

DWA-Themen

Einsatz der Ozonung zur Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen – Erfahrungen, verfahrenstechnische Aspekte und offene Fragen

November 2022 · T2/2022

korrigierte Fassung: Stand Mai 2023

VORSCHAU

VORSCHAU

DWA-Themen

Einsatz der Ozonung zur Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen – Erfahrungen, verfahrenstechnische Aspekte und offene Fragen

November 2022 · T2/2022

VORSCHAU

Die Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA) setzt sich intensiv für die Entwicklung einer sicheren und nachhaltigen Wasser- und Abfallwirtschaft ein. Als politisch und wirtschaftlich unabhängige Organisation arbeitet sie fachlich auf den Gebieten Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall und Bodenschutz.

In Europa ist die DWA die mitgliederstärkste Vereinigung auf diesem Gebiet und nimmt durch ihre fachliche Kompetenz bezüglich Regelsetzung, Bildung und Information sowohl der Fachleute als auch der Öffentlichkeit eine besondere Stellung ein. Die rund 14 000 Mitglieder repräsentieren die Fachleute und Führungskräfte aus Kommunen, Hochschulen, Ingenieurbüros, Behörden und Unternehmen.

Impressum

Deutsche Vereinigung für
Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA)
Theodor-Heuss-Allee 17
53773 Hennef, Deutschland
Tel.: +49 2242 872-333
Fax: +49 2242 872-100
E-Mail: info@dwa.de
Internet: www.dwa.de

Satz:

Christiane Krieg, DWA

Druck:

Siebengebirgsdruck, Bad Honnef

ISBN:

978-3-96862-533-1 (Print)

978-3-96862-534-8 (E-Book)

Gedruckt auf 100 % Recyclingpapier

© DWA, 2. Auflage, korrigierte Fassung: Stand Mai 2023, Hennef

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Themenbands darf vorbehaltlich der gesetzlich erlaubten Nutzungen ohne schriftliche Genehmigung der Herausgeberin in irgendeiner Form – durch Fotokopie, Digitalisierung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen werden.

Bilder und Tabellen, die keine Quellenangaben aufweisen, sind im Rahmen der Themenbanderstellung als Gemeinschaftsergebnis des DWA-Fachgremiums zustande gekommen. Die Nutzungsrechte obliegen der DWA.

Vorwort

In der Fachwelt wird derzeit für kommunale Kläranlagen sowohl die Anwendung von Aktivkohle als auch der Einsatz von Ozon bzw. eine kombinierte Anwendung beider Betriebsmittel als Möglichkeit angesehen, um gelöste organische Spurenstoffe aus dem zuvor mechanisch-biologisch gereinigtem Abwasser zu entfernen.

Ende des Jahres 2021 waren im deutschsprachigen Raum bereits 16 Kläranlagen vorhanden, auf denen eine großtechnische Ozonung dauerhaft zur gezielten Spurenstoffentfernung eingesetzt wird. Darüber hinaus ist von mindestens 15 Kläranlagen bekannt, dass sie in den kommenden Jahren ebenfalls eine Ozonung einsetzen wollen.

Der Themenband gibt einen Überblick über den gegenwärtigen Wissensstand zum Einsatz einer Ozonung auf Kläranlagen mit dem Ziel einer gezielten Spurenstoffentfernung und umfasst folgende Punkte:

- Grundlagen der Ozonung,
- Entfernung von Spurenstoffen durch Ozon,
- Bildung von Transformations- und Oxidationsnebenprodukten,
- Ökotoxikologische Aspekte,
- Desinfektionswirkung,
- Verfahrenstechnische Aspekte,
- Nachbehandlung des Ozonanlagenablaufs,
- Wirtschaftliche Aspekte,
- Praxiserfahrungen.

Die aufgeführten Auslegungsgrößen der bereits in Betrieb befindlichen Ozonanlagen sind hierbei nicht als allgemeingültige Bemessungsvorgaben zu verstehen. Jedoch ist nach den bisherigen Erfahrungen bei Einhaltung dieser Angaben ein stabiler Anlagenbetrieb gegeben.

In diesem Themenband werden, soweit wie möglich, geschlechtsneutrale Bezeichnungen für personenbezogene Berufs- und Funktionsbezeichnungen verwendet. Sofern dies nicht möglich ist, wird die weibliche und die männliche Form verwendet. Ist dies aus Gründen der Verständlichkeit nicht möglich, wird nur eine von beiden Formen verwendet. Alle Informationen beziehen sich aber in gleicher Weise auf alle Geschlechter.

Verfasserinnen und Verfasser

Der Themenband wurde von der DWA-Arbeitsgruppe KA-8.5 „Ozonung auf Kläranlagen“ im DWA-Fachausschuss KA-8 „Verfahren der weitergehenden Abwasserreinigung nach biologischer Behandlung“ erstellt, der folgende Mitglieder angehören:

MIEHE, Ulf	Dr.-Ing., Berlin (Sprecher)
BRÜCKNER, Ira	Dr.-Ing., Heidelberg
HÜBNER, Uwe	Dr., Garching
JEKEL, Martin	Prof.-Dr.-Ing., Berlin
KAUB, Jan Mauriz	Dr.-Ing., Bochum
KEYSERS, Christopher	Dr.-Ing., Bergheim
KOHLGRÜBER, Vera	M. Sc., Stuttgart
KREUZINGER, Norbert	Ass.-Prof. Mag. Dr., Wien
LYKO, Sven	Dr.-Ing., Essen
MAUS, Christian	M. Sc., Köln
RIED, Achim	Dr., Herford
SCHAAR, Heidemarie Paula	Dr., Wien
SCHACHTLER, Max	Ing., Dübendorf
STAPF, Michael	Dipl.-Ing., Berlin
WIELAND, Arne	Dipl.-Ing., Herford

Projektbetreuer in der DWA-Bundesgeschäftsstelle:

WILHELM, Christian	Dr.-Ing., Hennef Abteilung Wasser- und Abfallwirtschaft
--------------------	--

Inhalt

Vorwort	3
Verfasserinnen und Verfasser	4
Bilderverzeichnis	6
Tabellenverzeichnis	8
1 Einleitung	9
2 Begriffe und Abkürzungen	10
2.1 Begriffe	10
2.2 Symbole und Abkürzungen.....	12
3 Grundlagen der Ozonung	15
3.1 Allgemeines	15
3.2 Direkte und indirekte Reaktion von Ozon in wässrigen Phasen	15
3.3 Reaktion mit organischen Verbindungen	15
3.4 Reaktion mit anorganischen Verbindungen	16
4 Entfernung von Spurenstoffen durch die Ozonung	18
5 Transformations- und Oxidationsnebenprodukte und ökotoxikologische Effekte der Ozonung	21
5.1 Allgemeines	21
5.2 Transformationsprodukte der Ozonung.....	21
5.3 Oxidationsnebenprodukte der Ozonung.....	22
5.4 Ökotoxikologische Effekte	25
6 Abwasserdesinfektion durch Ozon	28
6.1 Allgemeines	28
6.2 Verminderung von Indikatororganismen in Ozonanlagen	28
6.3 Verminderung von antibiotikaresistenten Bakterien und Antibiotikaresistenzen	29
6.4 Verminderung von viralen Indikatoren in Ozonanlagen zur Spurenstoffentfernung ...	30
7 Verfahrenstechnische Aspekte der Ozonung	31
7.1 Allgemeines	31
7.2 Empfohlene Voruntersuchungen für Planung von Ozonanlagen.....	31
7.3 Auswahl und Auslegung der Ozonerzeugung	36
7.4 Eintragungssysteme	40
7.5 Hydraulische Auslegung des Ozonreaktors	41
7.6 Messtechnik, Steuerungs- und Regelungskonzepte	43
7.7 Besondere Anforderungen an die Technik.....	47
8 Nachbehandlung des Ozonanlagenablaufs	48
9 Wirtschaftliche Aspekte	53
10 Praxiserfahrungen	56
10.1 Vorbemerkung	56
10.2 KA Aachen-Soers.....	56

Einsatz der Ozonung zur Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen

10.3	Abwasserreinigungsanlage (ARA) Neugut	59
10.4	KA Weißenburg in Bayern.....	62
10.5	Allgemeine Praxiserfahrungen	65
11	Forschungs-/Praxiserfahrungsbedarf	71
Anhang A Zusätzliche Informationen.....		72
Quellen und Literaturhinweise		77

Bilderverzeichnis

Bild 1:	Ozon- und OH-Radikalexposition als Funktion der nitritkorrigierten spezifischen Ozondosis ($D_{\text{DOC,korr}}$)	17
Bild 2:	Modellierung der Entfernung verschiedener Spurenstoffe	17
Bild 3:	Entfernung von Carbamazepin und Benzotriazol in Abhängigkeit des nitritkorrigierten spezifischen Ozoneintrags ($\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$) in Laborversuchen ..	19
Bild 4:	Entfernung von Valsartansäure (links) und lomeprol in Abhängigkeit des nitritkorrigierten spezifischen Ozoneintrags ($\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$) in Laborversuchen ..	19
Bild 5:	Gesamtentfernung für ausgewählte Spurenstoffe mit den jeweiligen Anteilen der Biologie bzw. der Ozonung (24-h-Mischproben)	20
Bild 6:	Bromatbildung in verschiedenen Pilot- und großtechnischen Ozonanlagen in Abhängigkeit des spezifischen Ozoneintrags (nitritkorrigiert)	23
Bild 7:	Bildung von Aldehyden in Abhängigkeit des spezifischen Ozoneintrags.....	25
Bild 8:	log-Reduktion von <i>E. coli</i> und Enterokokken durch verschiedene Pilot- und großtechnische Ozonanlagen. Die Symbole entsprechen der Auftragung über die spez. Ozondosis, dem spez. Ozoneintrag bzw. der spez. Ozonzehrung	28
Bild 9:	log-Entfernung von <i>E. coli</i> in Bezug auf den spezifischen Ozoneintrag bzw. die Konzentration an suspendierten Stoffen am Standort Frauenkirchen.....	29
Bild 10:	Absolute Gehalte von <i>Escherichia coli</i> (<i>E. coli</i>) und Enterokokken (E.Kokken) vor und nach einer Ozonung in einer Pilotanlage in Berlin-Ruhleben	29
Bild 11:	Nachweis von Antibiotikaresistenzgenen (ARG) im Verlauf der konventionellen und weitergehenden Abwasserreinigung im Rahmen einer Tagesuntersuchung mit unterschiedlichen Ozondosen am Standort Frauenkirchen.....	30
Bild 12:	Schema einer Ozonanlage mit Nachbehandlung	31
Bild 13:	Ermittlung einer störenden Nitritkonzentration in Abhängigkeit des spezifischen Ozoneintrags (E_{DOC}) und der DOC-Konzentration im Zulauf der Ozonung	33
Bild 14:	Beispielhafte Versuche zur Zehrung von Ozon	35
Bild 15:	Schema einer Ozonanlage und der notwendigen Betriebsmittel	36
Bild 16:	Beispielbild eines Ozonerzeugers und eines Restozonvernichters mit Verdichter zur Abluftabsaugung	37
Bild 17:	Vorratstank Flüssigsauerstoff (LOX) und Verdampfer.....	38
Bild 18:	Vereinfachtes Fließbild für einen Gaseintrag mittels Diffusoren	40
Bild 19:	Vereinfachtes Fließbild für Gaseintrag mittels Injektor	41
Bild 20:	Entfernung von Gabapentin und 4/5-Methylbenzotriazol in Laborversuchen bezogen auf den spezifischen Ozoneintrag sowie der relativen Abnahme des SAK_{254}	43
Bild 21:	Schematische Übersicht zum Einsatz verschiedener Onlinemesstechnik	44

Einsatz der Ozonung zur Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen

Bild 22:	DOC-Abnahme durch Ozonung und Nachbehandlungsstufe bei verschiedenen spezifischen Ozondosen basierend auf Pilot- bzw. großtechnischen (GT) Untersuchungen	52
Bild 23:	CSB- Abnahme durch Ozonung und Nachbehandlungsstufe bei verschiedenen spezifischen Ozondosen basierend auf Pilot- bzw. großtechnischen (GT) Untersuchungen	52
Bild 24:	Zuschaltpunkte der Ozonerzeuger der Kläranlage Aachen-Soers	58
Bild 25:	Schematische Darstellung der Ozonanlage Aachen-Soers.....	58
Bild 26:	Verfahrensschema der Ozonung auf der ARA Neugut mit den verschiedenen Onlinemesswerten, welche für die Steuer- bzw. Regelung und die Betriebsüberwachung erfasst werden.....	61
Bild 27:	LOD-Mehrkammerkonzent (Low Ozone Dose), welches auf der ARA Neugut eingesetzt wird.....	62
Bild 28:	Verfahrensschema der Spurenstoffentfernung auf der Kläranlage Weißenburg.....	64
Bild 29:	Entfernung der acht Indikatorsubstanzen in der weitergehenden Behandlung in Weißenburg	64
Bild 30:	Ozonanlage auf der Kläranlage Köln Rodenkirchen; links: Darstellung der Anlage während der Befüllung des Sauerstofftanks, rechts: Nahansicht des Sauerstofftanks	65
Bild 31:	links: Darstellung des Ozoneintragssystems der Kläranlage Köln Rodenkirchen; rechts: Draufsicht auf das Diffusorengitter bei einem Blasenbildtest.....	66
Bild 32:	links: Wartung bzw. Reinigung der Diffusoren im gefüllten Ozonreaktor mittels Kavitationshochdruckreiniger. Nach der Reinigung ist eine deutliche Verbesserung des Blasenbilds erkennbar; rechts: Entleerter Ozonreaktor nach drei Jahren Forschungsbetrieb auf der Kläranlage Aachen-Soers (2018 bis 2020) und Ozonreaktor mit neuen Diffusoren nach Instandsetzung (2020)	67
Bild 33:	CFD-Simulation des Ozonreaktors auf der Kläranlage Köln Rodenkirchen	68
Bild 34:	Beeinflussung des SAK_{254} Onlinemesswerts durch zum Beispiel Luftblasen oder Ablagerungen auf der Messoptik.....	69
Bild A.1:	Referenzbereich des ΔSAK_{254} gegenüber dem spez. Ozoneintrag von insgesamt 18 Kläranlagen.....	75
Bild A.2:	Spannbreite der OH-Radikalexposition gegenüber dem spez. Ozoneintrag von insgesamt 18 Kläranlagen	75

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Begriffe und Definitionen, angelehnt an das Arbeitsblatt DVGW W 225 (A)	10
Tabelle 2:	Begriffe und Definitionen zur Ozonbilanzierung	11
Tabelle 3:	Übersicht Symbole und Abkürzungen	12
Tabelle 4:	Gruppierung von Spurenstoffen nach ihrer Reaktivität mit Ozon, verändert nach JEKEL & DOTT (2013).....	18
Tabelle 5:	Übersicht der Ozonreaktionen und jeweiliger Transformationsprodukte (TP)...	21
Tabelle 6:	Maximale Konzentrationen der gemessenen Nitrosamine NDMA und NMOR vor und nach der Ozonung.....	24
Tabelle 7:	Wesentliche Merkmale der Gasversorgung für eine Ozonanlage mit Angabe typischer Größenordnungen. Basierend auf Arbeitsblatt DVGW W 625 (A)	37
Tabelle 8:	Übersicht erprobter Steuerungs- und Regelungskonzepte zur Vorgabe der Ozondosis	45
Tabelle 9:	Standorte mit Versuchs- und großtechnischen Anlagen mit den jeweiligen Nachbehandlungsoptionen.....	48
Tabelle 10:	Kostenvergleich bestehender Ozonanlagen (Angaben als Nettokosten).....	55
Tabelle 11:	Wesentliche Kenndaten der Ozonanlage Aachen-Soers.....	57
Tabelle 12:	Arithmetische Mittelwerte und Standardabweichung der Ergebnisse zur Spurenstoffentfernung (%) in der großtechnischen Ozonanlage.....	59
Tabelle 13:	Wesentliche Kenndaten der Ozonanlage auf der ARA Neugut.....	60
Tabelle 14:	Wesentliche Kenndaten der Ozonanlage auf der KA Weißenburg.	63
Tabelle A.1:	Stoffspezifische Reaktionskonstanten der Reaktion 2. Ordnung mit Ozon (k_{O_3}) und OH-Radikalen (k_{OH}) für Stoffe, die derzeit in Diskussion als Leitsubstanzen sind	72
Tabelle A.2:	Verfahrenstechnische Größen ausgewählter großtechnischer Ozonanlagen	73
Tabelle A.3:	Entfernbarkeit von Einzelsubstanzen bei einer spezifischen Dosierung von 1 mg PAC/mg DOC und 0,7 mg O_3 /mg DOC.....	76

1 Einleitung

Spurenstoffe bezeichnen anthropogene Stoffe wie zum Beispiel Human- und Veterinärpharmaka, Wasch- und Reinigungsmittel, Pestizide oder Industriechemikalien und können im gesamten Wasserkreislauf nachgewiesen werden. Einen relevanten Eintragspfad für Spurenstoffe in die Umwelt stellen kommunale Kläranlagen dar. Kommunale Kläranlagen sind nach derzeitigem Stand der Technik, der vorwiegend zu Beginn der 1990er Jahre definiert wurde, für die Entfernung von organischen Belastungen sowie für die Elimination von Stickstoff- und Phosphorverbindungen (Nährstoffen) ausgelegt. Im Hinblick auf die Entfernung von Spurenstoffen weisen sie teilweise eine deutliche Reinigungswirkung im Rahmen der bestehenden biologischen Reinigungstechnologie auf. Sie sind jedoch nicht auf den Rückhalt dieser Stoffe optimiert, sodass im Ablauf von Kläranlagen eine Vielzahl von Spurenstoffen vorliegt. Daher wurden in den letzten 20 Jahren verschiedenste Verfahren zur Minimierung der Spurenstoffemissionen aus Kläranlagen getestet und teilweise auch umgesetzt. Als technisch und wirtschaftlich praktikable Optionen haben sich dabei der Einsatz von pulverförmiger oder granulierter Aktivkohle (PAK, GAK) sowie die Oxidation mittels Ozon herauskristallisiert (DWA 2019b, 2020).

Als starkes Oxidationsmittel wird Ozon seit über 100 Jahren im Bereich der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt. In der deutschen Abwasserbehandlung wird Ozon bisher überwiegend im industriellen Bereich genutzt (Textil- und Papierherstellung, chemische Industrie, Sickerwasser- und Prozesswasseraufbereitung, Metalloberflächenbehandlung, Film- und Fotoindustrie u. Ä.). Bei der Ozonung wird neben der Oxidation der Spurenstoffe auch eine Desinfektion, Entfärbung sowie eine Geruchsentfernung erzielt. Bei den in der Praxis üblicherweise verwendeten Ozondosen werden die Spurenstoffe meist nicht vollständig mineralisiert, sondern ihre chemische Molekülstruktur verändert. Die dabei entstehenden Transformationsprodukte sind jedoch meist leichter biologisch abbaubar als die Ausgangssubstanz und können in einer nachgeschalteten Stufe entfernt werden (siehe Abschnitt 8). Die insgesamt positive Wirkung der Ozonung wurde in einer Vielzahl von Studien bestätigt, wobei gelegentlich beobachtete negative (öko-)toxikologische Effekte nach der Ozonung in der jeweiligen Nachbehandlung wieder weitgehend entfernt wurden (VÖLKER et al. 2019).

Die ersten großtechnischen Ozonanlagen zur gezielten Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen in Deutschland wurden in Bad Sassendorf (2009) sowie Duisburg-Vierlinden (2011) in Betrieb genommen und Empfehlungen für den Planungsprozess abgeleitet (KOM-M.NRW 2016). Stand August 2020 wird die Ozonung auf sieben Kläranlagen in Deutschland dauerhaft eingesetzt und befindet sich auf zwölf weiteren Kläranlagen in Planung oder Bau (METZGER et al. 2020). Weitere großtechnische Ozonanlagen sind zudem in der Schweiz in Betrieb, in Planung oder im Bau.

Der vorliegende Themenband gibt einen umfassenden Überblick über die Grundlagen sowie verfahrenstechnischen Aspekte für den praktischen Einsatz von Ozon auf kommunalen Kläranlagen. Darüber hinaus werden die Wirkung der Ozonung und der Nachbehandlung auf Spurenstoffe, Transformations- und Oxidationsnebenprodukte erläutert sowie ökotoxikologische und mikrobielle Aspekte (Desinfektion) behandelt.

VORSCHAU

In der Fachwelt wird derzeit für kommunale Kläranlagen sowohl die Anwendung von Aktivkohle als auch der Einsatz von Ozon bzw. eine kombinierte Anwendung beider Betriebsmittel als Möglichkeit angesehen, um gelöste organische Spurenstoffe aus dem zuvor mechanisch-biologisch gereinigtem Abwasser zu entfernen.

Ende des Jahres 2021 waren im deutschsprachigen Raum bereits 16 Kläranlagen vorhanden, auf denen eine großtechnische Ozonung dauerhaft zur gezielten Spurenstoffentfernung eingesetzt wird. Darüber hinaus ist von mindestens 15 Kläranlagen bekannt, dass sie in den kommenden Jahren ebenfalls eine Ozonung einsetzen wollen.

Der Themenband gibt einen Überblick über den gegenwärtigen Wissensstand zum Einsatz einer Ozonung auf Kläranlagen mit dem Ziel einer gezielten Spurenstoffentfernung und umfasst folgende Punkte:

- Grundlagen der Ozonung,
- Entfernung von Spurenstoffen durch Ozon,
- Bildung von Transformations- und Oxidationsnebenprodukten,
- Ökotoxikologische Aspekte,
- Desinfektionswirkung,
- Verfahrenstechnische Aspekte,
- Nachbehandlung des Ozonanlagenablaufs,
- Wirtschaftliche Aspekte,
- Praxiserfahrungen.

Die aufgeführten Auslegungsgrößen der bereits in Betrieb befindlichen Ozonanlagen sind hierbei nicht als allgemeingültige Bemessungsvorgaben zu verstehen. Jedoch ist nach den bisherigen Erfahrungen bei Einhaltung dieser Angaben ein stabiler Anlagenbetrieb gegeben.

Der Themenband „Einsatz der Ozonung zur Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen“ wurde von der DWA-Arbeitsgruppe KA-8.5 „Ozonung auf Kläranlagen“ im DWA-Fachausschuss KA-8 „Verfahren der weitergehenden Abwasserreinigung nach biologischer Behandlung“ erstellt. Der Themenband richtet sich an Betreiber, Planer und genehmigende Behörden.

ISBN: 978-3-96862-533-1 [Print]
978-3-96862-534-8 [E-Book]

Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA)

Theodor-Heuss-Allee 17 · 53773 Hennef

Telefon: +49 2242 872-333 · Fax: +49 2242 872-135

info@dwa.de · www.dwa.de