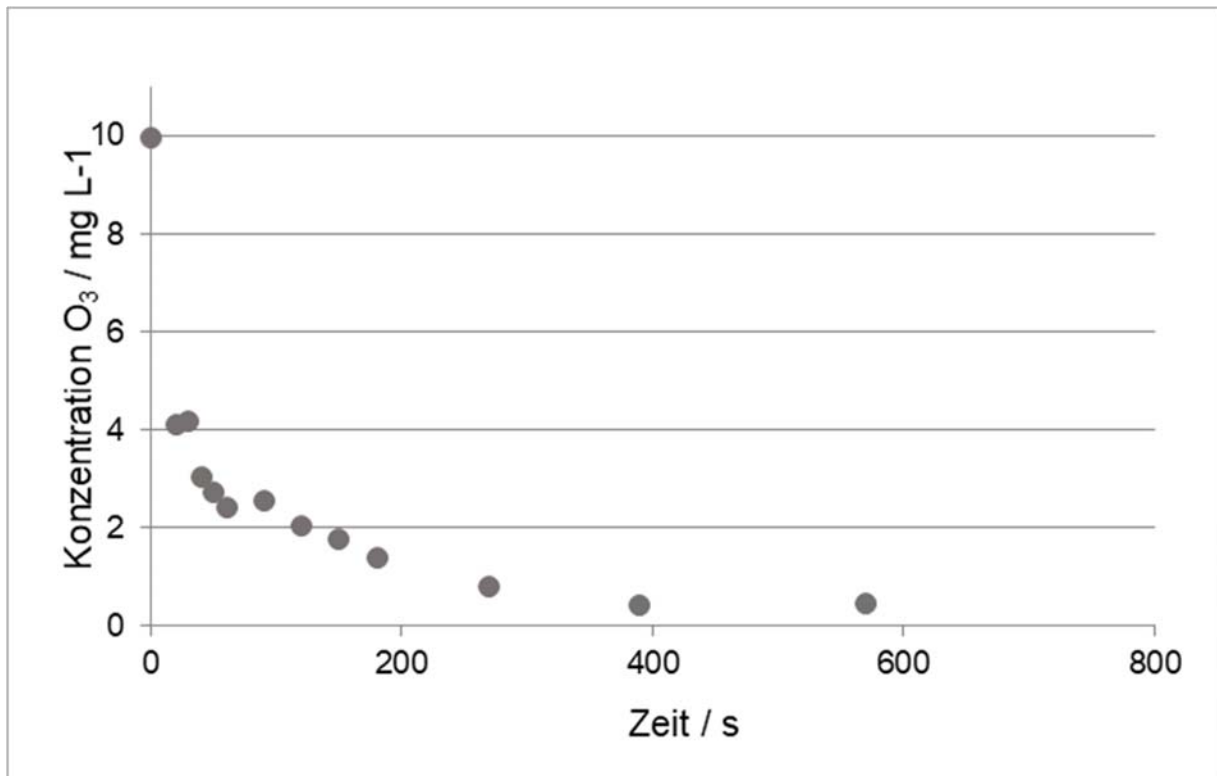


Abbildung 33: Ozonzehrung in einer Ablaufprobe der Zentralkläranlage Hamminkeln bei Zugabe von 10 mg_{O₃}/L Abwasser.

Bei der Zugabe von 5 mg_{O₃}/L Abwasser war die Initialzehrung des Ozons so groß, dass bereits nach 20 Sekunden kein gelöstes Ozon mehr in der Abwasserprobe nachgewiesen werden konnte.

Ozonzehrungsversuche werden klassischerweise im Falle einer konventionellen Ozonung mittels Diffusoren oder Pumpe/Injektor zur Ermittlung des notwendigen Reaktorvolumens herangezogen. Die Aufenthaltszeit im Reaktor muss eine weitestgehende Zehrung des Ozons ermöglichen, um einen Austrag von gelöstem Ozon mit dem gereinigten Abwasser in die Umwelt zu verhindern. In der Regel werden Aufenthaltszeiten von ca. 15 – 30 Minuten empfohlen. Bei einer schnellen Ozonzehrung kann die Aufenthaltszeit des ozonierten Abwassers ggf. auf 10 Minuten verkürzt werden (Abegglen, C., 2014; KOM-M.NRW, 2016). Da bei einem z_{spez} von 0,62 mg_{O₃}/mg_{DOC} nach 600 Sekunden noch eine Restozonmenge im Abwasser detektiert werden konnte, müsste bei einer klassischen Ozonung die Aufenthaltszeit des Abwassers aus der Zentralkläranlage Hamminkeln nach einer Ozonung ca. 15 Minuten im Reaktionsbecken betragen.

Die Versuche zur Bromatbildung wurden mit spezifischen Ozondosen zwischen 0,28 und 0,72 mg_{O₃}/mg_{DOC} durchgeführt. Die Ausgangskonzentrationen von Bromid lagen im Bereich von 80 - 630 µg/L (nach Bromidzugabe). Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 34 dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit der unterschiedlichen Konzentrationsbereiche ist die Y-Achse logarithmisch dargestellt. Die Analysenwerte < BG sind als nicht ausgefüllte Kreise auf der Grundlinie dargestellt.

*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

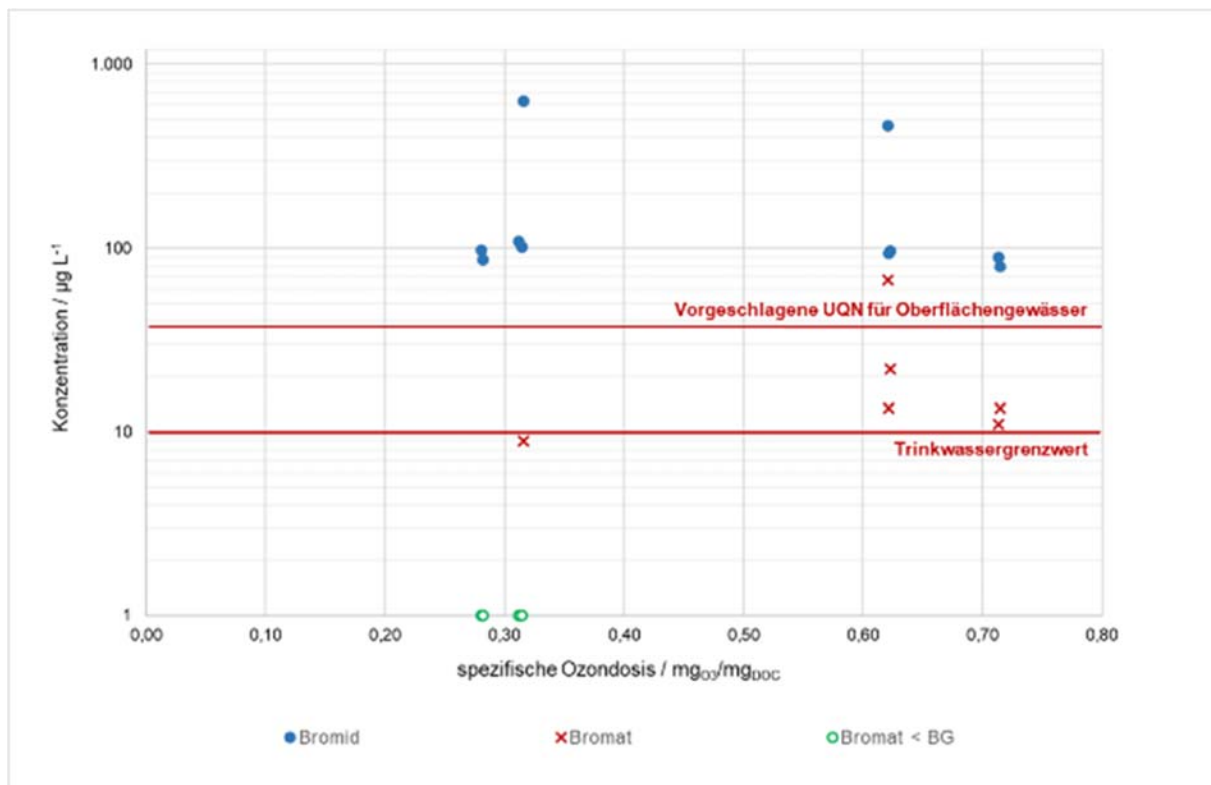


Abbildung 34: Bromatbildung in den Laborversuchen bei verschiedenen spezifischen Ozondosen und verschiedenen Ausgangskonzentrationen der Vorläufersubstanz Bromid.

Im Gegensatz zu den Versuchen in der Versuchsanlage USO4 der Firma USONiQ konnte in den Laborversuchen durch Zugabe von Ozonstarkwasser bei erhöhten Bromidkonzentrationen und spezifischen Ozondosen > 0,6 mg_{O3}/mg_{DOC} eine relevante Bromatbildung beobachtet werden. Fünf der detektierten Werte lagen dabei über dem Trinkwassergrenzwert von 10 µg/L, wobei in einem Fall die vorgeschlagene UQN für Oberflächengewässer von 50 µg/L überschritten wurde.

Da das Bromatbildungspotenzial zwischen der USONiQ-Ozonung in der USO4-Versuchsanlage (siehe Kapitel 5.10.1) im Gegensatz zu den hier durchgeführten Standardlaborversuchen mit Ozonstarkwasser wesentlich niedriger war, kann im Umkehrschluss von einem verminderten Bromatbildungspotenzial durch die USONiQ-Ozonung ausgegangen werden.

Mit Hilfe von Laborversuchen und dem Einsatz der Versuchsanlage USO4 kann daher auch für Kläranlagen mit einer höheren Bromidvorbelastung die Anwendbarkeit der USONiQ-Ozonung als 4. Reinigungsstufe schnell und einfach evaluiert werden.



5.11 Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen und Ermittlung der Skalierbarkeit der optimalen Betriebsparameter

Schwerpunkt der hier dargestellten Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen war ein Vergleich der USONiQ-Ozonung mit bereits durchgeführten Studien zur herkömmlichen Ozonung, die für den Ozoneintrag Diffusoren und Pumpe-Injektions-Systemen sowie Reaktionsbecken einsetzen. Während des Pilotversuchs mit der großtechnischen USONiQ-Versuchsanlage USO2020 auf der Zentralkläranlage Hamminkeln wurden umfangreiche Messreihen zur Erhebung des Energieverbrauchs der einzelnen Komponenten durchgeführt. Hierbei wurde der Verbrauch an elektrischer Energie für folgende Verbraucherguppen separat erfasst:

- Ozonerzeugung,
- Ultraschall,
- Ozoneintrag (OptimiXer®),
- Steuerung.

Darüber hinaus erfolgte auf Basis der durchgeführten Untersuchungen eine Abschätzung der Skalierbarkeit für die USONiQ-Ozonung. Hierbei muss jedoch grundsätzlich beachtet werden, dass es sich bei der eingesetzten Pilotanlage USO2020 um eine großtechnische Versuchsanlage handelt, die allein aufgrund der Mobilitätsanforderungen und hydraulischen Anbindungsmöglichkeiten auf einen Volumenstrom von max. 50m³/h begrenzt ist. Zum Zweck der einfacheren Vergleichbarkeit wurden die Werte der Volumenströme der Testanlage zusätzlich auf 100 m³/h hochgerechnet (Tabelle 10). Bei der Hochrechnung gilt zu beachten, dass grundsätzlich mit 2 Gaseintragssystemen (2 OptimiXer®) gerechnet wurde, was den Energiebedarf gegenüber der linearen Skalierung erhöht.

Ozoneintrag

Grundsätzlich ist die USONiQ-Ozonung mit einem Gaseintragssystem (1 OptimiXer®) per Reaktor (bzw. per 50 m³/h Abwasser-Volumenstrom) betreibbar. Um Redundanzen untersuchen zu können, wurden in der Versuchsanlage 2 Reaktoreinheiten verbaut und evaluiert. Für die Vergleichbarkeit der Versuche wurden die OptimiXer® in allen Versuchsreihen mit einer konstanten Drehgeschwindigkeit betrieben. Die elektrische Leistungsaufnahme war nahezu unabhängig vom Abwasser-Volumenstrom. Da es sich hierbei also um konstante Verbraucher handelt, ist der o.g. exponentielle Einfluss auf die Eintragungskosten zu beachten. Für die spätere Skalierung ergeben sich daher sowohl für eine einstraßige als auch eine redundant ausgelegte zweistraßige Anlagenart bei höheren Volumenströmen weitere Optimierungspotentiale gegenüber den in diesem Pilot kleineren Volumenströmen des Testbetriebs.

Pumpen wurden nicht berücksichtigt, da die USONiQ-Ozonung an der Zentralkläranlage Hamminkeln ohne zusätzliche Pumpwerke am Versuchsstandort hydraulisch zwischen Nachklärung und Schönungsteiche integriert werden kann.

Die in Tabelle 10 aufgeführten Energieverbräuche von zwei ausgewählten Versuchsreihen sowie der daraus erstellten Hochrechnung beziehen sich auf die 80%ige Elimination der sechs Leitsubstanzen im Mittel über die Gesamtkläranlage.



*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

Tabelle 10: Energiebedarf zur Elimination von im Mittel 80% der Indikatorsubstanzen.

Kategorie	Wert	Einheit	Probe 1.1		Probe 4.2	
			Pilotanlage	Hochrechnung 100 m³h-Betrieb	Pilotanlage	Hochrechnung 100 m³h-Betrieb
Daten USO2020 Pilotanlage	Volumenstrom Zulauf Anlage	m³/h	33,3	100	44,5	100
	O ₃ Dosis	mg/L	3,5		3,9	
	Z _{spez}	mg _{O3} /mg _{DOC}	0,29		0,28	
	OptimiXer	1 / 2	1	2	2	2
Elimination	Gesamt	%	80		80	
Verbraucher USO2020 Pilotanlage	Ozonerzeugung	kW	1,683	5,054	2,165	4,865
	Ozoneintrag:					
	- OptimiXer	kW	1,379	2,758	2,993	2,993
	- Ultraschall	kW	0,320	0,961	0,428	0,961
	Steuerung	kW	0,150	0,150	0,150	0,150
	Ozonanlage gesamt	kW	3,532	8,923	5,736	8,969
	Ozonerzeugung	kWh/m³	0,051	0,051	0,049	0,049
	Ozoneintrag:					
	- OptimiXer	kWh/m³	0,041	0,028	0,067	0,030
	- Ultraschall	kWh/m³	0,010	0,010	0,010	0,010
	Steuerung	kWh/m³	0,005	0,002	0,003	0,002
	Ozonanlage gesamt	kWh/m³	0,106	0,089	0,129	0,090
Spez. Energiebedarf Ozonerzeugung		kWh/kg O ₃	14,6		15,3	

Während die Leistungsaufnahme der Verbrauchergruppe 1 (Ozonerzeugung und Ultraschall) proportional zum Volumenstrom ist, liegen bei der Verbrauchergruppe 2 (OptimiXer® und Steuerung) konstante Werte vor. Daher ist für die Verbrauchergruppe 2) mit zunehmendem Durchfluss eine exponentielle Abnahme des spezifischen Energieverbrauchs (kWh/m³) zu beobachten, was die Optimierungspotentiale für größere reale Anlagen verdeutlicht.

Ozonerzeugung

Ebenfalls ist zu beachten, dass der eingesetzte Ozongenerator (Primozone, Löddeköpinge, Schweden) mit einer Kapazität von 2,6 kg O₃/h für den betrachteten Volumenstrom überdimensioniert ist und daher unter Abschaltung einzelner Baugruppen nur mit 20%iger Kapazität betrieben wurde. Grundsätzlich ist die USONiQ-Ozonung mit einem Gaseintragssystem (1 OptimiXer®) betreibbar. Durch die Überdimensionierung des Ozongenerators wurde zur Ozonerzeugung mehr Energie verbraucht, als es in einer skalierten realen Anlage der Fall wäre. Der erhöhte spezifischen Energiebedarf ist in Tabelle 10 dargestellt (14,6 - 15,3 kWh/kg O₃). Zum Vergleich wurden in den Betriebserfahrungen auf der KA Duisburg-Vierlinden in verschiedenen Leistungsfahrten für die Ozonerzeugung Werte von 7,9 - 10,4 kWh/kg O₃ ermittelt (*Quelle: Frank Heuner, DWA Vortrag vom 03.02.2022*).

Auch bei der Ozonerzeugung ist deshalb bei einer skalierten Anlage von deutlich optimierbaren Verbrauchswerten auszugehen.

Ultraschall

Die Ultraschallleistung wurde proportional zum Volumenstrom angepasst und ist folglich pro m³ behandeltem Abwasser konstant.

Energiebedarf der einzelnen Verbraucher bei der USONiQ-Ozonung

Die Proportionalität des Energiebedarfs der einzelnen Verbraucher ist für den Betrieb mit einem OptimiXer® in Abbildung 35 dargestellt.

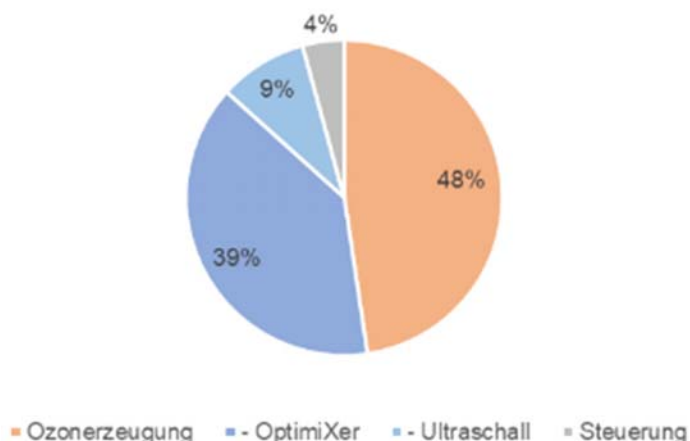


Abbildung 35: Verbraucheranteile der USONiQ-Ozonung bei einem Volumenstrom von 33 m³/h.

5.11.1 O₂-Bedarf

Die Sauerstoffversorgung des Ozongenerators erfolgte in den Pilotversuchen über Flaschenbündel, da die Installation eines LOX-Tanks nicht angemessen erschien. Der Sauerstoffbedarf von Ozongeneratoren unterliegt thermodynamischen Gesetzen und kann damit mit den Herstellerverbrauchsangaben der Ozongeneratorhersteller 1:1 verglichen werden, wie sie auch in der klassischen Ozonung üblich sind. Daher wurden diese Werte nicht weiter untersucht. Für die Gesamtkostenbetrachtung ist zu beachten, dass der verfahrensbedingte niedrigere Verbrauch an Ozon der USONiQ-Ozonung bei gleicher Eliminationsleistung auch proportional zu niedrigeren Kosten des O₂-Bedarfs führt.

5.11.2 Personalkosten

Die Kombination aus einer einfachen Gesamtsteuerung der USONiQ-Anlage, einer hohen Anlagen- und Arbeitssicherheit durch den geschlossenen Rohrreaktor und einer sehr hohen Ozoneintragseffizienz, ergibt ein technisch und wirtschaftlich tragfähiges Anlagenkonzept, welches sich durch einen geringen Personalaufwand auszeichnet. Letzterer kann zudem durch vorhandenes Kläranlagen-Personal bewältigt werden. Für die Personalkosten wurde ein Jahresbrutto in Höhe von 50.000 €/a verwendet.

Die Möglichkeit einer vollautomatischen Steuerung sowie das kompakte Rohrreaktorsystem der USONiQ-Ozonung sehen einen geringen Personaleinsatz vor, welcher sich hauptsächlich auf den LOX-Wechsel und Routinekontrollgänge beschränkt. Die Möglichkeit des Remote-Monitorings erlaubt auch an Wochenenden und Feiertagen den Einsatz des vorhandenen Kläranlagenpersonals.

Für die Auslegungsgröße der Zentralkläranlage Hamminkeln wurde ein Personalaufwand von 100 h/a kalkuliert und in der Verlängerungsphase (Dauerbetrieb durch das Kläranlagenpersonal) erfolgreich evaluiert.



*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

5.11.3 Wartungskosten

Die Wartungskosten der USONiQ-Ozonung beinhalten Aufwände für Inspektion des Ozongenerators (jährlich), Inspektion der Ultraschalleinheiten (jährlich), Wechsel der Piezos (d.h. der Piezo-Schallwandler der Ultraschalleinheiten (alle 5 Jahre), Inspektion der OptimiXer® (jährlich), Lagerwechsel der OptimiXer® (alle 2 Jahre), Kalibrierung der Sicherheitssensoren (jährlich) sowie Softwareupdates. Diese Kosten können durch einen branchenüblichen Wartungsvertrag abgebildet werden. Verfahrensbedingt fallen keine Kosten und damit verbundene Ausfallzeiten für die aufwendige Reinigung von Gaseintragssystemen nach Leerung der Reaktionsbecken (Injektoren, Diffusoren) an. Die modulare Auslegung der Gesamtanlage ermöglicht bei Ausstattung mit redundanten Rohrreaktoren darüber hinaus einen ununterbrochenen Betrieb der Anlage auch während der Wartungsphasen.

5.11.4 Investitionskosten

Für den Ausbau der 4. Klärstufe auf der ZKA Hamminkeln sind bei einer Ausbaugröße von 55.000 EW in der Basisvariante mit dem USONiQ-Verfahren 10 parallel geschaltete Rohrreaktoren mit jeweils einem OptimiXer® vorgesehen.

Unter Berücksichtigung der erheblichen Preissteigerungen der letzten Jahre wurden die Erstinvestitionskosten im Jahr 2022 ohne Berücksichtigung weiterer Optimierungen und Umbaumaßnahmen an der Zentralkläranlage Hamminkeln mit ca. 3,1 Mio. € abgeschätzt. Planungskosten, spezielle Bauwerke und je nach Standortauswahl ggf. auch notwendige Pumpen sind hier nicht berücksichtigt.

Die Anforderungen durch die spezifischen lokalen Bedingungen, z. B. durch Kolorierungen, können in Anlagenvariationen mit Reservekapazitäten und Redundanzen resultieren, z. B. durch den Einsatz von 2 OptimiXern® pro Behandlungseinheit deren genauer Umfang erst nach detaillierter Anlagenplanung möglich ist.

Aufgrund der derzeit stark schwankenden Energiekosten und der Absicht der Stadt Hamminkeln im Rahmen eines Gesamtkonzeptes die Zentralkläranlage Hamminkeln energieautark durch die Eigennutzung von noch zu planenden und installierenden Anlagen zur Erzeugung von erneuerbaren Energien (Photovoltaik und Windkraft) zu betreiben, kann eine verlässliche Berechnung der spezifischen Behandlungskosten derzeit nicht erfolgen. Auch bei den dargestellten Investitionskosten ist zu berücksichtigen, dass aufgrund der noch unklaren Randbedingungen und stark schwankender Rohstoffpreise, eine belastbare Berechnung erst nach detaillierter Anlagenplanung möglich ist.

Basierend auf der vergleichenden Berechnungsmethodik des KOM-M.NRW würde daher für eine Standardausführung der USONiQ-Anlage ein Gesamtinvestitionskostenanteil von 3,44 € pro EW (Basis 55.000 EW) pro Jahr entstehen.

Für die biologischen Nachbehandlung können die vorhandenen Schönungsteiche verwendet werden, so dass auch hierfür zunächst keine Kosten zu veranschlagen sind.

Für die nachfolgende vergleichende Darstellung wurden die spezifischen Betriebs- und Investitionskosten für eine USONiQ-Anlage für eine Kläranlagen-Größe von 30.000 EW kalkuliert (siehe Anlage 2) und mit den anderen vorhandenen Datensätzen verglichen.

5.11.5 Spezifische Jahreskosten

Die spezifischen Jahreskosten für das behandelte Abwasser wurden mit der KOM-M.NRW-Vorlage „Betriebsdaten und Kostenermittlung zur Mikroschadstoffelimination“ (2017) ermittelt (siehe Anlage 2). Um eine Vergleichbarkeit zu den anderen NRW-Machbarkeitsstudien herstellen zu können und das USONiQ-Verfahren hierin zu integrieren, wurde die gleiche Datenbasis mit Energiekosten in Höhe von 0,15 €/kWh und Personalkosten in Höhe von 50.000 €/a aus dem Jahr 2017 verwendet (Anhang 2).

Ohne Berücksichtigung der Optimierungspotentiale bei den Betriebskosten lagen die spezifischen Abwasserbehandlungskosten der USONiQ-Ozonung mit 0,09 €/m³ unter denen einer klassischen Ozonung für Kläranlagen unter 100.000 Einwohnerwerten (Abbildung 36).

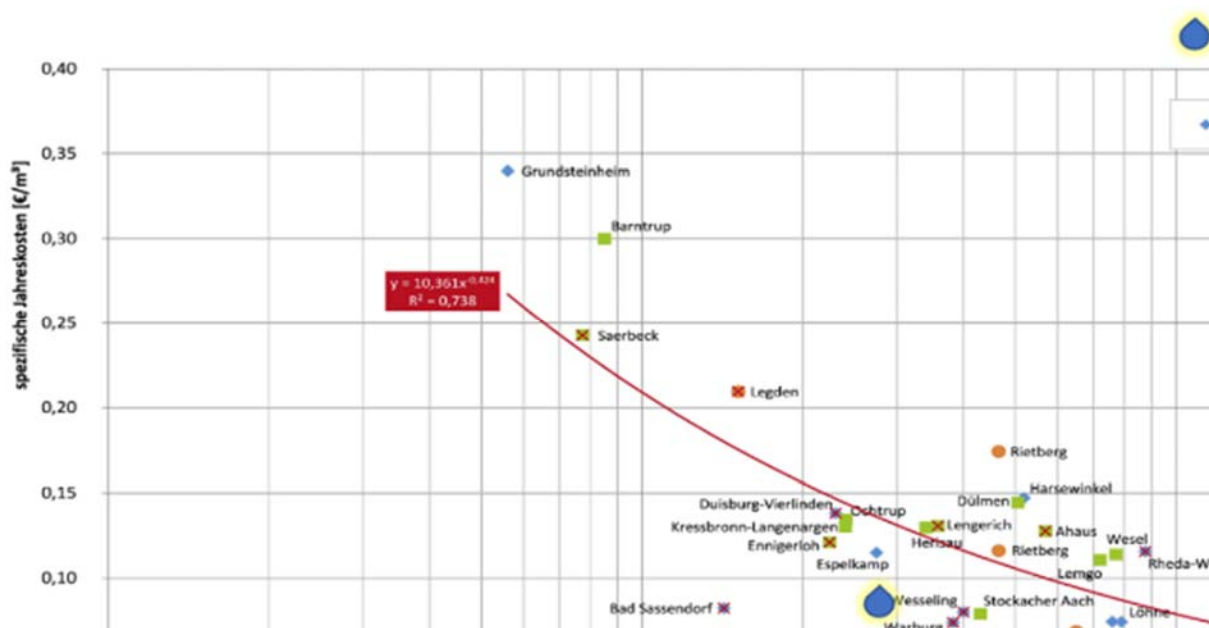


Abbildung 36: Vergleichende Darstellung der ermittelten spezifischen Behandlungskosten einer USONiQ-Ozonung in Bezug zu Literaturwerten anderer erweiterter Abwasserbehandlungsanlagen (Modifizierte Abbildung von KOM-M.NRW)

Die Investitionen in eine USONiQ-Ozonung werden durch 2 systembedingte Faktoren positiv beeinflusst, direkt durch das modulare Konzept und indirekt durch die schrittweise Erweiterungsmöglichkeit. Durch die nicht notwendigen Reaktionsbecken kann das USONiQ-Verfahren flexibel und platzsparend in vorhandene Kläranlagenstrukturen integriert werden.

Gerade für kleinere Kläranlagen weichen die Behandlungskosten für die USONiQ-Ozonung von dem bisher überproportionalen Anstieg der volumenbezogenen Kosten nach unten ab. Durch den hohen Automationsgrad des Verfahrens fallen darüber hinaus relativ geringe Personalkosten an, so dass i.d.R. diese Aufgaben durch das vorhandene Personal nach kurzer Einweisung mit übernommen werden können.

Die Summierung dieser Faktoren kann für kleinere Kläranlagen zu proportionalen Kostenvorteilen führen.



6 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Pilotstudie konnte anhand von Versuchen mit einer kleinen Versuchsanlage (USO4) im Batchbetrieb und einer großtechnischen Versuchsanlage (USO2020) im Durchflussbetrieb belegt werden, dass die Kombination aus Ultraschall und Ozonung der Firma USONiQ ein geeignetes Verfahren zur Eliminierung von Spurenstoffen auf Kläranlagen ist.

Eine mittlere Eliminationsleistung von 80% für die sechs KOM-M.NRW Leitparameter konnte bereits bei relativ geringen spezifischen Ozondosen von 0,24 mg_{O₃}/mg_{DOC} erzielt werden.

Darüber hinaus konnte auf der Zentralkläranlage Hamminkeln sowohl eine sehr gute Desinfektionsleistung als auch die Dekolorierung des durch Einleitungen aus der Textilindustrie beeinflussten Abwassers gezeigt werden.

Die Bromatbildung spielte im Abwasser der Zentralkläranlage Hamminkeln sowohl bei hohen spezifischen Ozondosen als auch bei Batch-Versuchen mit der USO4-Versuchsanlage bei zusätzlicher Bromidzugabe, keine relevante Rolle. Da die Bromatbildung allerdings spezifisch für jedes einzelne Abwasser, den Abwasserbehandlungsprozess und das verwendete Ozoneintragssystem ist, muss diese ebenso wie die Ozonzehrung für jedes Abwasser einzeln evaluiert werden. Mit der USO4-Versuchsanlage steht hierfür eine halbtechnische mobile Versuchsanlage zur Verfügung, mit der diese Evaluierung entweder vor Ort oder durch eine Anlieferung des Abwassers in 2 - 3 IBC-Containern durchgeführt werden kann.

In den ozonierten Abwässern der Zentralkläranlage Hamminkeln konnten keine signifikanten toxikologischen Effekte nachgewiesen werden. Beachtet werden muss allerdings die beobachtete Bildung von Nitrosaminen. Mit der untersuchten Sandfiltration konnten diese nur teilweise reduziert werden. Am Beispiel des AOC und des Non-Target-Screenings konnte die Reduktion von Transformationsprodukten in einer nachgeschalteten biologischen Reinigung mit dem eingesetzten Sandfilter erfolgreich gezeigt werden.

Für den großtechnischen Ausbau der Zentralkläranlage Hamminkeln ist allerdings anstelle einer zusätzlichen Sandfiltration die Nutzung der vorhandenen Schönungsteiche vorgesehen. Aufgrund der langen hydraulischen Verweilzeit und einer höheren biologischen Aktivität wird bei diesen eine wesentlich höhere Eliminationsleistung für biologisch abbaubare Transformationsprodukte als beim Einsatz eines Sandfilters erwartet. Dies muss jedoch im Falle eines Baus einer Ozonung auf der Zentralkläranlage Hamminkeln im Rahmen der Inbetriebnahme und ggf. auch der Überwachung der erweiterten Spurenstoffelimination weiter untersucht werden.

Darüber hinaus bietet die modulare Bauweise durch den geringen Platzbedarf der USONiQ-Ozonung viele Vorteile gegenüber klassischen Ozonanlagen. Auf große Reaktions- und Abklingbecken kann verzichtet werden. Hierzu könnten Untersuchungen an anderen Standorten mit höheren Partikelgehalten im Kläranlagenablauf durchgeführt werden.

Die wesentlich höhere Desinfektionsleistung der USONiQ-Ozonung im Vergleich zur Standard-Ozonung zeigt sich an der Erreichung der EU-Badegewässerqualität nach der erweiterten Abwasserbehandlung. Ob spezifische Bakterien, Viren oder Keime wie Legionellen, SARS-CoV-2 oder Methicillin resistente Staphylokokken (MRSA, MRSE) hiermit reduziert werden können, muss in weitergehenden Untersuchungen geklärt werden. Dies könnte beispielsweise mit der USO4-Versuchsanlage durch Experimente bei Indirekteinleitern (z. B. an einem Krankenhaus) evaluiert werden.

Die Robustheit der großtechnischen USO2020-Versuchsanlage und deren einfache Bedienbarkeit konnte im Dauerbetrieb unter realistischen und teilweise anspruchsvollen Wetter-Bedingungen durch das Betriebspersonal der Zentralkläranlage Hamminkeln erfolgreich gezeigt werden. Die vollautomatische USONiQ-Steuerung kann über mobile Endgeräte bedient werden und stellt



*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

bereits heute in Hinblick auf die zu erwartende weitere Digitalisierung von Kläranlagenprozessen und die Integration von inline-Sensoren aufgrund seiner Schnittstellen und Integrationsfähigkeit eine nicht unerhebliche Zukunftsperspektive dar. Eine Integration in das vorhandene Prozessleitsystem der Kläranlage ist prinzipiell möglich, jedoch abhängig vom jeweilig vorhandenen System. Die Versuchsanlage USO2020 erfüllt die Voraussetzungen.

Eine detaillierte Anlagenplanung und Kostenrechnung war nicht Bestandteil dieses Pilotprojektes. Dies muss im Rahmen der weiteren Anlagenplanung unter Berücksichtigung der aktuellen Bau-, Energie- und Personalkosten erfolgen. Auch die Standortauswahl und Detailplanung zum Umbau und der Erweiterung der Zentralkläranlage Hamminkeln zu einer zukunftssicheren und energieautarken Kläranlage, z.B. durch Einsatz einer Photovoltaikanlage, konnten nicht in die Kostenabschätzungen einbezogen werden.

Zur Vergleichbarkeit der Kosten für eine USONiQ-Ozonung mit anderen Verfahren zur gezielten Elimination von Spurenstoffen wurde auf Basis von Referenzdaten aus dem Jahr 2017 mit 117 Machbarkeitsstudien des KOM-M-NRW berechnet, dass die spezifischen Abwasserbehandlungskosten der USONiQ-Ozonung bei 0,09 €/m³ behandeltem Abwasser lagen. Dabei entfielen 0,06 €/m³ auf die anteiligen Investitions- und 0,03 €/m³ auf die Betriebskosten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Gesamtkosten der USONiQ-Ozonung schon jetzt ohne Ausschöpfung weiterer technischer Optimierungspotentiale für Kläranlagengrößen bis 100.000 EW unter denen einer klassischen Ozonung liegen. Nicht eingerechnet sind Investitions-Vorteile durch die Modularität bzw. Nachrüstungsmöglichkeit des Systems, sollte in der Zukunft Erweiterungsbedarf auf Seiten der Kläranlage entstehen.

Ein zusätzlicher, immer wichtiger werdender Umweltaspekt von Ressourceneinsparungen durch Water-Reuse, der auf der Zentralkläranlage Hamminkeln durch die Nutzung eines Teilstroms aus der 4. Klärstufe für Brauchwasser erfolgen kann konnte bei den Kostenabschätzungen noch nicht berücksichtigt werden.

Für Kläranlagenbetreiber im Allgemeinen stellt die Möglichkeit der Untersuchung unter lokalen Bedingungen durch die vorhandenen Testanlagen eine wichtige Planungshilfe dar, insbesondere auch um Vorsorge bei einem Bromatbildungspotenzial betreiben zu können.



*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

7 Literatur

- Abegglen, C., 2014. Mündliche Mitteilung zum Stand der Auslegung von Ozonanlagen in der Schweiz.
- Abegglen, C., Escher, B., Hollender, J., Ort, C., Koepke, S., Peter, A., Siegrist, H., von Gunten, U., Zimmermann, S., Koch, M., Niederhauser, P., Schärer, M., C. Braun, Gälli, R., Junghans, M., Brocker, S., Moser, R., Rensch, D., 2009. Ozonung von gereinigtem Abwasser Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf (Abschlussbericht). Studie der Eawag im Auftrag des Bundesamts für Umwelt BAFU und des AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft des Kantons Zürich, in enger Zusammenarbeit mit BMG Engineering AG und Hunziker-Betatech AG, Dübendorf.
- Antakyali, D., Boekels, A., Boergers, A., Gehrmann, L., Herbst, H., Ingenhaag, S., Itzel, F., Tuerk, J., 2019. Mikroschadstoffelimination mittels Ozonung Optimierung der Ozonanlage Warburg (Abschlussbericht No. FN 7200763535). Warburg.
- Antoniou, M.G., Sichel, C., Andre, K., Andersen, H.R., 2017. Novel pre-treatments to control bromate formation during ozonation. J. Hazard. Mater. 323, 452–459. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.041>
- BMU, 2022. Nationale Wasserstrategie – Entwurf vom 25.11.2022.
- Bober, U., 1998. Oxidativer Abbau aromatischer Verbindungen durch Ultraschall in wässriger Lösung am Beispiel von Phenol, 3-Nitrophenol, 1,3-Dinitrobenzol und 2,4-Dinitrophenol (Wissenschaftlicher Bericht No. FZKA 6088). Forschungszentrum Karlsruhe GmbH - Institut für Technische Chemie, Karlsruhe.
- Böhler, M., Blunski, M., Czekalski, N., Fleiner, J., Kienle, C., Langer, M., McArdell, C.S., Teichler, R., Siegrist, H., 2017. Biologische Nachbehandlung von kommunalem Abwasser nach Ozonung - ReTREAT (Abschlussbericht für das Bundesamt für Umwelt (Bafu) im Rahmen eines Projektes der Technologieförderung). Dübendorf.
- Bourgin, M., Beck, B., Boehler, M., Borowska, E., Fleiner, J., Salhi, E., Teichler, R., Von Gunten, U., Siegrist, H., McArdell, C.S., 2018. 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. Water Res. 129, 486–498. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.036>
- Brückner, I., Klaer, K., Schiwy, S., Kirchner, K., Hammers-Wirtz, M., Müller, Y., Shuliakovich, A., Claßen, S., Stepkes, H., Grunau, T., Dolny, R., Gebhardt, W., Gschwendtner, R., Wendt, L., Montag, D., Könemann, S., Hollert, H., Agler-Rosenbaum, M., Reichert, J., Pinnekamp, J., 2018. Demonstrationsvorhaben Ozonung des Abwassers auf der Kläranlage Aachen-Soers (abschlussbericht der Phase 1 des Forschungsvorhabens, gerichtet an das MULNV NRW). Düren.
- Deeb, A.A., Schmidt, T.C., 2016. Tandem anion and cation exchange solid phase extraction for the enrichment of micropollutants and their transformation products from ozonation in a wastewater treatment plant. Anal. Bioanal. Chem. 408, 4219–4232. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9523-y>
- Diehle, M., Gebhardt, W., Pinnekamp, J., Schäffer, A., Linnemann, V., 2019. Ozonation of valsartan: Structural elucidation and environmental properties of transformation products. Chemosphere 216, 437–448. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.123>



*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

- DWA, 2022. Einsatz der Ozonung zur Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen – Erfahrungen, verfahrenstechnische Aspekte und offene Fragen. DWA-Themen T2/2022, 81.
- DWA, 2014. Bedeutung von Transformationsprodukten für den Wasserkreislauf.
- Ederer, J., Hübner, U., Drewes, J.E., 2017. Entwicklung und Validierung eines neuen, energieeffizienten Ozoneintragssystems zur Reduzierung von anthropogenen Spurenstoffen in gereinigtem Abwasser (DBU Abschlussbericht No. Förderkennzeichen 32879/01-23). Technische Universität München (TUM), Garching.
- Epelle, E.I., Macfarlane, A., Cusack, M., Burns, A., Okolie, J.A., Mackay, W., Rateb, M., Yaseen, M., 2023. Ozone application in different industries: A review of recent developments. Chem. Eng. J. 454, 140188. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140188>
- EU, 2022. Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL amending Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy, Directive 2006/118/EC on the protection of groundwater against pollution and deterioration and Directive 2008/105/EC on environmental quality standards in the field of water policy.
- EU, 2018. DURCHFÜHRUNGSBESCHLUSS (EU) 2018/ 840 DER KOMMISSION - vom 5. Juni 2018 - zur Erstellung einer Beobachtungsliste von Stoffen für eine unionsweite Überwachung im Bereich der Wasserpolitik gemäß der Richtlinie 2008/ 105/ EG des Europäischen Parlaments und des Rates und zur Aufhebung des Durchführungsbeschlusses (EU) 2015/ 495 der Kommission - (Bekannt gegeben unter Aktenzeichen C(2018) 3362).
- EU, n.d. ANNEXES to the Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy, Directive 2006/118/EC on the protection of groundwater against pollution and deterioration and Directive 2008/105/EC on environmental quality standards in the field of water policy {SEC(2022) 540 final} - {SWD(2022) 540 final} - {SWD(2022) 543 final}.
- Fang, X., Mark, G., von Sonntag, C., 1996. OH radical formation by ultrasound in aqueous solutions Part I the chemistry underlying the terephthalate dosimeter. Ultrason. Sonochem. 3, 57–63.
- Grünebaum, T., Stenzel, N., Lutze, H., Haun, E., Wolter, S., Lyko, S., Keysres, S., Thoele, D., Maus, C., Herbst, H., Tuerk, J., Boergers, A., Gehrmann, L., Portner, C., Launer, M., Luebken, M., Jurzik, L., Rath, L., Seidel, O., Hoegel, C., 2014. Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen (Abschlussbericht No. Vergabenummer 08-058/1), Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren. gerichtet an das MKULNV NRW.
- Gulde, R., Clerc, Rutsch, M., Helbing, J., Salhi, E., McArdell, C.S., Von Gunten, U., 2021. Oxidation of 51 micropollutants during drinking water ozonation: Formation of transformation products and their fate during biological post-filtration. Water Res. 207, 117812. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117812>
- Hillenbrand, T., Tettenborn, F., Bloser, M., 2019. Ergebnispapier – Ergebnisse der Phase 2 des Stakeholder-Dialogs “Spurenstoffstrategie des Bundes” zur Umsetzung von Maßnahmen für die Reduktion von Spurenstoffeinträgen in die Gewässer (Ergebnispapier). BMU/UBA Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit/Dessau: Umweltbundesamt.



- Hillenbrand, T., Tettenborn, F., Menger-Krug, E., Marscheider-Weidemann, F., Fuchs, S., Toshovski, S., Kittlaus, S., Metzger, S., Tjoeng, I., Wermter, P., Kersting, M., Abegglen, C., 2014. Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer (Texte No. TEXTE 85/2014). Umweltbundesamt, Dessau.
- Itzel, F., Baetz, N., Hohrenk, L.L., Gehrmann, L., Antakyali, D., Schmidt, T.C., Tuerk, J., 2020. Evaluation of a biological post-treatment after full-scale ozonation at a municipal wastewater treatment plant. *Water Res.* 170, 115316. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115316>
- Itzel, F., Gehrmann, L., Bielak, H., Ebersbach, P., Boergers, A., Herbst, H., Maus, C., Simon, A., Dopp, E., Hammers-Wirtz, M., Schmidt, T.C., Tuerk, J., 2017. Investigation of full-scale ozonation at a municipal wastewater treatment plant using a toxicity-based evaluation concept. *J. Toxicol. Environ. Health A* 80, 1242–1258. <https://doi.org/10.1080/15287394.2017.1369663>
- Jahan, B.N., Li, L., Pagilla, K.R., 2021. Fate and reduction of bromate formed in advanced water treatment ozonation systems: A critical review. *Chemosphere* 266, 128964. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128964>
- Jekel, M., Ruhl, A.S., 2016. Anthropogene Spurenstoffe und Krankheitserreger im urbanen Wasserkreislauf: Bewertung, Barrieren und Risikokommunikation (ASKURIS). Universitätsverlag der TU Berlin.
- Kienle, C., Kunz, P., Vermeirssen, E., Homazava, N., Werner, I., 2012. Evaluation von Methoden für den effektbasierten Nachweis von Östrogen aktiven Substanzen in Abwasserreinigungsanlagen und Fließgewässern. (No. Studie im Auftrag des BAFU.). Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie, Eawag-EPFL, Dübendorf.
- Kienle, C., Vermeirssen, E., Kunz, P., Werner, I., 2015. Grobbeurteilung der Wasserqualität von abwasserbelasteten Gewässern anhand von ökotoxikologischen Biotests. Ökotoxzentrum, Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie Eawag-EPFL, Dübendorf.
- Klaer, K., 2017. DeO3Ac: Pilotversuche Ozonung: Spurenstoffelimination und Desinfektion.
- Knopp, G., 2018. Ozonung von biologisch behandeltem Abwasser – Elimination von Mikroverunreinigungen und Transformationsprodukten durch nachgeschaltete und integrierte Behandlungsverfahren, in: Hrsg.: Verein Zur Förderung Des Instituts Der TU Darmstadt e. V., Schriftenreihe IWAR. Darmstadt: Eigenverlag, p. 321.
- KOM-M.NRW, 2016. Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination, 2. überarbeitete und erweiterte Auflage. ed. ARGE Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW, Köln.
- Kooij, D.V.D., 1992. Assimilable Organic Carbon as an Indicator of Bacterial Regrowth. *J. AWWA* 84, 57–65. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1992.tb07305.x>
- Kosek, K., Luczkiewicz, A., Fudala-Książek, S., Jankowska, K., Szopińska, M., Svahn, O., Tränckner, J., Kaiser, A., Langas, V., Björklund, E., 2020. Implementation of advanced micropollutants removal technologies in wastewater treatment plants (WWTPs) - Examples and challenges based on selected EU countries. *Environ. Sci. Policy* 112, 213–226. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2020.06.011>
- LANUV, 2018. Beurteilungswerte für die in Oberflächengewässern untersuchten Parameter auf Basis der jeweils geltenden OGewV sowie der aktuellsten Orientierungswerte.



*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONIQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

- Lei, Y., Wagner, T., Rijnaarts, H., De Wilde, V., Langenhoff, A., 2023. The removal of micropollutants from treated effluent by batch-operated pilot-scale constructed wetlands. *Water Res.* 230, 119494. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119494>
- Miehe, U., Stapf, M., Schumann, P., Völker, J., 2017. Studie über Effekte und Nebeneffekte bei der Behandlung von kommunalem Abwasser mit Ozon 120.
- Oda, Y., Nakamura, S., Oki, I., Kato, T., Shinagawa, H., 1985. Evaluation of the new system (umu-test) for the detection of environmental mutagens and carcinogens. *Mutat. Res. Mutagen. Relat. Subj.* 147, 219–229. [https://doi.org/10.1016/0165-1161\(85\)90062-7](https://doi.org/10.1016/0165-1161(85)90062-7)
- Rajagopalan, M., Lu, C., Woodgate, R., O'Donnell, M., Goodman, M.F., Echols, H., 1992. Activity of the purified mutagenesis proteins UmuC, UmuD', and RecA in replicative bypass of an abasic DNA lesion by DNA polymerase III. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 89, 10777–10781. <https://doi.org/10.1073/pnas.89.22.10777>
- Real, F.J., Acero, J.L., Benitez, F.J., Roldán, G., Fernández, L.C., 2010. Oxidation of hydrochlorothiazide by UV radiation, hydroxyl radicals and ozone: Kinetics and elimination from water systems. *Chem. Eng. J.* 160, 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.009>
- RICHTLINIE 2006/7, 2006.
- Rokbani, O., Fattouch, S., Chakir, A., Roth, E., 2019. Heterogeneous oxidation of two triazole pesticides (diniconazole and tebuconazole) by OH-radicals and ozone. *Sci. Total Environ.* 694, 133745. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133745>
- Schmidt, T.C., Kowal, S., Boergers, A., Dopp, E., Erger, C., Gebhardt, W., Gehrmann, L., Hammers-Wirtz, M., Herbst, H., Kasper-Sonnenberg, M., Linnemann, V., Lutze, H., Lyko, S., Magdeburg, A., Maus, C., Portner, C., Richard, J., Tuerk, J., 2014. Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon – Phase 2 (No. AZ IV-7-042 600 001J, Vergabenummer 08/058.1), Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren. gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), Mülheim an der Ruhr.
- Schulz, W., Lucke, T., et al., 2019. Non-Target Screening in der Wasseranalytik - Leitfaden zur Anwendung der LC-ESI-HRMS für Screening-Untersuchungen (Ausgabe 1.0 2019) (Leitfaden). Wasserchemische Gesellschaft - Fachausschuss "Non-Target Screening," Mülheim an der Ruhr.
- Shukla, R., Ahammad, S.Z., 2023. Performance assessment of a modified trickling filter and conventional activated sludge process along with tertiary treatment in removing emerging pollutants from urban sewage. *Sci. Total Environ.* 858, 159833. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159833>
- Smith, C.A., Want, E.J., O'Maille, G., Abagyan, R., Siuzdak, G., 2006. XCMS: Processing Mass Spectrometry Data for Metabolite Profiling Using Nonlinear Peak Alignment, Matching, and Identification. *Anal. Chem.* 78, 779–787. <https://doi.org/10.1021/ac051437y>
- Su, D., Ben, W., Strobel, B.W., Qiang, Z., 2021. Impacts of wastewater treatment plant upgrades on the distribution and risks of pharmaceuticals in receiving rivers. *J. Hazard. Mater.* 406, 124331. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124331>
- Thöne, V., aus der Beek, T., Hein, A., Heymann, L., Merkel, W., Riedel, T., Schwesig, D., Strehl, C., Zimmermann, L., Boergers, A., Tuerk, J., Bloser, M., Fligge, F., 2018. Minderung des Eintrags von Röntgenkontrastmitteln im Einzugsgebiet der Ruhr – Phase 1 (Deutsche Bundesstiftung Umwelt Abschlussbericht No. DBU-Aktenzeichen 33333/01-23).



*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

- Tuerk, J., Sayder, B., Boergers, A., Vitz, H., Kiffmeyer, T.K., Kabasci, S., 2010. Efficiency, costs and benefits of AOPs for removal of pharmaceuticals from the water cycle. *Water Sci. Technol.* 61, 985–993. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.004>
- UBA, 2018. Empfehlungen zur Reduzierung von Mikroverunreinigungen in den Gewässern. Hintergrund Texte 60.
- Van Der Kooij, D., Hijnen, W.A.M., Kruithof, J.C., 1989. The Effects of Ozonation, Biological Filtration and Distribution on the Concentration of Easily Assimilable Organic Carbon (AOC) in Drinking Water. *Ozone Sci. Eng.* 11, 297–311. <https://doi.org/10.1080/01919518908552443>
- Von Gunten, U., 2003. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Res.* 37, 1469–1487. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00458-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00458-X)
- Von Sonntag, C., Von Gunten, U., 2012. Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications. IWA Publishing. <https://doi.org/10.2166/9781780400839>
- VSA, 2018. Verfahrensüberblick zur biologischen Nachbehandlung bei der Ozonung.
- VSA, 2013. Reaktionsprodukte der Ozonung.
- Yacouba, Z.A., Mendret, J., Lesage, G., Zaviska, F., Brosillon, S., 2021. Removal of organic micropollutants from domestic wastewater: The effect of ozone-based advanced oxidation process on nanofiltration. *J. Water Process Eng.* 39, 101869. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101869>



*Erläuterungsbericht: Halbtechnischer Einsatz der USONiQ-Ozonung
auf der Kläranlage Hamminkeln zur Elimination organischer Spurenstoffe*

8 Anhang

- Anhang 1: Fragebogen zur Ermittlung der Betriebserfahrungen mit der USO2020 – Pilotanlage im Dauerbetrieb
- Anhang 2: KOM-M.NRW Formblatt Betriebsdaten und Kostenermittlung zur Mikroschadstoffelimination
- Anhang 3: Darstellung der einzelnen Analysenwerte