

# Evaluierung der biologischen Nachbehandlung der Ozonung an der Kläranlage Duisburg-Vierlinden



## Abschlussbericht zu der von den Wirtschaftsbetrieben Duisburg AÖR beauftragten Machbarkeitsstudie



**Projektbezeichnung:      Evaluierung der biologischen Nachbehandlung der Ozonung an der Kläranlage Duisburg-Vierlinden**

**Auftraggeber:**



Wirtschaftsbetriebe Duisburg – AÖR  
Schifferstr. 190  
47059 Duisburg

**Dipl.-Ing. Wolfgang Glathe**  
Tel.: +49 203 283 4277  
E-Mail: w.glathe@wb-duisburg.de

**Auftragnehmer:**



Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)  
Bliersheimer Str. 60  
47229 Duisburg

**Andrea Börgers**  
**Dr. rer. nat. Jochen Türk**



Sweco GmbH  
Ressort Unternehmensberatung Umwelt  
Graeffstr. 5  
50823 Köln

**Sandra Ante**  
**Dr.-Ing. Demet Antakyali**  
**Dr.-Ing. Heinrich Herbst**

## **Inhaltsverzeichnis**

Abbildungsverzeichnis .....	5
Tabellenverzeichnis .....	6
Abkürzungen .....	7
Glossar .....	8
1 Veranlassung und Ziele .....	9
2 Ozonanlage.....	11
2.1 Allgemeines zur Kläranlage.....	11
2.2 Verfahrenstechnik.....	11
3 Versuchsanlage .....	14
3.1 Aufbau der Versuchsanlage und Betrieb .....	14
3.2 Auswahl der Aufwuchskörper .....	18
3.1.1 Versuchsreihe 1.....	19
3.1.2 Versuchsreihe 2.....	20
4 Kostenermittlung .....	21
4.1 Grundlagen .....	21
4.1.1 Berechnungsmethode .....	21
4.1.2 Annahmen zur Betriebskostenberechnung .....	22
4.2 Kostenschätzungen .....	22
4.2.1 Wirbelbett .....	22
4.2.2 Festbett.....	25
4.2.3 Vergleich der Kostenschätzungen für die Varianten.....	26
5 Betrachtung zum Energieeinsatz.....	28
6 Versuchsprogramm, Auswertungen und Ergebnisse .....	30
6.1 Verwendete Analysemethoden .....	30
6.2 Probenahmestellen und Versuchsprogramm.....	33
6.3 Auswertung der Betriebsdaten während der Probenahme.....	35
6.4 Bildung des Biofilms .....	37
6.5 Instrumentelle Analytik.....	43
6.5.1 Vor-Ort- und Basisparameter .....	43

6.5.2	Mikroschadstoffe .....	45
6.5.3	Non-Target Screening .....	46
6.6	Ergebnisse der biologischen Parameter .....	49
6.6.1	Hormonelle Effekte .....	49
6.6.2	AOC .....	52
6.7	Zusammenfassung der Ergebnisse und Vergleich mit Ergebnissen aus vorherigen Untersuchungen .....	54
7	Bewertungskonzept .....	56
7.1	Vorgehensweise zur Verfahrensbewertung .....	56
7.2	Verfahrensbewertung .....	57
8	Fazit und Empfehlungen .....	60
8.1	Fazit .....	60
8.2	Empfehlungen .....	60
9	Referenzen .....	61

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ozonung auf der Kläranlage Duisburg-Vierlinden (Quelle: Sweco).....	12
Abbildung 2: Fließschema der Ozonung (Quelle: Sweco).....	13
Abbildung 3: Reaktoren (links) und Detailansichten der Reaktoren: Ablauf (oben rechts) und Zulauf (unten rechts).....	15
Abbildung 4: Verteilung auf die einzelnen Reaktoren (links), Durchflussmesser (oben rechts) und Belüftung (unten rechts) der einzelnen Reaktoren.....	16
Abbildung 5: Füllung und Betriebsweise der einzelnen Reaktoren.....	17
Abbildung 6: Rührwerk der Firma Invent (Invent, 2020).....	23
Abbildung 7: Mögliche Ausbildung des Siebblechs (links) und mögliche Ausbildung einer Siebbelüftung (rechts) (Quelle: Sweco).....	23
Abbildung 8: Cleartec® BioCurlz-Modul, hier mit Streifenbelüftung (Quelle: Jäger Umwelt-Technik, 2020).....	25
Abbildung 9: Vorhandenes Drehkolbengebläse (links) und vorhandene Belüftung im Wirbelbett (rechts) (Quelle: Sweco).....	28
Abbildung 10: Gewählte Probenahmestellen.....	33
Abbildung 11: REM-Aufnahmen der BioCurlz (links oben Referenz des unbewachsenen Aufwuchskörpers).....	39
Abbildung 12: REM-Aufnahmen der Mutag BioChip 30™ (links oben Referenz des unbewachsenen Aufwuchskörpers).....	40
Abbildung 13: REM-Aufnahmen der ANOX K5 aus Reaktor 4 (links oben Referenz des unbewachsenen Aufwuchskörpers).....	41
Abbildung 14: REM-Aufnahmen der ANOX K5 aus Reaktor 4 (links oben Referenz des unbewachsenen Aufwuchskörpers).....	42
Abbildung 15: Sauerstoffkonzentration des Abwassers an den Probenahmestellen.....	44
Abbildung 16: Eliminationsleistungen der 6 Mikroschadstoffe zur Bewertung der Ozonung.....	45
Abbildung 17: Ergebnisse des NTS bei geringem Ozoneintrag ( $z_{\text{spez}} \approx 0,4 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$ ).....	47
Abbildung 18: Ergebnisse des NTS bei hohem Ozoneintrag ( $z_{\text{spez}} = 0,8 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$ ).....	48
Abbildung 19: Östogene (A-YES), androgene (A-YAS) und hemmende Aktivität der Wasserproben.....	50
Abbildung 20: Ergebnisse des AOC der Probenahmen 5 und 10 der ersten Versuchsreihe.....	52
Abbildung 21: Ergebnisse des AOC der Probenahme 16 bei wenig an der Ozonanlage vorbeigeführtem Abwasser im Ablaufgraben.....	53

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Produktspezifikationen der eingesetzten Aufwuchskörper.....	19
Tabelle 2:	Mengenangaben zu den eingesetzten Füllkörpern in Versuchsreihe 1.....	20
Tabelle 3:	Mengenangaben zu den eingesetzten Füllkörpern in Versuchsreihe 2 (Auslegung nach Herstellerangaben).....	20
Tabelle 4:	Kostenabschätzung der Variante ANOX K5.....	24
Tabelle 5:	Kostenabschätzung Variante Mutag BioChip 30™.....	24
Tabelle 6:	Kostenabschätzung Variante Cleartec® BioCurlz.....	26
Tabelle 7:	Zusammenfassung der Investitionskosten, investiver Anteile der Jahreskosten und laufender Kosten für die Varianten 1 bis 3.....	27
Tabelle 8:	Energieverbräuche Wirbelbett und Festbett im Vergleich.....	29
Tabelle 9:	Kostenreduzierung durch geringere Energieverbräuche.....	29
Tabelle 10:	Übersicht über die durchgeführten Probenahmen.....	34
Tabelle 11:	Betriebsdaten der Ozonung zum Zeitpunkt der Probenahme.....	35
Tabelle 12:	Biofilmwachstum auf den einzelnen Aufwuchskörpern.....	37
Tabelle 13:	Detailansichten der Aufwuchskörper im weiteren Versuchsverlauf.....	38
Tabelle 14:	Masse an Biofilm auf den Aufwuchskörpern.....	38
Tabelle 15:	Bewertung der einzelnen Varianten.....	58
Tabelle 16:	Ranking der Varianten.....	59

## Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
AOC	Assimilierbarer organischer Kohlenstoff
A-YAS	<i>Arxula adenivorans</i> yeast androgen screen
A-YES	<i>Arxula adenivorans</i> yeast estrogen screen
BSB <sub>5</sub>	Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen
BT	Bautechnik
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DFAKE	Diskontierungsfaktor
DHT	Dihydrotestosteron
DHTEQ	Dihydrotestosteron Äquivalente
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff
E2	17 $\beta$ -Estradiol
EEQ	17 $\beta$ -Estradiol Äquivalente
EMSR	Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik
ESI	Elektrosprayionisation
ET	Elektrotechnik
FuE	Forschung und Entwicklung
KA	Kläranlage
KFAKR	Kapitalwiedergewinnungsfaktor
KOM-M	Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW
LC-HRMs	Flüssigchromatographie mit hochauflösender Massenspektrometrie
LC-MS/MS	Flüssigchromatographie mit Tandemmassenspektrometrie
MT	Maschinentechnik
NDMA	N,N-nitrosodimethylamin
NTS	Non-Target Screening
O <sub>3</sub>	Ozon
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PVdC	Polyvinylidenchlorid
PVC	Polyvinylchlorid
Q <sub>max</sub>	Größter Durchfluss
R	Freie Programmiersprache für statistische Berechnungen und Grafiken
REM	Rasterelektrodenmikroskop
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff
TP	Transformationsprodukt

## Glossar

Begriff	Bedeutung
Agonist	Substanz, die durch Besetzung des Rezeptors die Signalweitergabe in der Zelle aktiviert
Androgene Aktivität	Summenparameter zur Beschreibung der Aktivierung des humanen Androgenrezeptors durch eine natürliche oder synthetische Substanz
Antagonist	Substanz, die den Rezeptor besetzen, aber nicht aktivieren, so dass keine Signalweitergabe erfolgt
Antiandrogene Aktivität	Summenparameter zur Beschreibung der Blockierung des humanen Androgenrezeptors durch eine natürliche oder synthetische Substanz
Antiöstrogene Aktivität	Summenparameter zur Beschreibung der Blockierung des humanen Östrogenrezeptors $\alpha$ durch eine natürliche oder synthetische Substanz
Feature	Peakförmige Signale, welche durch ihre akkurate Masse und die Retentionszeit definiert sind.
Non-Target Screening	Nicht-zielgerichtetes Analysenverfahren ohne Begrenzung auf vorgegebene Substanzen, bei dem alle Substanzen, die mit der eingesetzten Analysenmethode erfassbar sind detektiert werden.
Östrogene Aktivität	Summenparameter zur Beschreibung der Aktivierung des humanen Östrogenrezeptors $\alpha$ durch eine natürliche oder synthetische Substanz



## 1 Veranlassung und Ziele

Zur weitergehenden Reinigung von Abwasser und insbesondere zur Elimination von organischen Mikroschadstoffen hat sich auf der Kläranlage Duisburg-Vierlinden die Ozonung als effizient und wirtschaftlich herausgestellt (Itzel et al. 2017, Tuerk et al. 2010, Sperlich et al. 2016, Brückner et al. 2018). Belastungen mit Mikroschadstoffen können in ökotoxikologisch relevanten Konzentrationen von bis zu mehreren  $\mu\text{g/L}$  in Oberflächengewässern nachgewiesen werden (UBA 2015). Dazu zählen auch Substanzen mit hohem bioaktivem Potenzial und somit mit einem hohen Risiko für die aquatische Umwelt (Escher et al. 2011). Die weitergehende Reduktion von Mikroschadstoffen ist aufgrund von Hinweisen auf negative biologische Effekte derzeit ebenso als notwendig zu erachten. Als negative Effekte sind unter anderem endokrine Aktivität, Zytotoxizität und/oder genotoxische Effekte beschrieben (Kidd et al. 2007, König et al. 2017, Zhu et al. 2018).

Bei oxidativen Prozessen, wie der Ozonung, werden die organischen Mikroschadstoffe jedoch nicht vollständig mineralisiert, sondern lediglich in andere Produkte umgewandelt (transformiert), was zur Bildung von Transformationsprodukten führt (Lee et al. 2010, DWA 2014, Knopp et al. 2016). Da auch Transformationsprodukte toxikologisch relevante Effekte besitzen können (DWA 2014, Knopp et al. 2016), wie dies beispielsweise bei den Oxidationsnebenprodukten N,N-nitrosodimethylamin (NDMA) und Bromat der Fall ist, werden nach heutigem Stand des Wissens Nachbehandlungsverfahren im Anschluss an die Ozonung zur weiteren Elimination von Transformationsprodukten empfohlen (KOM-M 2016, VSA 2018, UBA 2016). Die gebildeten Transformationsprodukte sind sowohl oft polarer als auch besser bioverfügbar (Hübner et al. 2014, von Sonntag et al. 2012).

In einer aktuellen Studie in der Schweiz konnte gezeigt werden, dass durch eine biologische Nachbehandlung im Anschluss an eine Ozonung mögliche toxikologisch relevante Substanzen, wie beispielsweise das NDMA, erfolgreich entfernt werden können (Bourgin et al. 2018, Böhler et al. 2017).

Aus diesem Grund wurde auch auf der Kläranlage Duisburg-Vierlinden bereits 2011 eine großtechnische Ozonung mit einer biologischen Nachbehandlung gebaut. In der biologischen Nachbehandlungsstufe wurden Aufwuchskörper eingesetzt, auf denen sich ein Biofilm ausbildete, der zur Verbesserung der Ablaufqualität dient.

Nach ersten Ergebnissen aus der Betriebsbetreuung und begleitenden wissenschaftlichen Forschungsprojekten erfolgte eine Optimierung der Verfahrenstechnik und der biologischen Nachbehandlung. Grundlage waren u.a. die in den Jahren 2014 und 2015 durchgeführten Untersuchungen zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit der biologischen Nachbehandlung. Nach den Optimierungsmaßnahmen zeigte sich ein deutlicher Anstieg der Biofilmbildung. Toxikologische Untersuchungen konnten keine zytotoxischen, genotoxischen, östrogene oder androgene Effekte durch die Ozonung nachweisen.

Im weiteren Betrieb der biologischen Nachbehandlung wurde festgestellt, dass die Aufwuchskörper aus verschiedenen Gründen zerstört wurden. Die in sehr kleine Teile zersetzten Wirbelkörper sind teilweise in die Injektorleitung gelangt und haben somit erhebliche Probleme

verursacht. Infolgedessen wurden die Wirbelbettkörper aus dem Becken entfernt und die Wirbelbettstufe außer Betrieb genommen. Der Betrieb der biologischen Nachbehandlung ist derzeit aufgrund der obengenannten Situation nicht möglich.

Das Ziel der Untersuchungen ist die bestmögliche Verfahrenskonfiguration zur biologischen Nachbehandlung zu ermitteln, mit der ein sicherer Dauerbetrieb ermöglicht werden kann. Passend zum Reaktordesign kommen zunächst wieder Aufwuchskörper in Frage. Das Material und die Form der Teile werden jedoch von den ursprünglichen Eigenschaften abweichen. Es wird auch überprüft, wie ein schonenderer Umgang mit dem Füllmaterial auf Dauer gewährleistet werden kann. Dazu soll auch die Morphologie der Aufwuchskörper im Dauerbetrieb untersucht werden, um Veränderungen und Abnutzungserscheinungen frühzeitig zu erkennen. Darüber hinaus soll untersucht werden, ob eine Belüftung der biologischen Nachbehandlung notwendig ist. Ggf. kann das Wirbelbett auch durch ein Rührwerk in der Schwebelage gehalten werden. Ein weiterer zentraler Punkt ist die Betrachtung des Ablaufgrabens als „Schönungsbach“. Dieser Punkt ist besonders für die Kläranlage Duisburg-Vierlinden von besonderer Bedeutung, da in vorherigen Untersuchungen festgestellt wurde, dass durch die Ozonung keine kanzerogenen Nitrosamine und nur geringe Mengen an Bromat gebildet werden.

Zur Auswertung der Versuche wird ein breites Analysenspektrum verwendet. Neben Summenparametern und der Analyse von Leitparametern zur Bewertung der Reinigungsleistung der Ozonung, werden auch wirkungsbezogene Analysen mittels Hefezellenassays durchgeführt. Darüber hinaus, werden neue Methoden mit mehr Potential zur erfolgreichen Evaluierung einer biologischen Nachbehandlung, wie der AOC (assimilierbarer organischer Kohlenstoff) im Abwasserbereich, eingesetzt (Bourgin et al. 2018, Itzel et al. 2018). Untersuchungen in vorhergehenden Studien zur Bewertung einer biologischen Behandlung haben gezeigt, dass die Kombination von Non-Target Untersuchungen mittels LC-HRMS (Flüssigchromatographie mit hochauflösender Massenspektrometrie) sowie dem AOC als summarischen biologischen Parameter eine umfassendere Bewertung erlauben als in der Vergangenheit (Itzel et al. 2018).

## 2 Ozonanlage

### 2.1 Allgemeines zur Kläranlage

Die KA Duisburg-Vierlinden ist eine mechanisch-biologische Kläranlage, die für eine Belastung von ca. 30.000 E ausgelegt ist. Ein Einlaufhebewerk fördert das ankommende Abwasser aus dem Kanalnetz in die Kläranlage. Nach der mechanischen Reinigungsstufe bestehend aus Rechenanlage, belüftetem Fett- und Sandfang sowie Vorklärung wird das Abwasser in die biologische Stufe geführt. Die biologische Stufe, ausgeführt als vorgeschaltete Denitrifikation besteht aus einer zweistraßigen Denitrifikation und einer vierstraßigen Nitrifikation. Die Feststoffseparation erfolgt in zwei Nachklärbecken. Der Überschussschlamm wird in den Zulauf zur Vorklärung gefördert und gemeinsam mit dem Primärschlamm sedimentiert. Der abgesetzte Rohschlamm (Überschuss- und Primärschlamm) wird aus den Trichtern der Vorklärung in zwei Voreindicker gepumpt. Anschließend wird der Rohschlamm in den Faulbehälter (Volumen 1.500 m<sup>3</sup>) gefördert und anaerob stabilisiert. Danach wird der Faulschlamm in zwei Nacheindickern (Volumen je 110 m<sup>3</sup>) zwischengespeichert und in einer Zentrifuge maschinell entwässert und entsorgt. Das bei der Schlammbehandlung anfallende Trübwasser und Zentrat wird kontrolliert in den Abwasserbehandlungsprozess zurückgeführt. Das anfallende Faulgas wird energetisch verwertet.

### 2.2 Verfahrenstechnik

Die Ozonanlage wurde zweistraßig im Ablauf der Nachklärung errichtet. Der Ozoneintrag erfolgt mittels Injektoren. Ein Foto der Ozonung findet sich in Abbildung 1.



**Abbildung 1: Ozonung auf der Kläranlage Duisburg-Vierlinden (Quelle: Sweco).**

Die biologische Nachbehandlung erfolgte ursprünglich mittels Wirbelbett. Die Erfordernis einer biologischen Nachbehandlung ist Gegenstand dieses FuE-Vorhabens. Über eine Bypass-Steuerung kann die Ozonanlage dem bestehenden Abwasserreinigungsprozess hinzu- bzw. aus diesem herausgeschaltet werden.

Die Ozonanlage wurde wie folgt ausgelegt:

Ozonanlage  $Q_{\max, \text{Ozon}} = Q_t = 400 \text{ m}^3/\text{h}$  (entspricht dem Trockenwetterzufluss), d. h. je Straße  $200 \text{ m}^3/\text{h}$ .

Die Größe der Ozonreaktorbecken wurde so bemessen, dass sich bei Trockenwetterzufluss ( $400 \text{ m}^3/\text{h}$ ) eine Aufenthaltszeit von 0,5 Stunden ergibt. Daraus resultiert ein Nettovolumen von  $100 \text{ m}^3$  je Straße. Die Wassertiefe beträgt 5,00 m.

Jede der beiden Straßen verfügt über eine Ozonerzeugungsanlage. Die Erzeugung des Ozons erfolgt über Reinsauerstoff, der über einen Reinsauerstofftank mit nachgeschaltetem Verdampfer zur Verfügung gestellt wird. In Abbildung 2 ist das Fließschema der Ablaufozonung dargestellt. Die einzutragende Ozonsolldosis wird angepasst an den DOC vorgegeben.

Evaluierung der biologischen Nachbehandlung der Ozonung an der Kläranlage Duisburg-Vierlinden

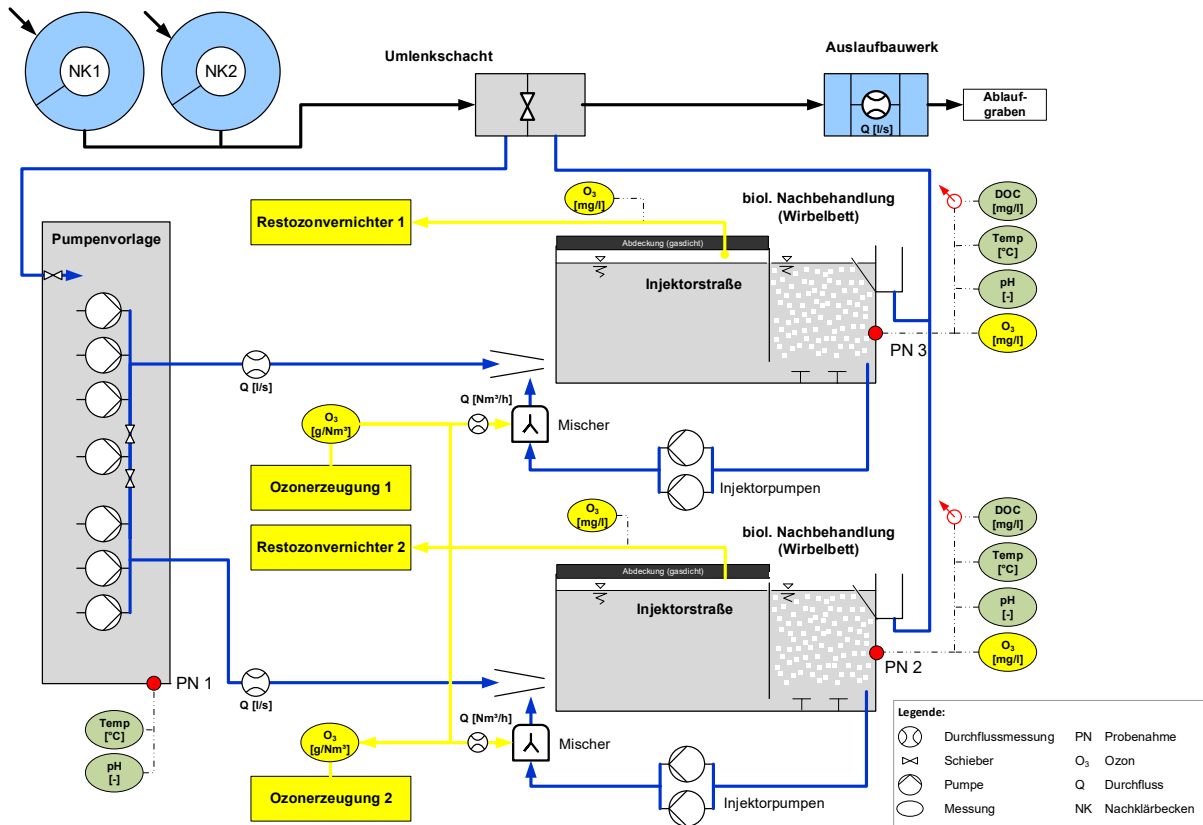


Abbildung 2: Fließschema der Ozonung (Quelle: Sweco).

### 3 Versuchsanlage

#### 3.1 Aufbau der Versuchsanlage und Betrieb

Der Versuchsaufbau wurde mit einer Kolonne aus 5 parallel betriebenen Reaktoren realisiert. Als Reaktoren wurden Polyvinylchlorid (PVC)-Röhren mit einem Durchmesser von 315 mm verwendet, welche von unten nach oben durchströmt wurden (Abbildung 3 links). Die Höhe der einzelnen Reaktoren betrug 1.250 mm. Die Zu- und Ableitung des Wassers erfolgte jeweils durch ein Verbindungsstück in einer Höhe von 50 mm Entfernung vom oberen bzw. unteren Rand der Reaktoren aus. Somit verfügte jeder Reaktor über ein Volumen von 94 L. Die Aufenthaltszeiten in den Reaktoren waren als worst case Studie berechnet. Im Fall der kompletten Auslastung der erweiterten Abwasserbehandlung mit einer Beschickung von 200 m<sup>3</sup> Abwasser pro Straße der Ozonung würde die Aufenthaltszeit im Abklingbecken bei 15 Minuten liegen. Bei einer gewünschten Aufenthaltszeit des Wassers in den Reaktoren von 15 Minuten, betrug der Durchfluss in den Reaktoren 376 L/h.

Die Reaktoren waren unten (Abbildung 3 unten rechts) verschweißt und oben geflanscht (Abbildung 3 oben rechts). Um ein Ausschwemmen der Aufwuchskörper zu verhindern, wurde unterhalb des Ablaufs (oben) und oberhalb des Zulaufs (unten) ein Gitter aus PVC in den Reaktoren installiert. Das untere Gitter war dabei fest mit dem Reaktor verschweißt. Das obere Gitter war herausnehmbar um das Einfüllen der Aufwuchskörper zu ermöglichen.





**Abbildung 3: Reaktoren (links) und Detailansichten der Reaktoren: Ablauf (oben rechts) und Zulauf (unten rechts).**

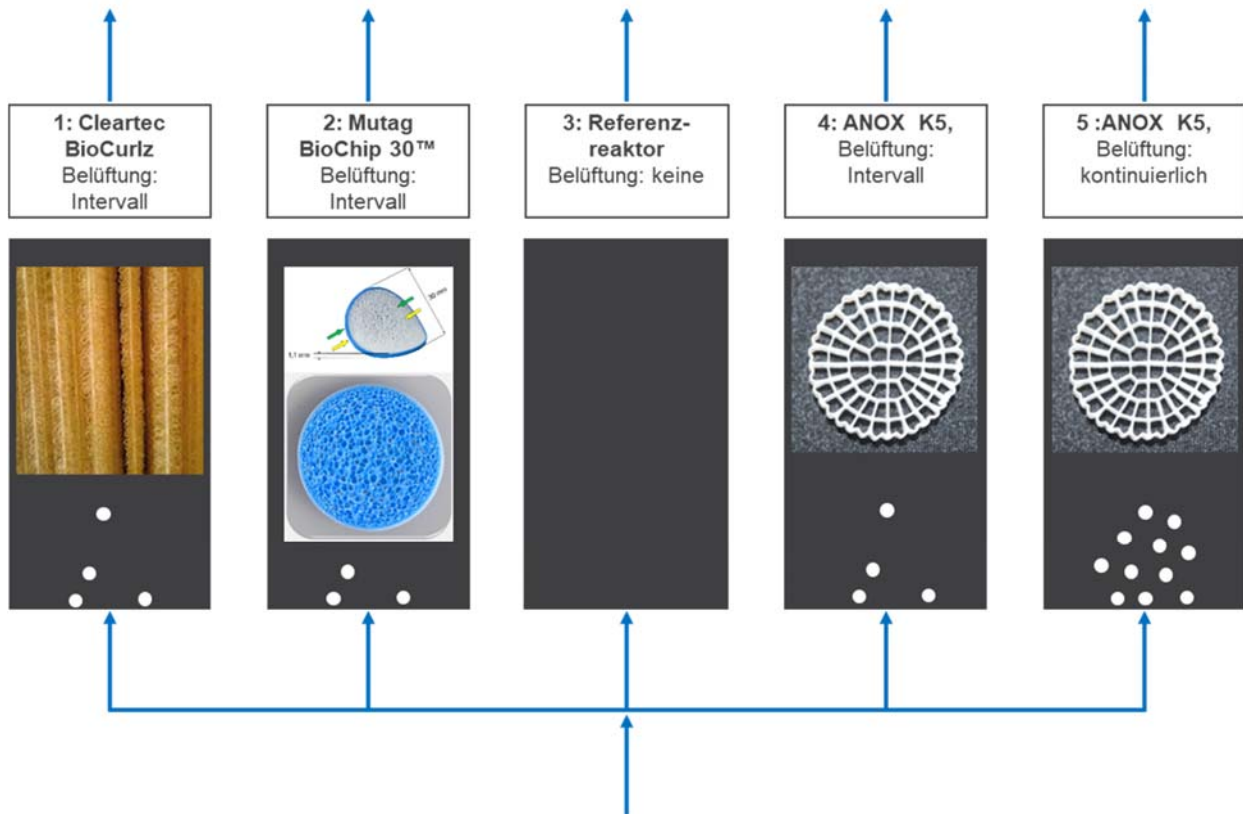
Die weitere Verrohrung wurde aus PVC hergestellt. Zur Kontrolle des Durchflusses wurde im Zulauf von jedem Reaktor ein Durchflussmesser (Abbildung 4 oben rechts) installiert. Die Verteilung auf die einzelnen Reaktoren erfolgte durch einen Verteiler (Abbildung 4 links), bei welchem der Zulauf für jeden einzelnen Reaktor mittels Kugelhahn eingestellt werden konnte. Der Zulauf erfolgte aus einem Zwischenspeicher mittels einer Pumpe. Die Belüftung der Reaktoren erfolgte durch Aquarien Luftpumpen und Ausströmer (Abbildung 4 unten rechts).



**Abbildung 4: Verteilung auf die einzelnen Reaktoren (links), Durchflussmesser (oben rechts) und Belüftung (unten rechts) der einzelnen Reaktoren.**

Die 5 Reaktoren wurden mit den ausgewählten Aufwuchskörpern befüllt. In Reaktor 1 wurden die BioCurlz eingezogen. Reaktor 2 wurde mit den Mutag Bio Chips befüllt. Der ANOX K5 wurde in den Reaktoren 4 und 5 eingesetzt. Reaktor 3 wurde als Referenzreaktor nicht befüllt (Abbildung 5).





**Abbildung 5: Füllung und Betriebsweise der einzelnen Reaktoren.**

Die Belüftung der einzelnen Reaktoren war notwendig, um die Betten in den Reaktoren 2, 4 und 5 zu durchmischen und in Schwebelage zu halten. In einer großtechnischen Anlage kann die Durchmischung der Aufwuchskörper auch durch Rührwerke erfolgen. Aus Kostengründen wurde im Rahmen dieser Untersuchungen jedoch auf den Einsatz eines Rührwerkes verzichtet und die Durchmischung mittels Luft verwirklicht. Um herauszufinden, ob eine kontinuierliche Belüftung zu einer Verbesserung der Biomassenbildung führt, wurde Reaktor 5 (ANOX K5) kontinuierlich belüftet. Die Ergebnisse können so direkt mit dem stoßweise belüfteten Reaktor 4 verglichen werden.

### **3.2 Auswahl der Aufwuchskörper**

Für eine biologische Behandlung von Abwasser mittels Biofilmsystemen gilt es, die Mikroorganismen im Abwasser auf einer Aufwuchsfläche zu immobilisieren. Diese Flächen können zum einen statisch (z.B. Festbett) oder aber beweglich (z.B. Wirbelbett) vorgesehen werden. Auf dem Markt finden sich dazu die unterschiedlichsten Technologien bzw. Aufwuchskörper. Gemeint ist, dass die Aufwuchskörper eine sehr hohe spezifische Oberfläche aufweisen. Für die Versuchsdurchführung ist es vorgesehen, drei unterschiedliche Materialien bzw. Arten von Aufwuchskörpern näher hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit zu untersuchen

Für eine biologische Nachbehandlung von ozonierten Abwässern werden derzeit neben einer Filtration häufig Wirbelbettverfahren vorgesehen. In Deutschland wird dabei häufig der ANOX K5 der Firma Veolia eingesetzt. Da bezüglich dieses Aufwuchskörpers bis dato positive Betriebserfahrungen besonders hinsichtlich der Abriebfestigkeit aus anderen großtechnischen Ozonanlagen vorliegen, wurde der ANOX K5 mit ins Versuchsprogramm aufgenommen. Der ANOX K5 ist aus Polyethylen (PE) gefertigt. Der Chip hat einen Durchmesser von 25 mm, eine Dicke von 3 - 4 mm und zeichnet sich durch eine gitterförmige Struktur aus. Aufgrund dieser bringt er eine spezifische Oberfläche von  $800 \text{ m}^2/\text{m}^3$  mit.

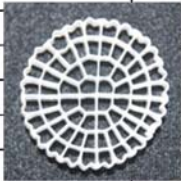


Veolia entwickelt derzeit einen weiteren Chip, der schwerpunktmäßig für den Einsatz im Ablauf von Ozonanlagen eingesetzt werden soll. Für die Versuchsdurchführung stand dieser jedoch noch nicht zur Verfügung.

Ein weiterer Chip, der bis dato zur biologischen Abwasserreinigung eingesetzt und in das Versuchsprogramm aufgenommen wird, ist der Mutag BioChip 30™ der Firma Multi Umwelttechnologie AG. Der ebenfalls runde Chip aus PE ( $\varnothing$  bis zu 30 mm) ist mit einer Dicke von ca. 1,1 mm sehr dünn, weist aber aufgrund seiner Porenstruktur mit bis zu  $5.500 \text{ m}^2/\text{m}^3$  eine zum ANOX K5 vergleichsweise hohe spezifische Oberfläche auf. Nach Herstellerangaben zeichnet sich dieser Chip im Betrieb durch keinen mechanischen Verschleiß aus.

Als weitere Möglichkeit zu den oben genannten Wirbelbettverfahren wird ein Festbettverfahren untersucht. Die Firma Jäger Umwelt-Technik bietet zur biologischen Abwasserbehandlung textile Festbetten an. Für die konzipierte Versuchsanlage zeichneten sich die Cleartec® BioCurlz aufgrund der einfachen Handbarkeit aus, da diese in der Länge variabel zu gestalten sind. Eine einzelne Cleartec® BioCurlz ist eine Schnur, die von einzelnen Garnen umwebt ist. Auf diese Weise bildet sich eine dreidimensionale Struktur mit einer hohen Oberflächenrauigkeit, die nach Herstellerangaben für ideale Bedingungen zur Ansiedlung von Mikroorganismen sorgt. Die Schnüre werden aus Polypropylen (PP) und (Polyvinylidenchlorid) PVdC hergestellt. Die spezifische Oberfläche wird mit  $600 - 800 \text{ m}^2/\text{m}^3$  angegeben und ist damit mit dem ANOX K5 vergleichbar.

Nachfolgend sind die Produktspezifika der eingesetzten Aufwuchskörper in Tabelle 1 zusammenfassend dargestellt.

**Tabelle 1: Produktspezifikationen der eingesetzten Aufwuchskörper.**

Firma		Veolia	MULTI Umwelttechnik AG	Jäger Umwelt-Technik
Produkt		ANOX K5	Mutag BioChip 30™	Cleartec BioCurlz
<b>Produktspezifikation</b>				
Durchmesser	mm	25		25
Dicke	mm	3 - 4		
Oberfläche		800 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	5.500 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	600 - 800 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> 1,78 m <sup>2</sup> /m
Max. Anzahl pro m <sup>3</sup> Reaktor	Stück	331.000		
Dichte		0,95 kg/dm <sup>3</sup>		
Gewicht		118 kg/m <sup>3</sup>	165 kg/m <sup>3</sup>	
Material		PE	PE	PP und PVdC
				

Der Schwerpunkt für den Einsatz dieser Aufwuchskörper liegt ursprünglich in der Kohlenstoff- und Stickstoffeliminierung mit Auslegung auf die Raumbelastung. Somit ist eine Übertragung der Auslegungsgrundlagen für die biologische Nachbehandlung von ozoniertem Abwasser nicht unmittelbar gegeben. Hier liegt der Fokus auf der Reduzierung der biologisch abbaubaren und ggf. toxischen Transformationsprodukte.

Im Rahmen dieses Vorhabens wurden zwei Versuchsreihen mit jeweils unterschiedlichen Schwerpunkten durchgeführt. In einer ersten Versuchsreihe lag der Fokus auf der Vergleichbarkeit der Aufwuchskörper über die spezifische Oberfläche, um Aussagen über die generelle Eignung machen zu können. In der zweiten Versuchsreihe wurde die Menge der Aufwuchskörper in den Reaktoren den in der Praxis üblichen Füllgraden angepasst, um speziell für die Kläranlage Duisburg-Vierlinden eine Aussage über die Wirksamkeit der Aufwuchskörper hinsichtlich einer effektiven biologischen Nachbehandlung treffen zu können.

### 3.1.1 Versuchsreihe 1

In der ersten Versuchsreihe erfolgt die Vergleichbarkeit der drei Aufwuchskörper über eine einheitliche Gesamtoberfläche. Derzeit wird in der Großtechnik häufig ein Füllgrad zwischen 20 und 30% bei Wirbelbettverfahren zur biologischen Nachbehandlung angesetzt. Um eine Durchmischung in den schmalen Reaktoren gewährleisten zu können wurde der Füllgrad mit 14%

zu Versuchsbeginn zunächst tiefer angesetzt. Die Vergleichbarkeit der drei Aufwuchskörper soll über eine einheitliche Gesamtoberfläche erfolgen. Grundlage ist der ANOX K5, bei dem sich durch die spezifische Oberfläche von  $800 \text{ m}^2/\text{m}^3$  bei einem Füllgrad von 14% eine spezifische Füllkörperfläche von  $9,41 \text{ m}^2$  ergibt. Darauf basierend wird die Menge der beiden anderen Aufwuchskörper ermittelt (Tabelle 2).

**Tabelle 2: Mengenangaben zu den eingesetzten Füllkörpern in Versuchsreihe 1.**

Füllgrad	Spezifische Füllkörperoberfläche	ANOX K5	Mutag BioChip 30™	Cleartec® BioCurlz
14 %	$9,41 \text{ m}^2$	1,39 kg	0,28 kg	5,29 m

### 3.1.2 Versuchsreihe 2

In der zweiten Versuchsreihe erfolgte die Reaktorbefüllung der Versuchsanlage nach Herstellerangaben. Der ANOX K5 wird in der Praxis bereits häufig zur biologischen Nachbehandlung von ozoniertem Abwasser (z. B. auf der Kläranlage Warburg oder zukünftig auch auf der Kläranlage Rheda-Wiedenbrück) eingesetzt. Die Füllgrade variieren dabei je nach den örtlichen Randbedingungen zwischen 20 und 30%. Für den hier liegenden Anwendungsfall wird ein Füllgrad von 20% angesetzt. Basierend auf den Erfahrungen aus der 1. Versuchsreihe reicht die Belüftung aus, um das Wirbelbett umzuwälzen und in Schwebelage zu halten.

Für die Mutag Bio Chips und die BioCurlz liegen derzeit noch keine Praxiserfahrungen im Bereich der biologischen Nachbehandlung von ozoniertem kommunalem Abwasser vor. So wird für die Mutag Bio Chips ebenfalls ein Füllgrad von 20% angesetzt. Für eine großtechnische Anlagenauslegung mit den BioCurlz werden für einen derartigen Einsatz seitens Jäger Umwelt-Technik pro Becken rd. 4.000 m BioCurlz mit einer spezifischen Oberfläche von  $7.200 \text{ m}^2$  vorgesehen. Auf das Reaktorvolumen der Versuchsanlage umgerechnet bedeuten das  $10,91 \text{ m}$  BioCurlz mit einer spezifischen Oberfläche von  $18,1 \text{ m}^2$ . In Tabelle 3 sind die eingesetzten Mengen unter Angabe der resultierenden Gesamtoberfläche aufgeführt.

**Tabelle 3: Mengenangaben zu den eingesetzten Füllkörpern in Versuchsreihe 2 (Auslegung nach Herstellerangaben).**

	ANOX K5	Mutag BioChip 30™	Cleartec® BioCurlz
Mengen	1,98 kg	3,74 kg	10,19 m
Resultierende Oberfläche	$13,44 \text{ m}^2$	$124,74 \text{ m}^2$	$18,1 \text{ m}^2$

## 4 Kostenermittlung

### 4.1 Grundlagen

#### 4.1.1 Berechnungsmethode

Im Rahmen der Kostenermittlung werden die Investitions- und Betriebskosten bzw. die laufenden Kosten der in Kapitel 6 ausgearbeiteten Varianten bestimmt. Die Investitionskosten umfassen dabei die Kosten für Bautechnik, Maschinenteknik und Elektrotechnik sowie die Nebenkosten, die bei der Errichtung der Anlage anfallen. Die Betriebskosten stellen die kontinuierlich beim Betrieb der Anlage anfallenden Kosten dar und umfassen die jährlichen Kosten für elektrische Energie, Personal, Wartung und Instandhaltung sowie verfahrensspezifische Betriebskosten.

Die Kostengegenüberstellung erfolgt auf Grundlage der „Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen“ (KVR-Leitlinien, 2012). Hierbei wird die Annuitätenmethode angewendet, bei der es darum geht, alle im Untersuchungszeitraum „punktuell“ anfallenden Kosten (Investitions- und Reinvestitionskosten) in eine gleichmäßige Kostenreihe umzuwandeln, das heißt, die anfallenden Investitionskosten gleichmäßig auf die Nutzungsdauer zu verteilen.

Für Baumaßnahmen im Bereich der Abwasserreinigung wird in den KVR-Leitlinien ein Untersuchungszeitraum von 30 Jahren empfohlen. In diesem Zeitraum fallen zunächst zum Zeitpunkt  $t = 0$  Investitionskosten an und des Weiteren entstehen unterjährig Betriebskosten. Darüber hinaus sind Reinvestitionskosten zu berücksichtigen. Diese resultieren daraus, dass verschiedene Anlagenteile unterschiedliche Lebensdauern aufweisen, weshalb nach einiger Zeit Reparaturen oder der Austausch von Anlagenelementen vorgesehen wird. Hinsichtlich dieser Reinvestitionskosten werden die nachfolgenden Lebensdauern/Abschreibungszeiträume entsprechend KVR-Leitlinien (2012) angenommen:

- Bautechnik (BT), Nebenkosten 30 a
- Maschinenteknik (MT) 15 a
- Elektrotechnik (ET) 10 a

Dementsprechend fallen im betrachteten Nutzungszeitraum der Gesamtanlage zweimal Reinvestitionskosten für die Elektrotechnik und einmal für die Maschinenteknik an. Von der Berücksichtigung einer Preissteigerungsrate bei der Ermittlung der Reinvestitionskosten wird abgesehen. Zur Bestimmung des Investitionskostenbarwertes werden die Reinvestitionskosten mittels des Diskontierungsfaktors  $DFAKE_{(i;n)}$  auf den Bezugszeitpunkt  $t = 0$  umgerechnet. Über den Kapitalwiedergewinnungsfaktor  $KFAKR_{(i;n)}$  erfolgt dann die Umrechnung des Investitionskostenbarwertes in gleichförmige Kostenreihen bezogen auf die Nutzungsdauer von 30 Jahren. Den Berechnungen wird der von den Leitlinien empfohlene reale Zinssatz von 3% zugrunde gelegt. Die gesetzliche Umsatzsteuer ist in den Kosten nicht enthalten.

#### 4.1.2 Annahmen zur Betriebskostenberechnung

Die Annahmen hinsichtlich der spezifischen Kosten der Betriebskosten sind der nachfolgenden Aufzählung zu entnehmen. Sie wurden an die örtlichen Gegebenheiten auf der Kläranlage Duisburg-Vierlinden angepasst.

- Strom/Energie 0,18 €/kWh
- Personalkosten 45,50 €/h
- Wartung/Instandhaltung 1,25% BT + 3% (ET+MT)

#### 4.2 Kostenschätzungen

Die zu tätigen Investitionskosten für die Umrüstung der biologischen Nachbehandlung beschränken sich überwiegend auf die Maschinenteknik sowie auf die EMSR-Technik. Kosten für die Bautechnik fallen aufgrund der bereits vorhandenen Becken nur in geringem Maße an. Kosten für die Demontage der vorhandenen Peripherie, wie z.B. Einstiegsleitern, Belüftung oder Siebbleche, werden aufgrund des geringen Anteils an den kapitalisierten Kosten nicht berücksichtigt.

Nach Rücksprache mit dem Hersteller des vorhandenen Drehkolbengebläses (Delta Blower Generation 5 der Firma Aerzener Maschinenfabrik) kann dieses sowohl für die diskontinuierliche Belüftung der Siebe (zulässige Einschalthäufigkeiten der Antriebsmotoren liegt bei 6 Starts pro Stunde) sowie für die diskontinuierliche Belüftung des Festbettmoduls verwendet werden (1 Start pro Stunde). Das Aggregat ist mit einem AERZEN Standard-Motor (Hersteller: WEG) ausgestattet, der eine Nennleistung von 5,5 kW hat. Somit fallen keine Investitionskosten, sondern lediglich Betriebskosten an.

##### 4.2.1 Wirbelbett

Wie schon beschrieben soll aus energetischen Gründen die Umwälzung der Wirbelkörper mittels Rührwerks erfolgen und nicht wie bisher durch eine kontinuierliche Belüftung. Für die beiden zu installierenden Rührwerke sind entsprechende Traversen vorzusehen. Bei den neuen Rührwerken wird seitens der Anbieter der Aufwuchskörper empfohlen darauf zu achten, dass diese einen mechanischen Abrieb der Aufwuchskörper verhindern. Als Beispiel für ein solches Rührwerk ist in Abbildung 6 ein Hyperboloid -Rührwerk der Firma Invent dargestellt.





**Abbildung 6: Rührwerk der Firma Invent (Invent, 2020).**

Des Weiteren sind die derzeit montierten Siebbleche zum Rückhalt der Aufwuchskörper durch neue, den Aufwuchskörpern und der Strömungsgeschwindigkeit angepasste Siebbleche zu ersetzen. Generell kommen Flachsiebe oder Siebrohre in Frage. Für die Kläranlage Duisburg-Vierlinden kommen aufgrund der Vor-Ort-Bedingungen Flachsiebe zum Einsatz (Abbildung 7 links). Diese Siebe werden mit einer Siebbelüftung ausgestattet, die bedingt durch die Anströmung eine Ansammlung der Aufwuchskörper vor dem Blech verhindern soll (Abbildung 7 rechts). Die Siebbelüftung wird 4 - 6 mal die Stunde für wenige Minuten eingeschaltet.



**Abbildung 7: Mögliche Ausbildung des Siebblechs (links) und mögliche Ausbildung einer Siebbelüftung (rechts) (Quelle: Sweco).**

Nachfolgend sind die sich ergebenden Kosten für die Nachrüstung der vorhandenen biologischen Nachbehandlung einmal mit den Aufwuchskörpern ANOX K5 (Tabelle 4) und zum anderen mit den Mutag BioChip 30™ (Tabelle 5) aufgeführt. Wie in Kapitel 3.1 schon beschrieben wird von einem Füllgrad von 20% ausgegangen.

Evaluierung der biologischen Nachbehandlung der Ozonung an der Kläranlage Duisburg-Vierlinden

Tabelle 4: Kostenabschätzung der Variante ANOX K5.

Variante:		ANOX K5										
Investitionskosten				Betrachtungs- zeitraum	Nutzungsdauer n		Zins- satz i	KFAKR (i;n)	Re-invest nach	DFAKE (i;n)	Re-invest nach	Investiver Anteil der Jahreskosten
				Jahre		Jahre			Jahren		Jahren	
<b>Nachbehandlung Wirbelbett</b>												
	Aufwuchskörper für Wirbelbett	KG 400	8.000 €	30	MT	15	3,0%	0,0510	15	0,6419		670 €/a
	Technische Anlagen Rührwerke	KG 400	36.000 €	30	MT	15	3,0%	0,0510	15	0,6419		3.016 €/a
	Technische Anlagen Lochblech	KG 400	20.000 €	30	MT	15	3,0%	0,0510	15	0,6419		1.675 €/a
	Rührwerkstraversen	KG 300	2.500 €	30	BT	30	3,0%	0,0510				128 €/a
E/ MSR-Technik		KG 400	20.000 €	30	ET	10	3,0%	0,0510	10	0,7441	20	2.345 €/a
<b>Baunebenkosten</b>		KG 700	22.000 €	30	BT	30	3,0%	0,0510				1.122 €/a
<b>Summe</b>			<b>108.500 €</b>									<b>8.956 €/a</b>

Laufende Kosten	Kennwerte	Wassermenge		Betriebsmittelbedarf bei		mit Lastfaktor	spezifische Kosten	Jährliche Betriebs- kosten
		400 m³/h	m³/h	pro TW-Tag 24,0 h/d	h/d			
Energie Rührwerk Wirbelbett	1,1 kW je Stück			52,8	kWh/d		0,18 €/kWh	3.469 €/a
Energie Siebbelüftung	5,5 kW gesamt 3 h/d			16,5	kWh/d		0,18 €/kWh	1.084 €/a
Instandhaltung 1,25% BT / 3% MT/ET								371 €/a
Personalkosten	4 h/Monat						46 €/h	2.184 €/a
<b>Summe</b>								<b>7.108 €/a</b>
<b>Jahreskosten (netto)</b>		1.472.000 m³/a behandelte Wassermenge				0,011 € pro m³		<b>16.063 €/a</b>

Tabelle 5: Kostenabschätzung Variante Mutag BioChip 30™.

Variante:		MUTAG BioChip 30™										
Investitionskosten				Betrachtungs- zeitraum	Nutzungsdauer n		Zins- satz i	KFAKR (i;n)	Re-invest nach	DFAKE (i;n)	Re-invest nach	Investiver Anteil der Jahreskosten
				Jahre		Jahre			Jahren		Jahren	
<b>Nachbehandlung Wirbelbett</b>												
	Aufwuchskörper für Wirbelbett	KG 400	18.000 €	30	MT	15	3,0%	0,0510	15	0,6419		1.508 €/a
	Technische Anlagen Rührwerke	KG 400	36.000 €	30	MT	15	3,0%	0,0510	15	0,6419		3.016 €/a
	Technische Anlagen Lochblech	KG 400	20.000 €	30	MT	15	3,0%	0,0510	15	0,6419		1.675 €/a
	Rührwerkstraversen	KG 300	2.500 €	30	BT	30	3,0%	0,0510				128 €/a
E/ MSR-Technik		KG 400	20.000 €	30	ET	10	3,0%	0,0510	10	0,7441	20	2.345 €/a
<b>Baunebenkosten</b>		KG 700	24.000 €	30	BT	30	3,0%	0,0510				1.224 €/a
<b>Summe</b>			<b>120.500 €</b>									<b>9.895 €/a</b>

Laufende Kosten	Kennwerte	Wassermenge		Betriebsmittelbedarf bei		mit Lastfaktor	spezifische Kosten	Jährliche Betriebs- kosten
		400 m³/h	m³/h	pro TW-Tag 24,0 h/d	h/d			
Energie Rührwerk Wirbelbett	1,1 kW je Stück			52,8	kWh/d		0,18 €/kWh	3.469 €/a
Energie Siebbelüftung	5,5 kW gesamt 3 h/d			16,5	kWh/d		0,18 €/kWh	1.084 €/a
Instandhaltung 1,25% BT / 3% MT/ET								371 €/a
Personalkosten	4 h/Monat						46 €/h	2.184 €/a
<b>Summe</b>								<b>7.108 €/a</b>
<b>Jahreskosten (netto)</b>		1.472.000 m³/a behandelte Wassermenge				0,012 € pro m³		<b>17.003 €/a</b>



#### 4.2.2 Festbett

Der Aufwand einer Umrüstung der vorhandenen biologischen Nachbehandlung mit den Cleartec® BioCurlz ist als gering anzusehen. In Abhängigkeit der Beckengeometrie ergeben sich je Becken ein Modul mit den Abmessungen 1,20 m x 2,50 m x 3,60 m (Länge x Breite x Höhe). Beispielhaft ist in Abbildung 8 ein solches Modul dargestellt.



**Abbildung 8: Cleartec® BioCurlz-Modul, hier mit Streifenbelüftung (Quelle: Jäger Umwelt-Technik, 2020).**

Die Belüftung der Module ist unterhalb des Käfigs angebracht in Form von je 15 Tellerbelüftern. Die Module werden mittels Kran in die Becken gesetzt und an die vorhandene Belüftung angeschlossen. Seitens des Herstellers kann für die Belüftung das vorhandene Drehkolbengebläse genutzt werden. Die Beaufschlagung pro Tellerbelüfter ergibt sich zu  $5,3 \text{ Nm}^3/\text{h}$  ( $160 \text{ Nm}^3/\text{h} / 30 = 5,3 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ) und liegt damit innerhalb der empfohlenen Luftmenge ( $1,5 - 8 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ). Es ergeben sich somit die in Tabelle 6 dargestellten Kosten.

**Tabelle 6: Kostenabschätzung Variante Cleartec® BioCurlz.**

Variante: Cleartec BioCurlz												
Investitionskosten				Betrachtungs- zeitraum	Nutzungsdauer n	Zins- satz i	KFAKR (i;n)	Re-invest nach	DFAKE (i;n)	Re-invest nach	Investiver Anteil der Jahreskosten	
				Jahre	Jahre			Jahren		Jahren		
<b>Nachbehandlung Wirbelbett</b>												
	Modul mit Curlz	KG 400	17.000 €	30	MT	15	3,0%	0,0510	15	0,6419	1.424 €/a	
	Tellerbelüfter	KG 400	3.000 €	30	MT	15	3,0%	0,0510	15	0,6419	251 €/a	
	E/ MSR-Technik	KG 400	1.000 €	30	ET	10	3,0%	0,0510	10	0,7440939	20	117 €/a
	Baunebenkosten	KG 700	5.000 €	30	BT	30	3,0%	0,0510				255 €/a
	<b>Summe</b>		<b>26.000 €</b>									<b>2.048 €/a</b>

Laufende Kosten	Kennwerte	Wassermenge 400 m³/h	Betriebsmittelbedarf bei		spezifische Kosten	Jährliche Betriebs- kosten
			pro TW-Tag 24,0 h/d	mit Lastfaktor		
Energie Belüftung Festbett	5,5 kW 6 h/d		33,0 kWh/d		0,18 €/kWh	2.168 €/a
Instandhaltung 1,25% BT / 3% MT/ET						50 €/a
Personalkosten	3 h/Monat				46 €/h	1.638 €/a
<b>Summe</b>						<b>3.856 €/a</b>
<b>Jahreskosten (netto)</b>		1.472.000 m³/a behandelte Wassermenge			0,004 € pro m³	<b>5.904 €/a</b>

#### 4.2.3 Vergleich der Kostenschätzungen für die Varianten

In Tabelle 7 sind die Kostenschätzungen der Varianten Wirbelbett und Festbett zusammenfassend aufgeführt. Es zeigt sich dabei, dass die Variante 3 Festbett, die niedrigsten Investitionskosten aufweist. Die Betriebskosten sind bei Variante 3 Festbett ebenfalls am niedrigsten. Demnach stellt Variante 3 mit 0,004 €/m³ behandeltem Abwasser insgesamt ebenfalls die wirtschaftlichste Variante dar.

**Tabelle 7: Zusammenfassung der Investitionskosten, investiver Anteile der Jahreskosten und laufender Kosten für die Varianten 1 bis 3.**

<b>Varianten</b>	<b>V1</b> ANOX K5	<b>V2</b> MUTAG BioChip 30 TM	<b>V3</b> Cleartec BioCurlz
<b>Kostenpositionen</b> (Alle Angaben sind netto-Angaben)			
<b>Investitionskosten</b>	<b>108.500 €</b>	<b>120.500 €</b>	<b>26.000 €</b>
<b>Investiver Anteil der Jahreskosten</b>	<b>8.956 €</b>	<b>9.895 €</b>	<b>2.048 €/a</b>
<b>Betriebskosten</b>	<b>7.108 €/a</b>	<b>7.108 €/a</b>	<b>3.856 €/a</b>
<b>Jahreskosten (netto)</b>	<b>16.063 €/a</b>	<b>17.003 €/a</b>	<b>5.904 €/a</b>
<b>Jahreskosten (brutto, 16 % MwSt.)</b>	<b>18.633 €/a</b>	<b>19.723 €/a</b>	<b>6.849 €/a</b>
<b>Jahreskosten (brutto, 19 % MwSt.)</b>	<b>19.115 €/a</b>	<b>20.233 €/a</b>	<b>7.026 €/a</b>
<b>Behandelte Abwassermenge</b>	<b>1.472.000 m<sup>3</sup>/a</b>	<b>1.472.000 m<sup>3</sup>/a</b>	<b>1.472.000 m<sup>3</sup>/a</b>
<b>Spezifische Jahreskosten (netto)</b> (bezogen auf behandelte Abwassermenge)	<b>0,011 €/m<sup>3</sup></b>	<b>0,012 €/m<sup>3</sup></b>	<b>0,004 €/m<sup>3</sup></b>

## 5 Betrachtung zum Energieeinsatz

Die vorhandene biologische Nachbehandlung wurde ursprünglich als Wirbelbett betrieben. Die Belüftung der beiden Wirbelbetten erfolgte bis dato mittels Drehkolbengebläse (Delta Blower Generation 5 der Firma Aerzener Maschinenfabrik) (Abbildung 9 links) über je 5 iCBA Elemente INVENT iCBA 1200 (grobblasiges Belüftungssystem) je Becken (Abbildung 9 rechts). Das Drehkolbengebläse stellte jeweils die Luft für beide Becken zur Verfügung.



**Abbildung 9: Vorhandenes Drehkolbengebläse (links) und vorhandene Belüftung im Wirbelbett (rechts) (Quelle: Sweco).**

Der Energieverbrauch des Drehkolbengebläses wird seitens der WBD mit 40.000 kWh/a angegeben. Eine Umrüstung der biologischen Nachbehandlung sollte im optimalen Fall mit einer Reduzierung des bisherigen Energiebedarfs einhergehen. In Tabelle 8 sind die Energieverbräuche der betrachteten Varianten Wirbelbett mit Rührwerk und Festbett mit Belüftung dem Energieverbrauch der bis dato betriebenen biologischen Nachbehandlung gegenübergestellt.

**Tabelle 8: Energieverbräuche Wirbelbett und Festbett im Vergleich.**

Aggregat	Wirbelbett mit Belüftung (vorhanden)	Wirbelbett mit Rührwerk (neu)		Festbett mit Belüftung (neu)	
	[kWh/a]		[kW/a]		[kWh/a]
Drehkolbengebläse	40.000	5,5 kW 3 h/d	6.000	5,5 kW 6 h/d	12.000
Rührwerk	-	1,1 kW 24 h/d	19.300		-
<b>Summe</b>	<b>40.000</b>		<b>25.300</b>		<b>12.000</b>

Es ist ersichtlich, dass mit einer Umrüstung der vorhandenen biologischen Nachbehandlung generell eine wesentliche Reduzierung des Energieverbrauchs einhergeht. Dabei zeigt sich mit den gewählten Annahmen kein wesentlicher Unterschied

Unter Berücksichtigung eines anzusetzenden Strompreises von 0,18 €/kWh ergeben sich die in Tabelle 9 dargestellten Kosteneinsparpotentiale.

**Tabelle 9: Kostenreduzierung durch geringere Energieverbräuche.**

		Wirbelbett mit Belüftung (vorhanden)	Wirbelbett mit Rührwerk (neu)	Festbett mit Belüftung (neu)
Betriebskosten Energie	[€/a]	7.200	4.554	2.160
Kostenreduzierung um			37%	70%

## 6 Versuchsprogramm, Auswertungen und Ergebnisse

### 6.1 Verwendete Analysemethoden

Da die biologische Nachbehandlung eingesetzt wird, um bei der Ozonung gebildete Transformationsprodukte, die möglicherweise ökotoxikologisch relevante Effekte auslösen können, zu eliminieren, reicht eine Untersuchung auf bekannte Substanzen allein nicht aus. Zur Bewertung der biologischen Nachbehandlung wird häufig das kanzerogene Transformationsprodukt NDMA (N-Nitrosodimethylamin) eingesetzt, da dieses in Abhängigkeit der Abwassermatrix und vorhandenen stickstoffhaltigen Vorläufersubstanzen bei der Ozonung gebildet werden und durch eine biologische Nachbehandlung wieder eliminiert werden können. Allerdings haben die bisherigen Untersuchungen gezeigt, dass an der Kläranlage Duisburg-Vierlinden durch die Ozonung keine Nitrosamine gebildet werden.

Die Beurteilung der Eignung der verschiedenen Nachbehandlungsverfahren wurde mittels unterschiedlicher biologischer und chemischer Verfahren durchgeführt. Dazu zählen die wirkungsbezogene Analytik, die Analyse des assimilierbaren organischen Kohlenstoffs, die Analyse verschiedener Basisparameter und Summenparameter, sowie die Analyse von Leitparametern und die Durchführung eines Non-Target Screenings.

Die Proben wurden innerhalb von 48 Stunden nach der Probenahme mittels Festphasenextraktion (SPE) angereichert. Die SPE-Kartuschen (150 mg, Oasis HLB 6 cc, Waters GmbH, Eschborn, Germany) wurden mit Methanol (2 x 5 mL) konditioniert und mit Wasser (LC-MS, 2 x 5 mL) equilibriert. Danach wurden 1000 mL Probe mittels Vakuum über die Kartuschen gezogen. Nachdem die Kartuschen unter Stickstoff getrocknet wurden, wurden sie mit Methyl-*tert*-butylether (5 x 5 mL) eluiert. Die Extrakte wurden bei 50 °C unter Stickstoff vollständig verdampft und in Wasser zurück gelöst.

Die östrogene und androgene Aktivität der Proben wurde mit den Reporterassays A-YES (yeast estrogen screen, ISO 19040-2:2018-08) bzw. A-YAS (yeast androgen screen) von der Firma new\_diagnostics (Freising) bestimmt. Hierbei werden transgene *Arxula adenivorans* Hefezellen verwendet, die den menschlichen östrogen bzw. androgen 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 Kalibrationsstandards wurden 17 $\beta$ -Estradiol (E2) und Dihydrotestosterone (DHT) verwendet. Die hormonelle Aktivität wird als E2 äquivalent (EEQ) bzw. als DHT äquivalent (DHT-EQ) dargestellt. Für die Bestimmung der antagonistischen Hemmung des Östrogen- bzw. Androgenrezeptors wurde der Bioassay, mit der Ausnahme, dass den Proben eine bekannte Konzentration an E2 bzw. DHT zugegeben wurde, wie oben beschrieben durchgeführt. Die relative Hemmung wurde im Verhältnis zu Referenzproben (Wasser + bekannte Konzentration an E2 bzw. DHT) bestimmt.

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 potentiell mit der Bildung von TPs korreliert. Im Anschluss an eine geeignete biologische Nachbehandlung ist dann eine deutliche 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. (1982 und 1989) mit den folgenden Modifikationen durchgeführt. Um einen biologischen Abbau bis zur Messung zu verhindern, wurden die Proben direkt in sterile 30 mL Glasfläschchen abgefüllt und innerhalb von 4 h nach der Probenahme bei 150 °C für 30 min in einem Ofen pasteurisiert. Nach der Pasteurisierung wurden die Proben bis zur weiteren Untersuchung bei -20 °C gelagert. Vor der Inkubation der Proben mit Zielorganismen mussten die Zellkulturen vorbereitet werden. Zu diesem Zweck wurden die beiden gefriergetrockneten Stämme, der *Spirillum-Stamm NOX* (ATCC, Nr. 49643, USA, Manassas) und der *Pseudomonas fluorescens* Stamm P-17 (ATCC, Nr. 49642, USA, Manassas) getrennt und in 2 mL sterilem Trinkwasser (autoklaviert und filtriert < 0.2 µm) 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 Raumtemperatur (15 - 20 °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 25 °C in einem Inkubator bebrütet. Die Koloniezählung wurde manuell durchgeführt. Nach Erreichen der stationären Phase wurden beide Organismen mit einer Konzentration von 500 KBE/mL auf die Proben aufgetragen und 7 - 10 Tage bei Raumtemperatur (15 - 20 °C) bebrütet. Zur Zählung der gebildeten Kolonien wurden 100 µL der Proben in dreifacher Ausführung auf R2A-Agar aufgetragen und 5 Tage inkubiert. Die NOX wurden als kleine (1 -2 mm) weiße Kolonien und die P-17 als größere (3 - 4 mm) gelbe Kolonien identifiziert.

Neben weiteren Summenparametern wie CSB (chemischer Sauerstoffbedarf), DOC, BSB<sub>5</sub> (Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen) sowie TOC (Gesamter Kohlenstoff), wurden ausgewählte Leitparameter (1H-Benzotriazol, Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol und Terbutryn) kontinuierlich zur Bewertung der Anlageneffizienz analysiert.

Die Analyse des DOC erfolgte nach DIN EN 1484: 2019-04. Die Analyse des TOC erfolgte nach DIN EN 1484: 2019-04. Die Analyse des CSB erfolgte nach DIN ISO 15705-2003. Die Analyse des BSB<sub>5</sub> erfolgte nach DIN EN 1899-1: 1995-05. Die Analyse der Leitparameter erfolgte mittels LC-MS/MS nach DIN 38407-47. Die Analyse der vor-Ort Parameter Temperatur, pH-Wert und Sauerstoffgehalt erfolgten nach DIN EN ISO 10532: 1976, DIN EN ISO 10523: 2012 und DIN EN ISO 5814: 2012.

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 2019), implementiert. Für die Analysen wurde ein Agilent 6560 IM-QTOF gekoppelt mit einem Agilent LC 1290 verwendet. Die Analyse wurde 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 wurde 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).

Die Peakauswahl wurde mittels der in Smith et al. (2006) beschriebenen centWave-Methode durchgeführt. In jeder Dreifachbestimmung durchlaufen die Features, die in den Proben analysiert wurden einen sogenannten Filter. Alle Features die sich um mehr als das Fünffache in ihrer Intensität 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.



## 6.2 Probenahmestellen und Versuchsprogramm

Zunächst wurden verschiedene Probenahmestellen festgelegt. Die für das Projekt relevanten Probenahmestellen waren der Ablauf der Kläranlage vor der Ozonung zur Bewertung der entstandenen Transformationsprodukte, der ozonierten Kläranlagenablauf, welcher dem Zulauf zu den einzelnen Reaktoren entspricht, der Ablauf der Reaktoren und das Gewässer direkt nach der Einleitung des ozonierten Abwassers und am Ende des Ablaufgrabens. Zu Vergleichszwecken ist noch eine Probe im Ablaufgraben vor der Einleitung des ozonierten Kläranlagenablaufs entnommen worden. Diese Probenahmestelle befindet sich ca. 300 m flussabwärts des Ablaufgrabens. Eine schematische Darstellung der Probenahmestellen ist in Abbildung 10 zu finden.

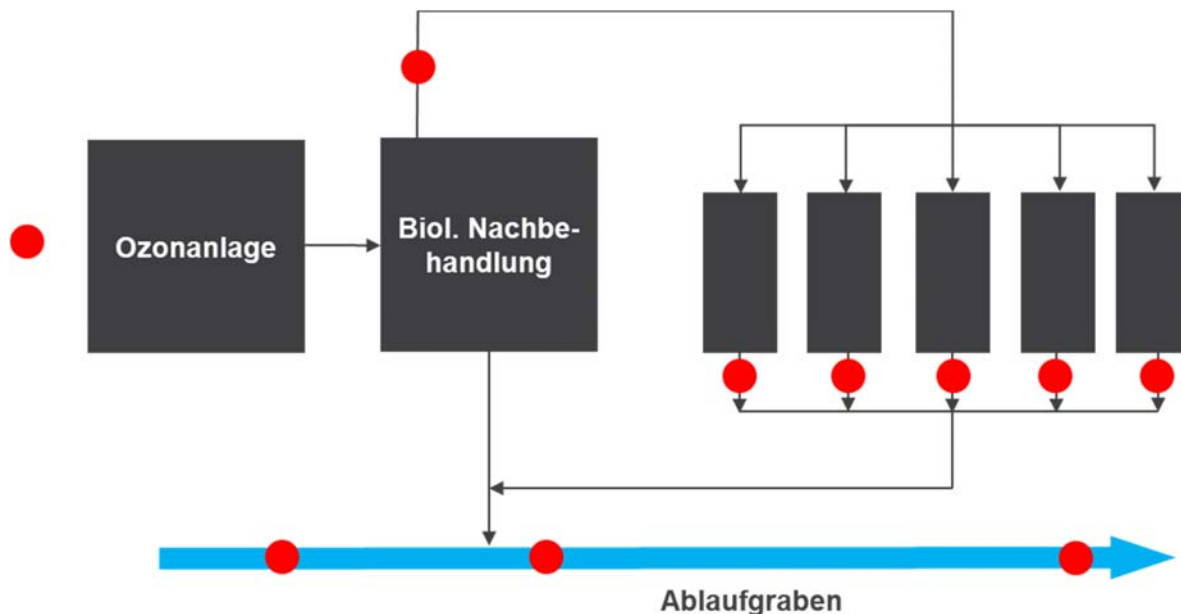


Abbildung 10: Gewählte Probenahmestellen.

Die Beprobung nach der Ozonung wurde im Abklingbecken der Straße 1 der Ozonung der Kläranlage Duisburg-Vierlinden durchgeführt. Dazu ist Wasser direkt aus dem Becken in einen Vorlagetank gepumpt worden, aus welchem dann die Probenahme und die Beschickung der Reaktoren erfolgte. Alle Probenahme wurden als Stichproben durchgeführt.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden mehrere Probenahmen verwirklicht. Eine Auflistung ist in Tabelle 10 gegeben.

**Tabelle 10: Übersicht über die durchgeführten Probenahmen.**

Probenahme Nr.	Datum	Analysenprogramm
1	01.04.2020	Basisparameter, Mikroschadstoffe
2	22.04.2020	Basisparameter, Mikroschadstoffe, wirkungsbezogene Analytik, AOC
3	29.04.2020	Basisparameter, Mikroschadstoffe
4	08.05.2020	Basisparameter, Mikroschadstoffe
5	13.05.2020	Basisparameter, Mikroschadstoffe, wirkungsbezogene Analytik, AOC
6	18.05.2020	Basisparameter, Mikroschadstoffe
7	20.05.2020	Basisparameter, Mikroschadstoffe
8	27.05.2020	Basisparameter, Mikroschadstoffe
9	03.06.2020	Basisparameter, Mikroschadstoffe
10	08.06.2020	Basisparameter, Mikroschadstoffe, wirkungsbezogene Analytik, AOC, Non-Target Screening
11	17.06.2020	Basisparameter, Mikroschadstoffe
12	24.06.2020	Basisparameter, Mikroschadstoffe
13	06.10.2020	Basisparameter, Mikroschadstoffe, wirkungsbezogene Analytik, AOC, Non-Target Screening
14	14.10.2020	Basisparameter, Mikroschadstoffe
15	20.10.2020	Basisparameter, Mikroschadstoffe, wirkungsbezogene Analytik, AOC
16	05.11.2020	Mikroschadstoffe, AOC

### 6.3 Auswertung der Betriebsdaten während der Probenahme

Für die Auswertung wurden die Daten des Zeitraumes April bis November 2020 betrachtet, in denen der Versuchsbetrieb mit den unterschiedlichen Probenahmen erfolgte. In der nachfolgenden Tabelle 11 sind die wesentlichen Daten am Tag und im Zeitraum der Probenahme zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 11: Betriebsdaten der Ozonung zum Zeitpunkt der Probenahme.

Datum	Zeit	DOC	Zulauf* Straße 1	Zulauf* Straße 2	Ablauf KA*	Zulauf 1 + 2	Abwasser nahezu vollständig über die Ozonung	Ozon Prozessgas Straße 1	Ozon Prozessgas Straße 2	Gasfluss Ozonerzeuger 1	Gasfluss Ozonerzeuger 2	Gasfluss Injektor 1	Gasfluss Injektor 2	Ozonmasse Linie 1	Ozonmasse Linie 2	Ozon Linie 1 berechnet	z_spez Linie 1 berechnet	Ozon Linie 2 berechnet	z_spez Linie 2 berechnet
		mg/L	m³/h	m³/h	m³/h	m³/h		g/Nm³	g/Nm³	Nm³/h	Nm³/h	Nm³/h	Nm³/h	g/h	g/h	mgO3/L	mgO3/mgDOC	mgO3/L	mgO3/mgDOC
01.04.2020	08:00-12:00	8,9	80	68	154	148	j	0	114,40	0,05	5,20	2,85	1,78	356,25	258,50	4,44	0,50	3,83	0,43
22.04.2020	08:00-12:00	11	84	84	165	169	j	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	-
29.04.2020	08:00-12:00	13	92	85	171	177	j	0	127,95	0,00	3,45	3,25	0,00	445,50	0,75	4,84	0,37	-	-
08.05.2020	08:00-12:00	10	92	91	181	183	j	0	144,60	0,00	3,55	3,28	0,00	475,50	1,00	5,18	0,52	-	-
13.05.2020	08:00-12:00		81	81	161	162	j	0	147,55	0,00	3,18	2,88	0,00	424,00	1,00	5,23		-	-
18.05.2020	08:00-12:00	11	85	85	168	169	j	0	147,65	0,00	3,28	3,00	0,00	443,00	1,00	5,24	0,48	-	-
20.05.2020	08:00-12:00	8,6	83	84	167	167	j	0	147,78	0,00	3,23	2,95	0,00	436,25	1,00	5,24	0,61	-	-
27.05.2020	08:00-12:00	9,3	86	86	170	172	j	0	145,73	0,00	3,30	3,03	0,00	444,00	1,00	5,19	0,56	-	-
03.06.2020	08:00-12:00		87	87	171	173	j	0	147,80	0,00	3,23	3,08	0,00	453,00	1,00	5,24		-	-
08.06.2020	08:00-12:00		81	77	157	158	j	0	139,20	0,00	3,18	2,88	0,00	399,50	0,75	4,93		-	-
17.06.2020	08:00-12:00	11	85	86	167	171	j	0	147,33	0,00	3,30	3,00	0,00	445,50	1,00	5,23	0,48	-	-
24.06.2020	08:00-12:00		93	91	181	184	j	0	139,23	0,00	3,55	3,30	0,00	474,25	0,75	5,09		-	-
06.10.2020	08:00-12:00	7,8	142	0	178	142	(i)	148	0,00	6,50	0,00	5,98	0,00	885,25	1,00	6,22	0,80	-	-
14.10.2020	08:00-12:00	8,8	131	0	150	131	j	87	0,00	5,85	0,00	3,83	0,00	546,75	0,50	4,19	0,48	-	-
20.10.2020	08:00-12:00	8,9	131	0	152	131	j	148	0,00	6,68	0,00	6,13	0,00	907,00	1,00	6,95	0,78	-	-
05.11.2020	08:00-12:00		146	0	163	146	j	148	0,00	6,45	0,00	5,90	0,00	875,75	1,00	6,02		-	-

\* Messungenauigkeiten bei rd. 10 %  
Anlage außer Betrieb

Die Regelung der Ozonung erfolgte zu Projektbeginn basierend auf vorangegangenen Betriebserfahrungen auf einer Ozonsolldosis von 5 mg/L. Eine Messung des DOC zu Beginn der Wiederinbetriebnahme der Ozonung im Februar 2020 von 4,5 mg/L ließ vermuten, dass mit dieser Einstellung das Eliminationsziel von 80% der Leitsubstanzen erreicht wird.

Die Ozonerzeugung erfolgte mit der maximalen Produktgaskonzentration von 148 g O<sub>3</sub>/Nm<sup>3</sup>. Die erforderlichen Ozonmassen konnte dabei vollständig mit einem Ozonerzeuger erzeugt werden. So war zu Beginn des Versuchsbetriebs der Ozonerzeuger der Straße 2 und im weiteren Verlauf der der Straße 1 in Betrieb.

Die Ozonerzeuger wurden vor dem Start der Untersuchungsreihen überprüft und verschlissene Anlagenkomponenten ausgetauscht. Trotz dieser Vorbereitung kam es im Untersuchungszeitraum teilweise zu Funktionsausfällen des Ozon-Injektor-Systems. Eine Störung im Anlagenbetrieb sorgte dafür, dass nach der ersten Probenahme am 1.4.2020 kein Ozon mehr in die Straße 2 eingebracht wurde. Dies hatte zur Folge, dass nur das Abwasser der Straße 1 mit Ozon behandelt, das Abwasser der Straße 2 jedoch unbehandelt über die Ozonanlage in den Vorfluter eingeleitet wurde.

Des Weiteren war das Frühjahr von einer sehr langen Trockenwetterperiode geprägt, was zu DOC-Konzentrationen zwischen 10 und 13 mg DOC/L geführt hat. Durch die voreingestellte Ozondosis von 5 mg/L reduzierte sich das Verhältnis von Ozon zu DOC in diesem Zeitraum von 0,3 bis 0,5 mgO<sub>3</sub>/mgDOC.

Bedingt durch diese Beeinträchtigungen der Untersuchungsreihen, musste der Untersuchungszeitraum für die Verifizierung der Analyseergebnisse verlängert werden.

Zu Beginn der 2. Versuchsreihe wurde eine Anpassung der Ozonsolldosis auf die höheren DOC-Konzentrationen vorgenommen sowie auch die Beschickung der Anlage geändert. Aus den Daten wird ersichtlich, dass mit der Probenahme ab dem 6.10.2020. nur noch die Straße 1 mit Abwasser beschickt wurde und sich bedingt durch die Anhebung der Ozonsolldosis von 5 auf 6 mg/L ein  $Z_{spez}$  von rd. 0,8 ergab. Ein Vergleich der Zulaufmessung zur Ozonanlage und der nachgeschalteten Abflussmessung zeigt, dass im Vorfluter so auch nahezu vollständig mit Ozon behandeltes Abwasser vorlag.

Die Erkenntnisse aus dem Betrieb der Mikroschadstoffeliminationsanlage während des Untersuchungsprogramms zeigen auch, dass diese Anlage weiterhin einer erhöhten Aufmerksamkeit des Anlagenbetriebes bedarf. Die Einbindung dieser Reinigungsstufe in den standardisierten Regelbetrieb der Kläranlage ist noch nicht abgeschlossen. Durch bereits geplante Anpassung der MSR-Technik sollen die Überwachungsmöglichkeiten und die Anlagenflexibilität für den Einsatz der beiden Behandlungsstraßen erhöht werden. Der störungsarme Betrieb soll dadurch langfristig ermöglicht werden.

## 6.4 Bildung des Biofilms








Die Aufwuchskörper wurden im März 2020 in die Reaktoren eingefüllt. Zu Beginn der Untersuchungen war kein Biofilm auf den Aufwuchskörpern zu erkennen. Nach 18 Tagen war ein deutliches Wachstum auf den BioCurlz erkennbar. Nach 2 Monaten Versuchsdauer war auf allen verwendeten Aufwuchskörpern eine Biofilmbildung sichtbar (Tabelle 12).

**Tabelle 12: Biofilmwachstum auf den einzelnen Aufwuchskörpern.**

Aufwuchskörper	Beginn der Versuche	Nach 18 Tagen	Nach 2 Monaten
Clartec® BioCurlz			
Mutag BioChip 30™			
ANOX K5 (Reaktor 4)			
ANOX K5 (Reaktor 5)			

Nach den ersten 2 Monaten Versuchsdauer war eine fotografische Darstellung der Gesamtreaktoren aufgrund des hohen Biofilmanteils in den Reaktoren nicht mehr möglich. Mit einer zusätzlichen Lichtquelle konnten jedoch Detailaufnahmen der Aufwuchskörper gemacht werden. Diese sind zusammenfassend in Tabelle 13 dargestellt.

**Tabelle 13: Detailansichten der Aufwuchskörper im weiteren Versuchsverlauf.**

Aufwuchskörper		
Cleartec® BioCurlz		
Mutag BioChip 30™		
ANOX K5 (Reaktor 4)		
ANOX K5 (Reaktor 5)		

Eine gravimetrische Bestimmung der Biomasse auf den einzelnen Aufwuchskörpern wurde ebenfalls durchgeführt. Diese Bestimmung fand gegen Ende der ersten Versuchsphase statt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 dargestellt. Die Masse des Biofilms wurde als  $\text{g}_{\text{Biofilm}}/\text{kg}_{\text{Füllkörper}}$  bestimmt. Danach wurde bei den Aufwuchskörpern der Reaktoren 2, 4 und 5 die Masse des Biofilms auch auf die spezifische Oberfläche bezogen.

**Tabelle 14: Masse an Biofilm auf den Aufwuchskörpern.**

Aufwuchskörper	Reaktor	Betrieb Reaktor	Masse Biofilm	
			g/kg	g/m <sup>2</sup> Oberfläche
Cleartec® BioCurlz	1	Belüftung Intervall	87	0,76
Mutag BioChip 30™	2	Belüftung Intervall	7,7	0,23
ANOX K5	4	Belüftung Intervall	9,1	1,3
ANOX K5	5	Belüftung kontinuierlich	20	3,0



Anhand der Ergebnisse ist deutlich erkennbar, dass die Ausbildung des Biofilms auf den BioCurlz am größten ist. Zudem ist erkennbar, dass die Bildung des Biofilms in dem kontinuierlich belüfteten Reaktor stärker ausgeprägt war, als bei dem nur stoßweise belüfteten Reaktor mit den gleichen Aufwuchskörpern.

Zur Verifizierung der Ergebnisse wurden Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen der bewachsenen Aufwuchskörper angefertigt. In den folgenden Abbildungen (11-14) ist jeweils oben links die Referenz der unbewachsenen Aufwuchskörper dargestellt. Die weiteren Grafiken zeigen Detailaufnahmen der bewachsenen Aufwuchskörper an verschiedenen Stellen und in verschiedener Auflösung. Ein Bewuchs war in allen Fällen erkennbar.

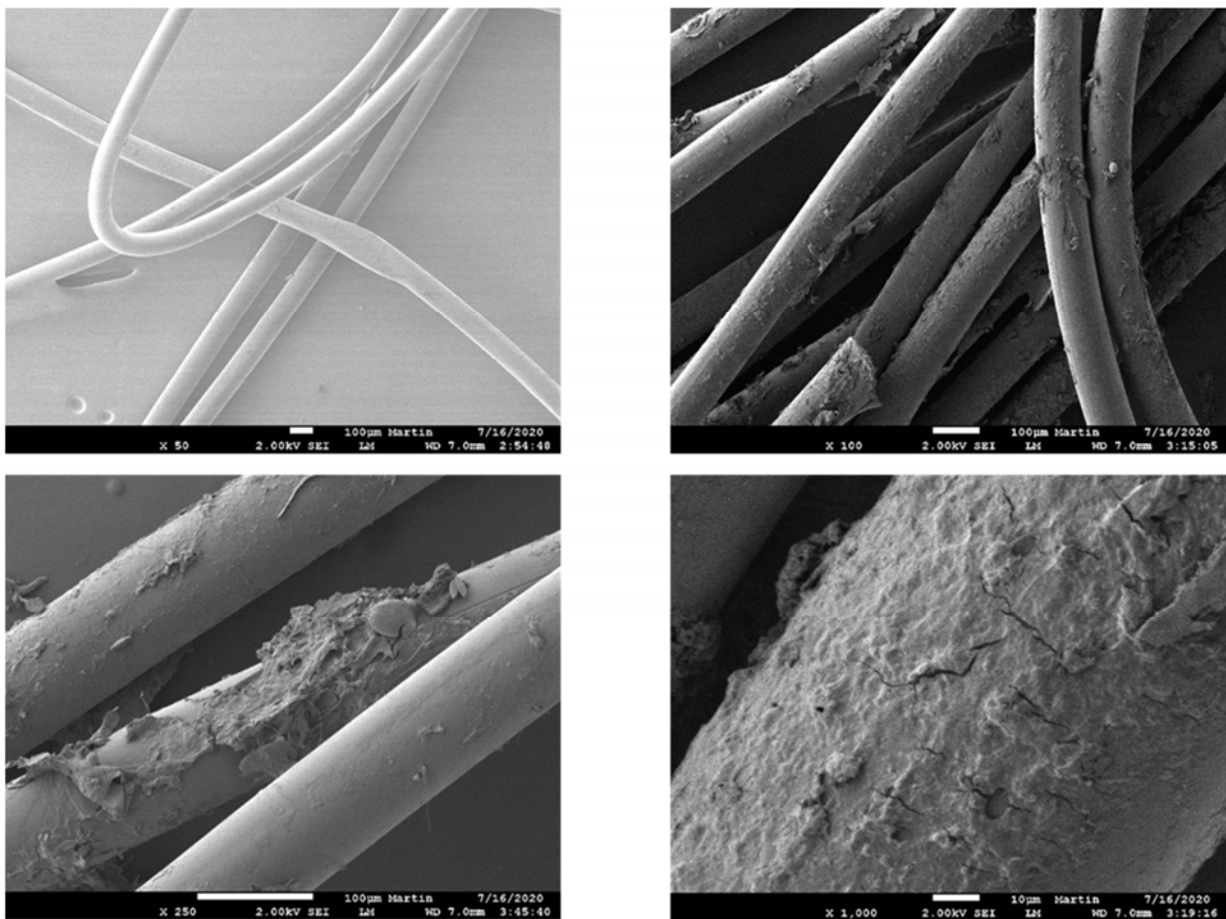


Abbildung 11: REM-Aufnahmen der BioCurlz (links oben Referenz des unbewachsenen Aufwuchskörpers).

Evaluierung der biologischen Nachbehandlung der Ozonung an der Kläranlage Duisburg-Vierlinden

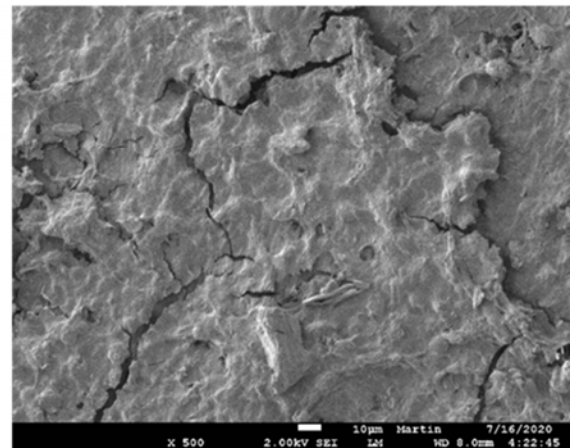
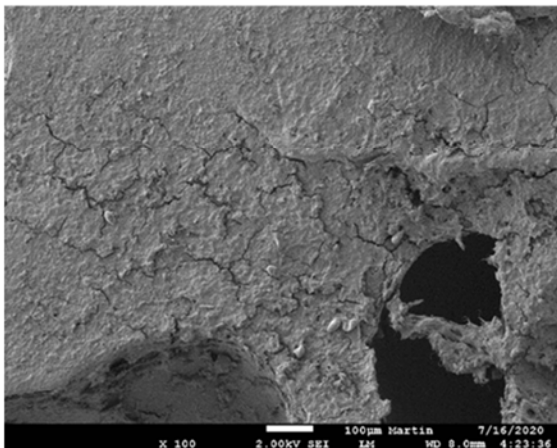
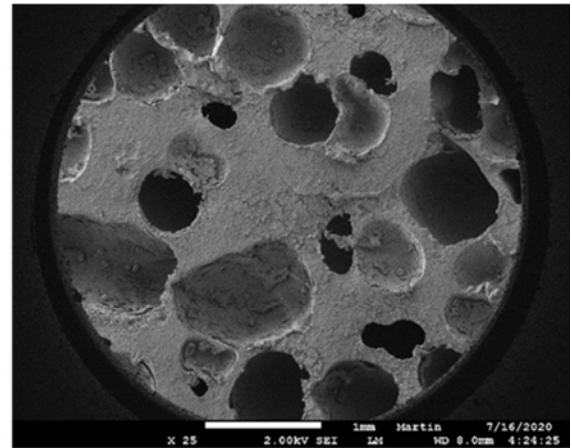
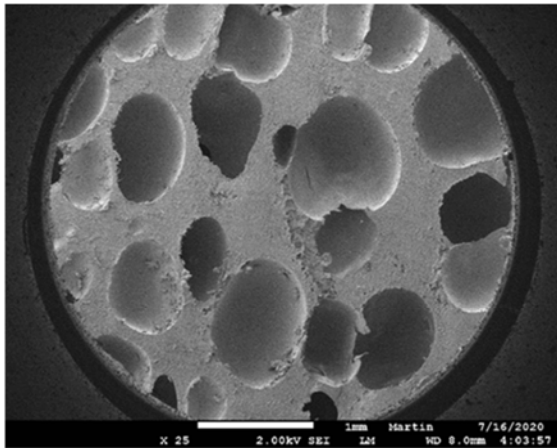


Abbildung 12: REM-Aufnahmen der Mutag BioChip 30™ (links oben Referenz des unbewachsenen Aufwuchskörpers).



Evaluierung der biologischen Nachbehandlung der Ozonung an der Kläranlage Duisburg-Vierlinden

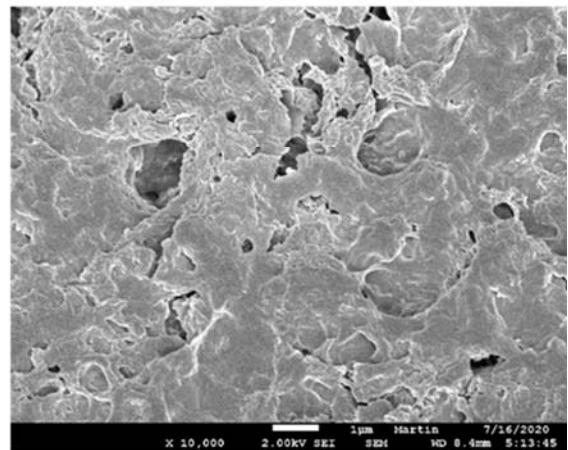
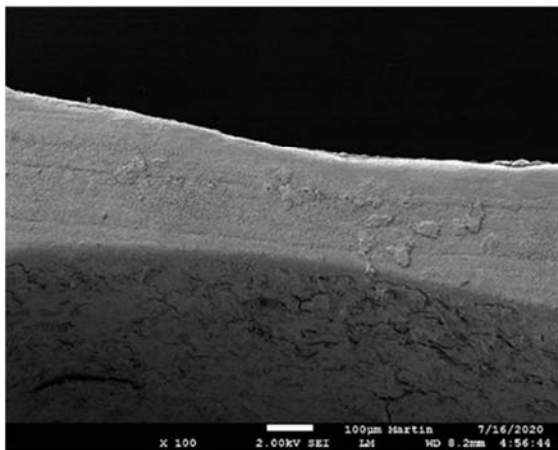
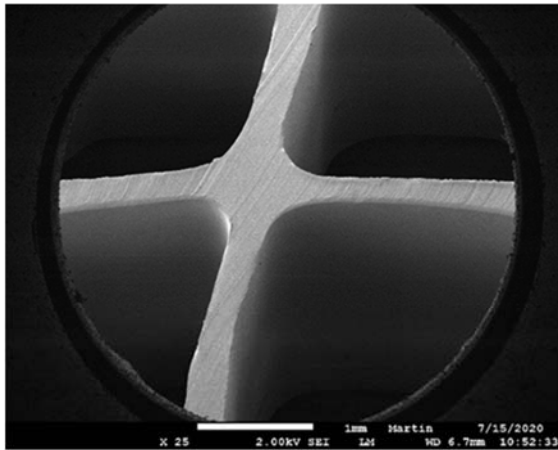


Abbildung 13: REM-Aufnahmen der ANOX K5 aus Reaktor 4 (links oben Referenz des unbewachsenen Aufwuchskörpers).

Evaluierung der biologischen Nachbehandlung der Ozonung an der Kläranlage Duisburg-Vierlinden

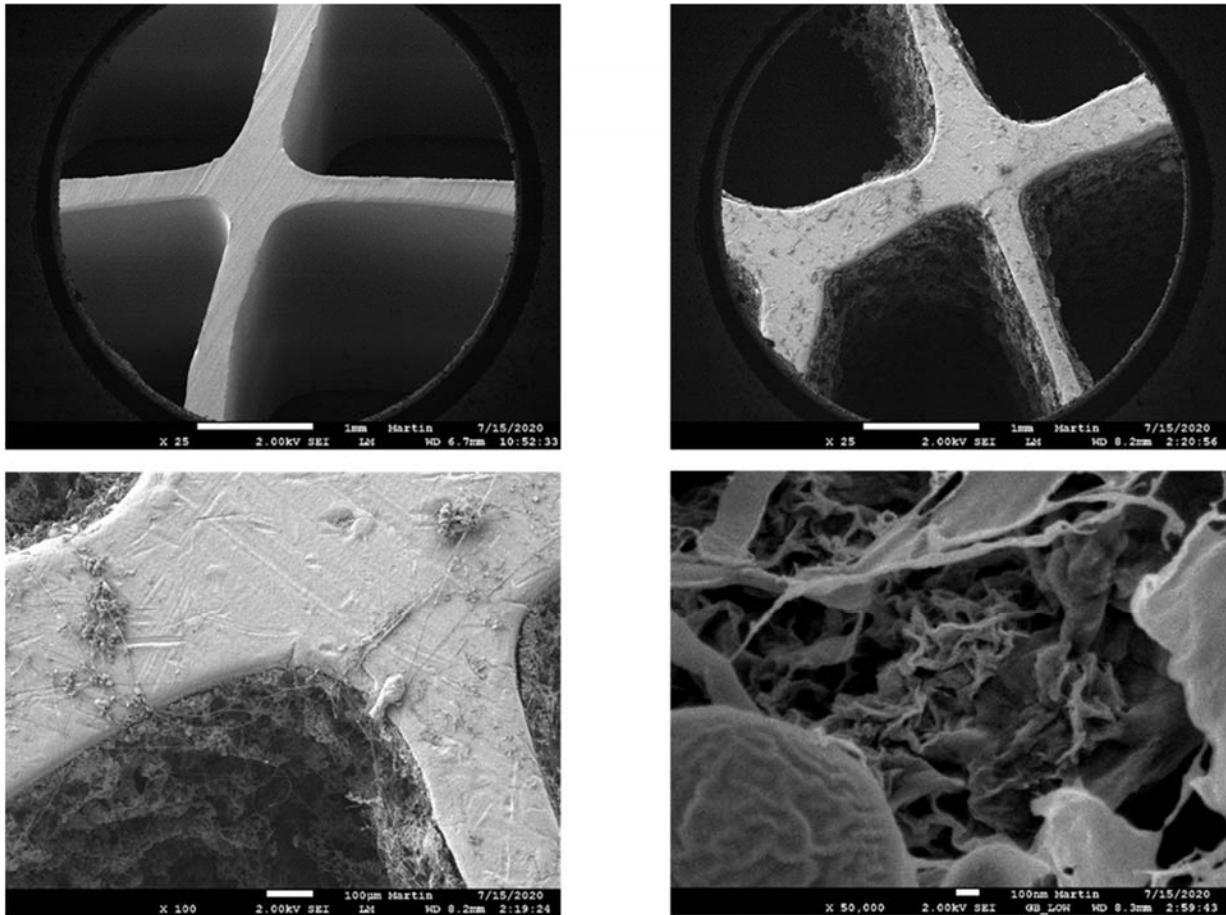


Abbildung 14: REM-Aufnahmen der ANOX K5 aus Reaktor 4 (links oben Referenz des unbewachsenen Aufwuchskörpers).

## 6.5 Instrumentelle Analytik

Mittels instrumenteller Analytik wurden verschiedene Parameter begleitend analysiert. Von den meisten dieser Parameter wird durch die biologische Nachbehandlung kein signifikanter Effekt erwartet. Lediglich durch die Betrachtung der Non-target Analytik sollten eventuell vorhandene Unterschiede zwischen den verschiedenen Aufwuchskörpern und dem Kontrollreaktor aufgezeigt werden.

### 6.5.1 Vor-Ort- und Basisparameter

Die Auswertung der Basisparameter hat ergeben, dass der DOC im Zeitraum der Probenahmen während der ersten Versuchsreihe bei durchschnittlich 10,3 mg/L lag. Während der zweiten Versuchsreihe lag der DOC im Mittel bei 8,5 mg/L. Dies ist deutlich höher als in den Untersuchungen in den Jahren 2014/2015 (DOC 7 mg/L). Durch die biologische Nachbehandlung konnte der DOC nicht weiter reduziert werden, was auch nicht zu erwarten war. Signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Reaktoren waren nicht zu beobachten. Für die Ergebnisse des TOC, des CSB oder des BSB<sub>5</sub> konnte ebenfalls keine signifikante Reduzierung durch die Reaktoren beobachtet werden.

Durch die Ozonung konnte eine Bromatbildung beobachtet werden. Die höchste gemessene Konzentration lag bei 4,2 µg/L. Diese Untersuchungsergebnisse decken sich mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen. Wie in den vergangenen Untersuchungen lag die Konzentration von Bromat deutlich unterhalb des Trinkwassergrenzwertes von 10 µg/L. Da Bromat nicht durch eine biologische Nachbehandlung abgebaut werden kann, konnte zwischen den einzelnen Reaktoren auch kein signifikanter Unterschied beobachtet werden.

Durch die Ozonung kommt es zu einem signifikanten Anstieg des Sauerstoffgehaltes in dem Abwasser. Durch die biologische Nachbehandlung und auch im Verlauf der ersten ca. 300 m des Ablaufgrabens kommt es zu einer leichten Abnahme dieser Konzentrationen (siehe Abbildung 15).

Evaluierung der biologischen Nachbehandlung der Ozonung an der Kläranlage Duisburg-Vierlinden

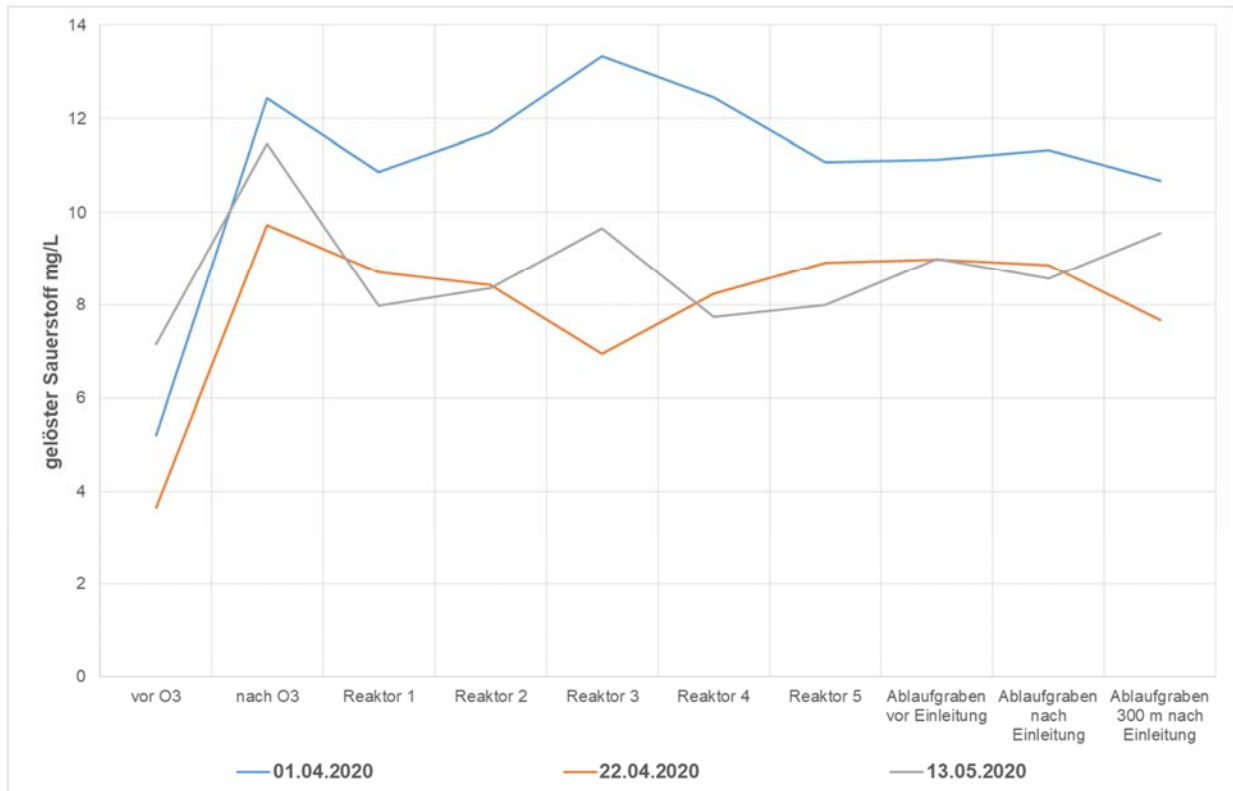


Abbildung 15: Sauerstoffkonzentration des Abwassers an den Probenahmestellen.

### 6.5.2 Mikroschadstoffe

Durch die Zugabe von Ozon zu dem gereinigten Abwasser können Mikroschadstoffe abgebaut werden. Die Konzentrationen, welche durch diese Zugabe erreicht wurden, wurden durch die biologische Nachbehandlung nicht beeinflusst. Zwischen den einzelnen Reaktoren waren, wie auch erwartet, keinerlei signifikante Unterschiede festzustellen.

Die Analyse der Mikroschadstoffe zeigte bei ausreichender Dosierung gute Eliminationsleistungen der untersuchten 6 Leitparameter. Die Eliminationen dieser Mikroschadstoffe ist mit der mittleren Elimination und dem markierten Zielwert von 80% mittlere Eliminationsleistung für alle Probenahmetage in Abbildung 16 dargestellt. Die Probenahmen auf ein größeres Analysenspektrum sind mit einem Sternchen markiert.

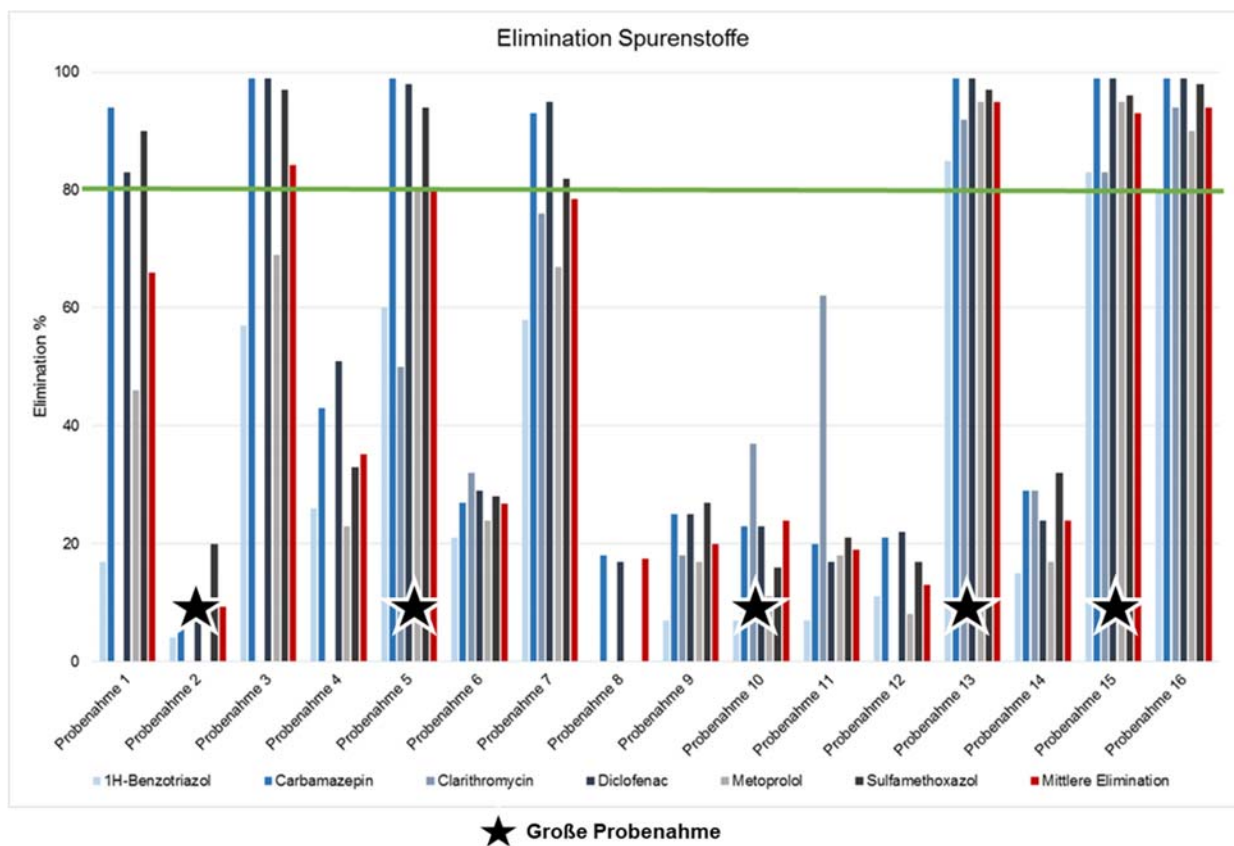


Abbildung 16: Eliminationsleistungen der 6 Mikroschadstoffe zur Bewertung der Ozonung.

Erkennbar ist, dass an einigen Tagen zum Zeitpunkt der Probenahmen nicht ausreichend Ozon in das Wasser eingetragen wurde, um die gewünschte Elimination von 80% im Mittel zu erreichen. Auch lagen aufgrund der sehr langen Trockenperiode die DOC-Werte des Kläranlagenablaufs bis Probenahme 12 im Mittel bei 10,3 mg/L. Die eingetragenen Ozondosen lagen zwischen  $Z_{\text{spez}} 0,37 - 0,61 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$ .

### 6.5.3 Non-Target Screening

Mit Hilfe eines Non-Target Screening (NTS) werden hochauflösende Chromatogramme nach sogenannten Features 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.

Aus diesem Grund wurde für eine umfassendere Bewertung der verschiedenen biologischen Nachbehandlungen ein Non-Target Screening durchgeführt. In den Abbildung 17 und 18 sind die analytischen Ergebnisse der gemessenen Features für jeden Reaktor aus zwei unterschiedlichen Probenahmetagen dargestellt. Zu sehen sind, die Bildung neuer Features (rot, new), die Entfernung vorhandener Features (grün, removed), die Abnahme der Intensität eines Features (hellgrün, lower), dementsprechende eine Erhöhung der Intensität eines Features (orange, higher) und gleichbleibende Intensitäten der Features (blau, constant).

In Abbildung 17 sind die Ergebnisse eines Probenahmetages mit geringem Ozoneintrag dargestellt (08.06.2020, abgeschätztes  $Z_{\text{spez}} \approx 0,4 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$ ). Im Vergleich dazu sind in Abbildung 18 die Ergebnisse dargestellt, die an einem Probenahmetag mit hohem Ozoneintrag genommen wurden (06.10.2020,  $Z_{\text{spez}} = 0,8 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$ ). Die Balken stellen jeweils den Vergleich von zwei Probenahmestellen miteinander dar. Beispielsweise werden in Abbildung 17 im ersten Balken (links) die Analyseergebnisse der Probenahmestellen „vor Ozon“ mit „nach Ozon“ miteinander verglichen. Anhand des Balkens ist gut zu erkennen, dass während der Ozonung keine neuen Substanzen gebildet wurden, jedoch auch keine abgebaut wurden. Die nachfolgenden Balken mit der Bezeichnung „Reaktor 1-5“ vergleichen die Analyseergebnisse der Probenahmestellen nach Ozon und nach dem jeweiligen bezeichneten Reaktor. Die Ergebnisse für die Reaktoren zeigen für keine signifikanten Unterschiede auf. Der letzte Balken (rechts) in Abbildung 17 stellt den Vergleich der beiden Probenahmestellen „Ablaufgraben nach Einleitung“ und „Ablaufgraben 300 m nach Einleitung“ dar. Anhand der Ergebnisse konnte festgestellt werden, dass im Ablaufgraben die Konzentrationen der vorliegenden Substanzen abnehmen jedoch nicht eliminiert werden.

Evaluierung der biologischen Nachbehandlung der Ozonung an der Kläranlage Duisburg-Vierlinden

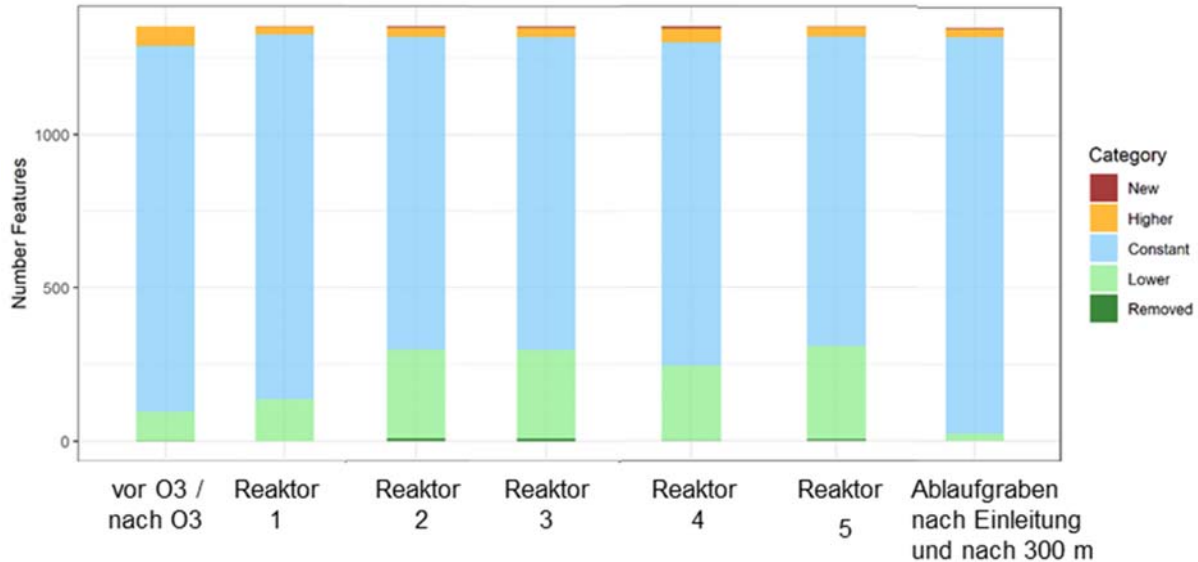


Abbildung 17: Ergebnisse des NTS bei geringem Ozoneintrag ( $z_{spez} \approx 0,4 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ ).

In Abbildung 18 wurden die gleichen Probenahmestellen miteinander verglichen wie in Abbildung 17, jedoch wird hier ein anderer Probenahmetag betrachtet. Die Analyseergebnisse aus Abbildung 18 zeigen nach der Ozonung (Balken vor  $\text{O}_3$ /nach  $\text{O}_3$ ) einen deutlichen Abbau von vorhanden Substanzen. Jedoch ist auch deutlich zu erkennen, dass neue Substanzen gebildet werden. Die Reaktoren zeigen auch hier keine signifikanten Unterschiede auf. Ähnlich sehen die Ergebnisse im Balken „Ablaufgraben nach Einleitung“ und „Ablaufgraben 300 m nach Einleitung“ aus.



Evaluierung der biologischen Nachbehandlung der Ozonung an der Kläranlage Duisburg-Vierlinden

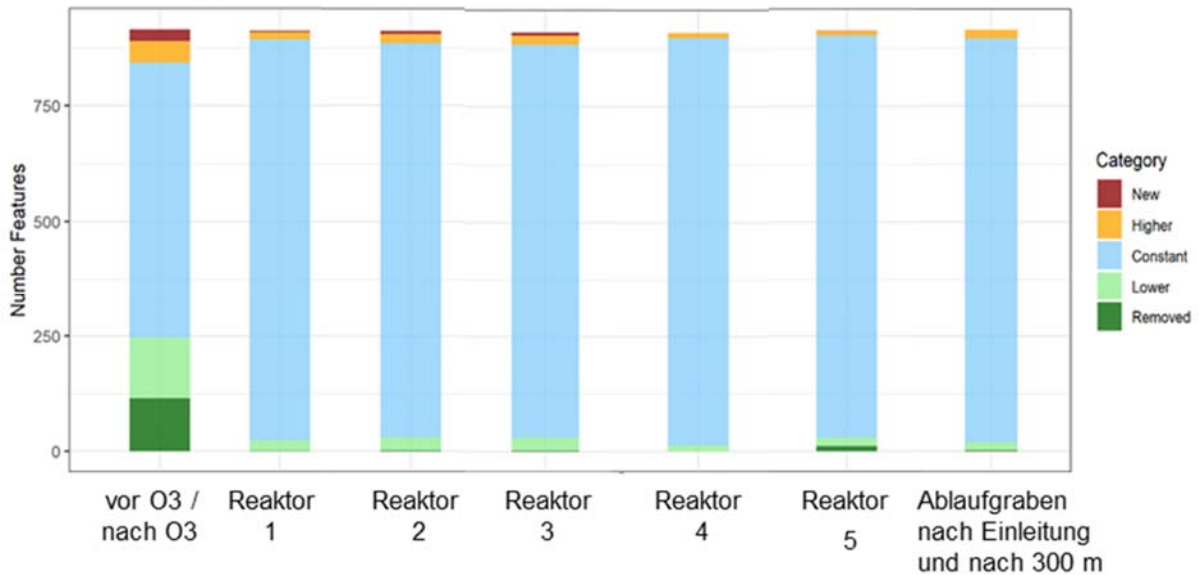


Abbildung 18: Ergebnisse des NTS bei hohem Ozoneintrag ( $z_{spez} = 0,8 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ ).

Bei Betrachtung der Ergebnisse, der beiden Probenahmetage ist deutlich zu erkennen, dass bei der niedrigen Ozondosierung keine neuen Transformationsprodukte entstehen, jedoch wie bereits erwähnt nur eine geringe Mikroschadstoffelimination erreicht werden kann. Unter den verschiedenen Reaktoren waren, abhängig vom Probenahmetag, nur sehr geringe Unterschiede zu erkennen. Ausgehend von diesen Analyseergebnissen konnte auch durch das Non-Target Screening kein signifikanter Unterschied zwischen den verschiedenen Aufwuchskörpern und dem Kontrollreaktor (leerer Reaktor) festgestellt werden.

## 6.6 Ergebnisse der biologischen Parameter

Neben der instrumentellen Analytik wurden auch wirkungsbezogene Analysen und die Analyse des AOC durchgeführt. Durch diese Untersuchungen sollte die biologische Nachbehandlung bewertet werden.

### 6.6.1 Hormonelle Effekte

Zur Beurteilung der Ozonung auf die hormonellen Effekte wurden in diesem Projekt sowohl agonistische als auch antagonistische Wirkungen betrachtet und mit den Ergebnissen aus früheren Forschungsprojekten an der Kläranlage Duisburg-Vierlinden verglichen. Aus der Literatur ist bekannt, dass östrogene und androgene Effekte durch eine Ozonung abgebaut werden können. Über antagonistische (antiöstrogene und antiandrogene) Effekte ist nach dem heutigen Stand der Forschung noch nicht viel bekannt. Die vorhandenen Informationen sind noch nicht ausreichend, um das Zusammenspiel zwischen agonistischen und antagonistischen Effekten abschließend zu bewerten. Tuerk et al. konnten am Beispiel eines Abwassers eines Krankenhauses zeigen, dass agonistische Effekte durch die Behandlung mittels Membranbiorreaktor (MBR) mit anschließender Ozonung gut abgebaut werden konnten. Die antagonistische Wirkung konnte zwar im MBR deutlich reduziert werden, im den darauffolgenden Behandlungsschritten allerdings nicht weiter abgebaut werden (Tuerk 2015).

Insgesamt konnte in allen Proben nur eine niedrige östrogene Aktivität beobachtet werden. Alle Ergebnisse lagen deutlich unterhalb des trigger-values von  $0,4 \text{ ng}_{\text{EEQ}}/\text{L}$ , welches eine gute Gewässerqualität hinsichtlich der östrogenen Aktivität darstellt (Kienle 2015). Durch die Ozonung konnten die Effekte noch weiter reduziert werden. Die Effekte der antiöstrogenen Aktivität konnten durch die Ozonung allerdings nicht verringert werden. Ein ähnliches Bild zeigen auch die androgenen Effekte in den Wasserproben. Zwar liegen die Werte der androgenen Aktivität deutlich über den Werten der östrogenen Aktivität, der Schwellenwert liegt allerdings auch bei  $11 \text{ ng}_{\text{DHTEQ}}/\text{L}$  (Brand 2013). Dieser Wert ist allerdings lediglich ein Schwellenwert zur Beurteilung des Risikos für die menschliche Gesundheit. Für Oberflächengewässer ist derzeit noch kein wissenschaftlich abgeleiteter Schwellenwert verfügbar. Auch die antiandrogenen Effekte wurden durch die Ozonung und die weitere Behandlung nicht abgebaut. Die Ergebnisse einer Beispieluntersuchung (06.10.2020) sind in Abbildung 19 dargestellt.

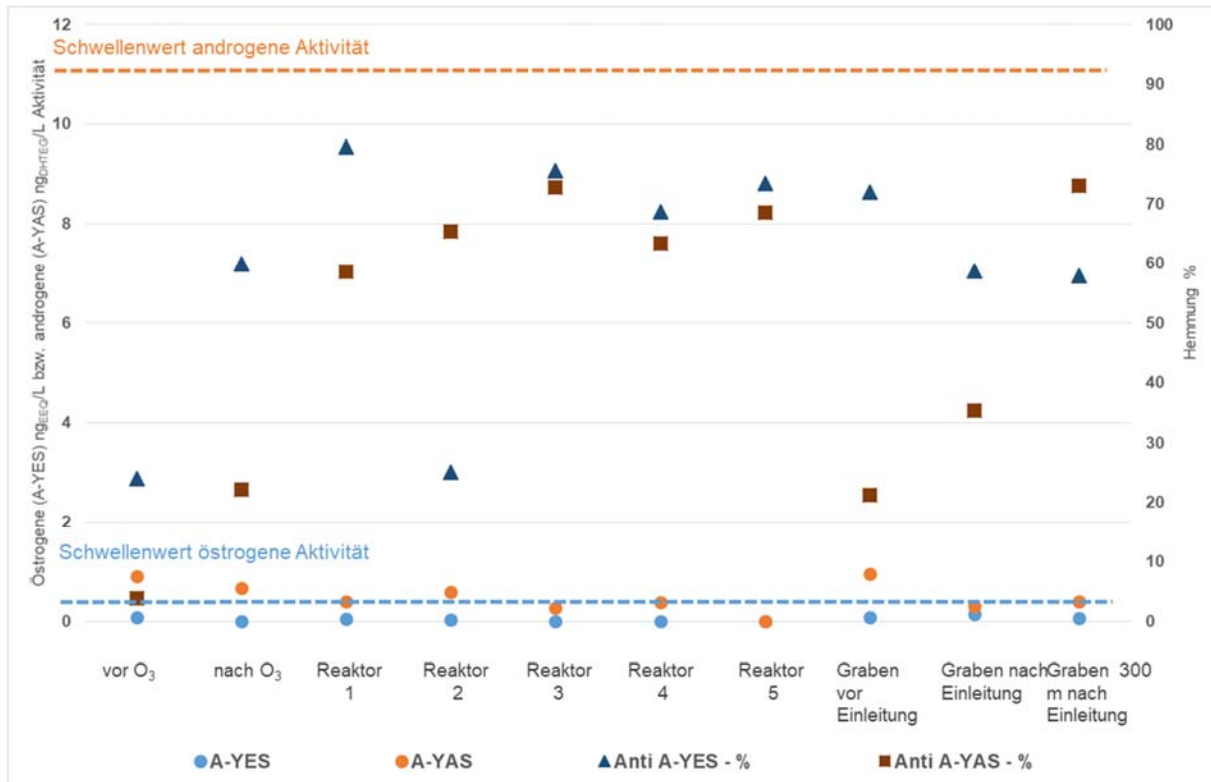


Abbildung 19: Östrogene (A-YES), androgene (A-YAS) und hemmende Aktivität der Wasserproben.

Für alle Probenahmen konnte für die östrogene Aktivität nach der Ozonung kein eindeutiger Trend beobachtet werden. Die Reaktoren veränderten somit die östrogene Aktivität der Wasserproben nicht. Die antiöstrogene Wirkung allerdings stieg durch die Ozonung leicht an. Dies kann möglicherweise an gebildeten Transformationsprodukten liegen. Diese Transformationsprodukte scheinen durch die weitere Behandlung in den Reaktoren oder durch den Ablaufgraben nicht weiter abgebaut zu werden. Signifikante Trends sind allerdings im Rahmen der Untersuchungen nicht erkennbar.

Bei der androgenen Aktivität konnte in allen Probenahmeserien eine Reduzierung der Aktivität durch die Ozonung beobachtet werden. Alle anderen Proben zeigten keinerlei eindeutige Trends bezüglich der Verringerung oder der Steigerung der androgenen Effekte auf. Auch bei den antiandrogenen Effekten konnte eine Erhöhung dieser Effekte durch die Ozonung beobachtet werden. Aber ähnlich wie bei den antiöstrogenen Effekten wurden diese Effekte im weiteren Verlauf weder größer, noch abgebaut.

Jobling et al. (2009) zeigte, dass antiandrogene Aktivität in fast allen untersuchten Flüssen in Großbritannien vorkommen und dass die Feminisierung der Fische nicht nur durch Östrogene, sondern durch eine Kombination von Östrogenen und Antiandrogenen oder nur durch Antiandrogene hervorgerufen werden.

In der Literatur wird teilweise für Krankenhausabwasser der Effekt beschrieben, dass die antiöstrogene Aktivität durch eine Ozonung des Wassers und teilweise sogar durch eine biologische Nachbehandlung mittels Sandfang zunimmt. Dieser Effekt wird jedoch wahrscheinlich dadurch bewirkt, dass die Maskierung der Östrogene durch eine selektive Elimination von Antiöstrogenen aufgehoben wird (Tuerk 2015). Im Rahmen der Untersuchungen der Ozonung von Krankenhausabwasser konnte auch bereits gezeigt werden, dass agonistische Effekte mit Ozondosen um  $z_{\text{spez}} = 0,2 - 0,7 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$  gut entfernbar sind, antagonistische Effekte allerdings auch mit höheren Ozondosen ( $z_{\text{spez}} = 0,7 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$ ) nicht eliminierbar sind (Tuerk 2014). Dies konnte ebenfalls im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen festgestellt werden.

Mit diesem Hintergrund wird eine Betrachtung und weitere Erforschung des Zusammenspiels zwischen agonistischer und antagonistischer Wirkung als weiterer zentraler Punkt für zukünftige Forschungsvorhaben herausgestellt.

### 6.6.2 AOC

Der AOC stellt ein neuartiges Bewertungstool für ozoniertes Abwasser dar. Er beschreibt den Anteil des DOC, welcher direkt bioverfügbar ist. Da durch eine Ozonung theoretisch polarere und besser bioverfügbare Transformationsprodukte gebildet werden, ist zu erwarten, dass der AOC nach der Ozonung ansteigt. Nach einer biologischen Behandlung sollte der AOC wieder reduziert werden.

Im Verlauf der ersten Versuchsphase konnten mehrere AOC-Serien untersucht werden. Die Bewertung des Gewässers war allerdings schwierig, da im Ablaufgraben nicht ozoniertes Wasser vorlag. Dies war der Tatsache geschuldet, dass durch eine Störung in dem Anlagenbetrieb der Ozonung kein Ozon mehr in Straße 2 der Ozonung eingetragen wurde. Eine Bewertung der Reaktoren war in diesem Zeitraum allerdings möglich. In Abbildung 20 sind die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe dargestellt. Erkennbar ist ein Anstieg des AOC durch die Ozonung. Dieser Effekt ist auch bereits in der Literatur beschrieben (Itzel 2018). Sowohl durch die Aufwuchskörper (Reaktoren 1, 2, 4 und 5) als auch den Referenzreaktor (Reaktor 3, leerer Reaktor) konnte der AOC nicht gesenkt werden. Signifikante Unterschiede zwischen den Reaktoren sind allerdings nicht zu erkennen. Im Gewässer stellt sich der erwartete Trend, eines weiteren Abbaus des AOC deutlich dar. Nach 300 m Fließstrecke im Ablaufgraben hat der AOC wieder den Wert von vor der Ozonung erreicht.

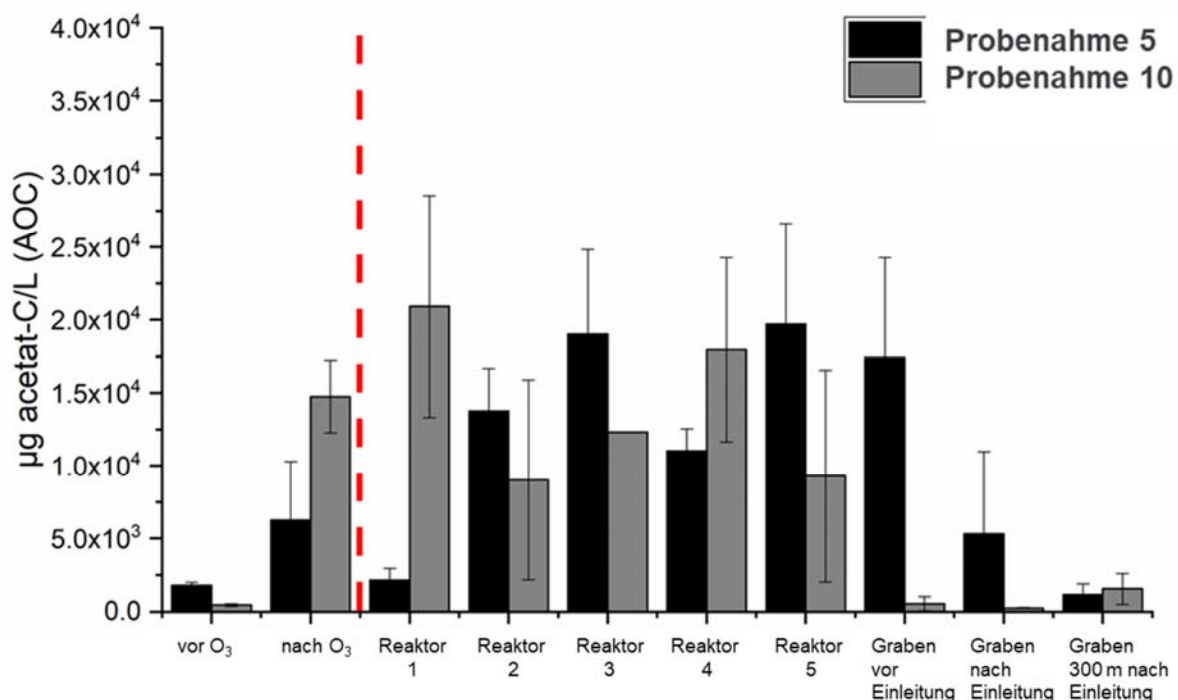


Abbildung 20: Ergebnisse des AOC der Probenahmen 5 und 10 der ersten Versuchsreihe.

Um die Auswirkungen auf das Gewässer noch einmal genauer zu betrachten, ist eine weitere Probenahme durchgeführt worden, bei welcher ausschließlich der AOC und die Mikroschadstoffe betrachtet wurde. Zudem wurde darauf geachtet, dass möglichst wenig nicht ozoniertes Wasser im Ablaufgraben vorhanden war, also die Proben bei Trockenwetter entnommen wurden. Die Ergebnisse zeigen ebenfalls den Trend auf, dass der AOC im Gewässer weiter gesenkt werden kann (Abbildung 21).

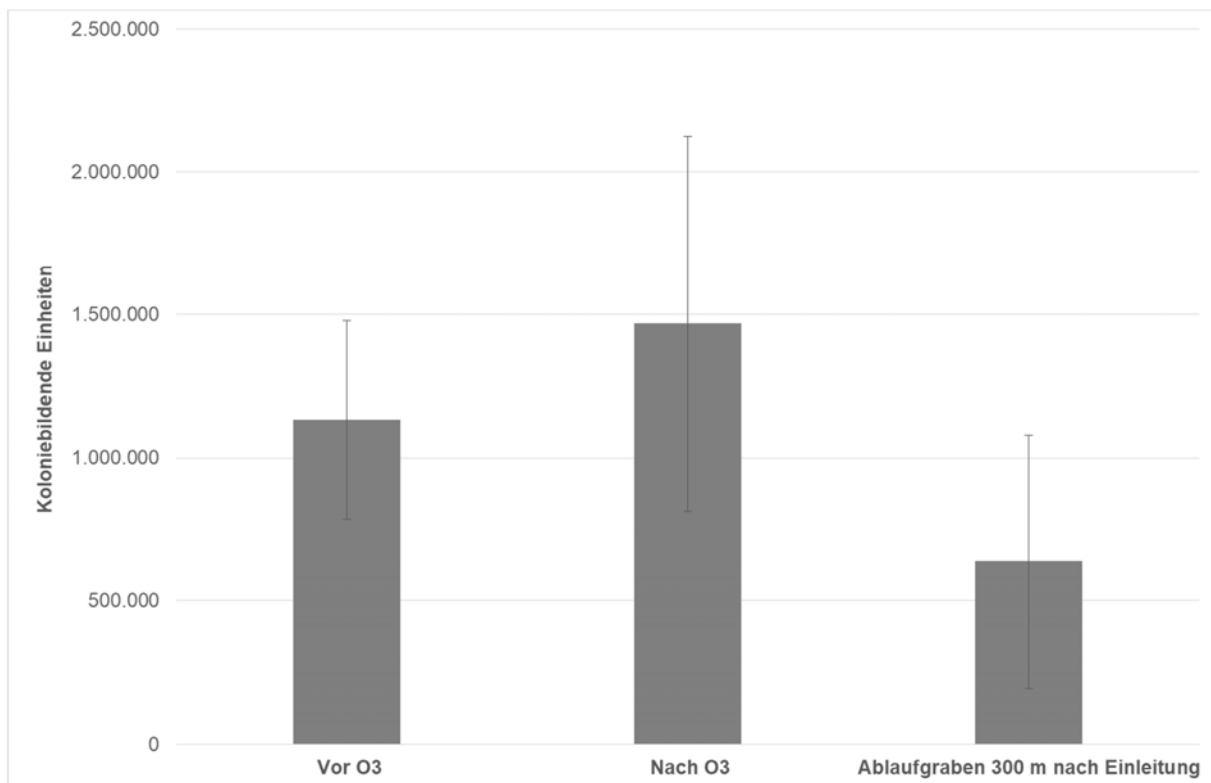


Abbildung 21: Ergebnisse des AOC der Probenahme 16 bei wenig an der Ozonanlage vorbeigeführtem Abwasser im Ablaufgraben.



## **6.7 Zusammenfassung der Ergebnisse und Vergleich mit Ergebnissen aus vorherigen Untersuchungen**

Zusammenfassend konnten keine signifikanten Auswirkungen der einzelnen Reaktoren auf die Basisparameter DOC, TOC, CSB und BSB<sub>5</sub> beobachtet werden. Die organische Grundbelastung wurde wie erwartet nicht weiter reduziert. Diese Beobachtungen decken sich auch mit anderen Untersuchungsergebnissen aus anderen Forschungsvorhaben (Gruenebaum 2014, Itzel 2018). Da die Ozonung den organischen Gehalt des Abwassers nicht vollständig mineralisiert, ist eine Umwandlung von Verbindungen wahrscheinlicher. Dies wurde durch den nahezu konstanten DOC über die oxidative Behandlung zeigt und die weitere Behandlung deutlich.

Durch die Ozonung stieg der Anteil des gelösten Sauerstoffs in den einzelnen Proben an. Durch die Fließstrecke im Ablaufgraben wurde der gelöste Sauerstoff in den Proben nicht signifikant verändert. Auch durch die biologische Nachbehandlung in den einzelnen Reaktoren, sowohl mit als auch ohne zusätzliche Belüftung, wurde die Konzentration des Sauerstoffes auch nicht vollständig gezehrt.

Die Elimination der Mikroschadstoffe konnte wie auch schon in den anderen Forschungsvorhaben (Gruenebaum 2014, Tuerk 2015) bei einem ausreichenden Ozoneintrag in das Abwasser auf der Kläranlage Duisburg-Vierlinden deutlich gezeigt werden. Die mittlere Eliminationsleistung der durch das Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW vorgeschlagenen Indikatorparameter liegt bei Betrachtung der erweiterten Abwasserbehandlung schon bei > 80%. Die Bildung von Bromat konnte nur in geringem Ausmaß (< Trinkwassergrenzwert von 10 µg/L) beobachtet werden. Auch konnte in früheren Untersuchungen keine Bildung von Nitrosaminen durch die Ozonung nachgewiesen werden. Durch die biologische Nachbehandlung konnten die Abbauleistung nicht vergrößert werden. Dies ist aber auch aus der Literatur bekannt und war auch nicht zu erwarten. Lediglich potentiell biologisch gut abbaubare Arzneimittelwirkstoffe könnten überhaupt in der biologischen Nachbehandlung abgebaut werden. Da dies jedoch schon in der biologischen Stufe der Kläranlage geschieht, ist an dieser Stelle durch die biologische Nachbehandlung kein großer Effekt zu erwarten.

Das NTS zeigte bei einem Ozoneintrag von  $z_{\text{spez}} = 0,8 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$  deutlich die Elimination und/oder die Bildung von Stoffen durch die Ozonung. In den einzelnen Reaktoren konnten jedoch keine signifikanten Unterschiede in der weiteren Reduktion oder Bildung von weiteren Substanzen beobachtet werden.

Zusammenfassend konnte die agonistische Aktivität des gereinigten Abwassers durch die Ozonung deutlich gesenkt werden. Die Schwellenwerte von 0,4 ngEEQ/L für die östrogene Aktivität und von 11 ngDHTEQ/L für die androgene Aktivität wurden deutlich unterschritten. Für die antagonistischen Effekte konnte durch die Ozonung eine deutliche Erhöhung beobachtet werden. In den Reaktoren und in dem Ablaufgraben konnten jedoch weder die agonistischen noch die antagonistischen Effekte weiter reduziert werden. Signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Reaktoren konnten nicht beobachtet werden.

Die Korrelation von AOC und Ozondosis wurde bereits bei der Ozonierung von Trinkwasser beobachtet (van der Kooij 1989; Escobar 2001). Der AOC in dieser Studie wurde nach van der

Kooij et al. (1982) durchgeführt und ist ursprünglich für Trinkwasserversorgungssysteme mit geringem Bakterien- und Nährstoffgehalt und nicht für Abwasser optimiert. Während der Experimente im Labor konnten einige Proben aufgrund eines zu hohen bakteriellen Hintergrundes nicht gemessen werden, was zu falschen Werten führte. Generell konnte im Rahmen dieses Forschungsvorhabens gezeigt werden, dass der AOC durch die Ozonung ansteigt. Eine Reduzierung durch die verschiedenen Reaktoren konnte allerdings nicht gezeigt werden. Dabei konnten zwischen den einzelnen Reaktoren mit Aufwuchskörpern und dem Referenzreaktor ohne Füllung keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Im Ablaufgraben konnte die Tendenz zur Selbstreinigung eines Gewässers beobachtet werden. Ein sinkender AOC durch eine biologische Nachbehandlung konnte bereits von Itzel et al. (2020) am Beispiel der Kläranlage Warburg gezeigt werden.

Im Rahmen des Forschungsprojektes „Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon“ wurde die Ozonung der Kläranlage Duisburg-Vierlinden zweistraßig betrieben. In einer Straße wurde ein Pumpe-Injektor-System zum Ozoneintrag verwendet, in der anderen Straße erfolgte der Eintrag des Ozons über Diffusoren. Darüber hinaus wurde die Straße mit den Diffusoren ohne eine biologische Nachbehandlung betrieben. Für die meisten untersuchten Parameter konnte kein signifikanter Unterschied zwischen dem Ablauf der Ozonung und dem Ablauf der biologischen Nachbehandlung festgestellt werden. Lediglich bei den Untersuchungen zur allgemeinen Toxizität mittels Grünalge und Glanzwurm konnte eine leichte Reduktion der Effekte durch die biologische Nachbehandlung nachgewiesen werden (Schmidt 2014).

## 7 Bewertungskonzept

### 7.1 Vorgehensweise zur Verfahrensbewertung

Um eine fundierte Empfehlung geben zu können, welche der in diesem Vorhaben untersuchten Möglichkeiten (nachfolgend als Varianten bezeichnet) zur biologische Nachbehandlung des ozonierten Abwassers für den Standort Duisburg-Vierlinden derzeit geeignet scheint, bedarf es einer festgelegten Vorgehensweise zur Bewertung. Dabei werden die monetären sowie betrieblichen und baulichen Aspekte betrachtet und gegenübergestellt.

Um die Varianten Wirbelbett und Festbett hinsichtlich der notwendigen Investitionen vergleichen zu können, wurden diese als investiver Anteil der Jahreskosten berechnet. Zusätzlich wurden die laufenden Kosten abgeschätzt und zusammen mit dem investiven Anteil der Jahreskosten als Jahreskosten aufgeführt (siehe Kapitel 4.2). Für die Variante Abklingbecken fallen diese nicht an. Für den hier vorliegenden Fall geht der Kostenaspekt mit 35 % in die Gesamtbewertung ein.

Zur Bewertung nicht monetärer Aspekte werden folgende Faktoren in die Bewertung mit einbezogen:

- Elimination toxikologisch relevanter Nebenprodukte
- Betriebs- und Wartungsaufwand
- AOC
- Betriebserfahrungen Produkt im Anwendungsfall

Diese Auswahl sowie die Wichtung der einzelnen Aspekte wurden gemeinsam mit dem Auftraggeber festgelegt.

Von zentraler Bedeutung für die etwaige Erfordernis einer biologischen Nachbehandlung ist die Elimination von toxikologischen Nebenprodukten, die bei der Ozonung entstehen können. Durch eine hohe Wichtung mit 30 % wird diesem Aspekt Rechnung getragen. Der AOC ist im Zusammenhang mit dem Nachweis von biologisch abbaubaren Stoffen im Ablauf von Ozonanlagen nachgeschalteten biologischen Stufen ein neuer Parameter. Die Anwendung dieses Parameters im Abwasserbereich ist noch mit vielen Unsicherheiten verbunden. Die Wichtung dieses neuartigen Parameters wird aus diesem Grund hier mit 10 % niedriger angesetzt. Dennoch kann er Tendenzen aufzeigen und zeigt zusammen mit dem Kriterium „Elimination toxikologisch relevanter Nebenprodukte“ die Wirksamkeit einer biologischen Nachbehandlung auf.

Für den Anlagenbetreiber ist der Aspekt Betriebs- und Wartungsaufwand von großer Bedeutung, Hier wird z. B. berücksichtigt, wie hoch im Variantenvergleich der Wartungsaufwand der eingesetzten Aggregate ist. Eine geringere Wartungsintensität bindet weniger Personal als eine hohe.

Ein weiteres Kriterium, was in der Bewertung Berücksichtigung findet, sind etwaige vorhandene Betriebserfahrungen mit diesen Produkten im vorliegenden Anwendungsfall. Darunter wird verstanden, ob die Aufwuchskörper oder aber ein Abklingbehälter bereits zur biologischen Nachbehandlung von ozoniertem Abwasser in der Praxis eingesetzt werden und dementsprechend Betriebserfahrungen und Kenntnisse über die Wirksamkeit vorliegen. Dieser Aspekt geht mit 5 % Wichtung in die Bewertung ein.

In die abschließende Bewertung der Varianten gehen folglich die monetären (in Summe 35%) sowie die nicht monetären (in Summe 65%) Bewertungsaspekte ein. Bei der monetären Bewertung werden 15 Punkte an die Variante mit den niedrigsten Jahreskosten vergeben, die Variante mit den höchsten Jahreskosten bekommt einen Punkt. Die Punktzahl der Varianten mit dazwischenliegenden Kosten wird entsprechend ermittelt. Bei den nicht monetären Aspekten werden ebenfalls Punkte zwischen 0 und 15 vergeben. Die Punkte werden abschließend gewichtet und ergeben in Summe die Gesamtpunktzahl der Variante.

## **7.2 Verfahrensbewertung**

In Tabelle 15 wird das Ergebnis der Verfahrensbewertung gezeigt. Die höchste Punktzahl entspricht der besten Variante und umgekehrt.

Die Nutzung des vorhandenen Beckens als Abklingbecken geht ohne zusätzlich zu tätigen Investitionen und Betriebskosten einher. Somit erzielt diese Variante bei der Betrachtung der monetären Kriterien mit 5,3 die höchste Wertungspunktzahl. Die Variante 3 BioCurlz ist wie schon in Kapitel 4.2.3 beschrieben die wirtschaftlichste Variante bei Betrachtung der unterschiedlichen Aufwuchskörper und liegt mit 3,1 Wertungspunkten auf Rang 2.

**Tabelle 15: Bewertung der einzelnen Varianten.**

	Wichtung	Variante 1			Variante 2			Variante 3			Variante 4		
		ANOX K5		Wertung	MUTAG BioChip 30 TM		Wertung	Cleartec BioCurlz		Wertung	Abklingbecken		Wertung
		Punkte			Punkte			Punkte			Punkte		
Investitionskosten (netto)		108.500 €			120.500 €			26.000 €			0 €		
Investiver Anteil der Jahreskosten (netto)	10%	8.956 €/a	2,3	0,2	9.895 €/a	1,0	0,1	2.048 €/a	12,1	1,2	0 €/a	15,0	1,5
Betriebskosten (netto)	25%	7.108 €/a	1,0	0,3	7.108 €/a	1,0	0,3	3.856 €/a	7,4	1,9	0 €/a	15,0	3,8
<b>Wertungspunkte Monetär (gerundet)</b>	<b>35%</b>	<b>0,5</b>			<b>0,4</b>			<b>3,1</b>			<b>5,3</b>		
Elimination toxikologisch relevanter Nebenprodukte	30%	mittel	7,0	<b>2,1</b>	mittel	7,0	<b>2,1</b>	mittel	7,0	<b>2,1</b>	gering	3,0	<b>0,9</b>
Betriebs- und Wartungsaufwand	20%	mittel	5,0	<b>1,0</b>	mittel	5,0	<b>1,0</b>	gering	10,0	<b>2,0</b>	sehr gering	15,0	<b>3,0</b>
AOC	10%	niedrig	2,0	<b>0,2</b>	niedrig	2,0	<b>0,2</b>	niedrig	2,0	<b>0,2</b>	niedrig	2,0	<b>0,2</b>
Betriebserfahrungen Produkt im Anwendungsfall	5%	hoch	15,0	<b>0,8</b>	gering	7,0	<b>0,4</b>	gering	7,0	<b>0,4</b>	hoch	10,0	<b>0,5</b>
<b>Wertungspunkte Technik (gerundet)</b>	<b>65%</b>	<b>2,0</b>			<b>1,6</b>			<b>2,6</b>			<b>3,7</b>		
<b>Gesamtpunkte (gerundet)</b>	<b>100%</b>	<b>2,5 Punkte</b>			<b>2,0 Punkte</b>			<b>5,7 Punkte</b>			<b>9,0 Punkte</b>		

Eine Bewertung der Elimination potentiell toxikologisch relevanter Transformationsprodukte kann für den Standort Duisburg-Vierlinden derzeit aus dem Grund nicht erfolgen, da bis dato keine relevanten Transformationsprodukte im Ablauf der Ozonung messbar sind. Am Beispiel der Ozonung der Kläranlage Warburg konnte aber nachgewiesen werden, dass durch die Ozonung gebildete Nitrosamine in einer nachgeschalteten biologischen Nachbehandlung wieder abgebaut werden, was die Wirksamkeit dieser Behandlung aufzeigt. Da zukünftig nicht ausgeschlossen werden kann, dass durch neue Einleiter, verbesserte Messmethoden etc. nicht doch Transformationsprodukte detektiert werden können, jedoch unter Berücksichtigung, dass seit Inbetriebnahme der Anlage im Jahr 2011 keine relevanten toxikologischen Produkte nachgewiesen wurden, wurden hier die Varianten 1-3 nur mit einer mittleren Punktzahl belegt und liegen mit 2,1 Wertungspunkten vor der Variante 4 mit 0,9 Wertungspunkten.

Der Betriebs- und Wartungsaufwand ist für das Abklingbecken am niedrigsten und wird damit am höchsten bewertet. Da bei der Variante 3 weniger technische Anlagen zum Einsatz kommen als bei den Varianten 1 und 2 wird hier der Betriebs- und Wartungsaufwand im Vergleich geringer angesetzt. Somit schneidet die Variante 4 mit 3 Wertungspunkten am besten ab, gefolgt von der Variante 3 mit 2 Wertungspunkten.

Die Bewertung des AOC für die KA Duisburg-Vierlinden gestaltet sich dahingehend schwierig, da zwischen den einzelnen Aufwuchskörpern und dem Referenzreaktor (leerer Reaktor) keine signifikanten Unterschieden beobachtet werden konnten. Aus diesem Grund werden hier alle Varianten gleich niedrig mit 0,2 Wertungspunkten bewertet.

Für den ANOX K5 liegen bereits Betriebserfahrungen vor. Dieser wird bereits häufig für die biologische Nachbehandlung eingesetzt. Dem Zuzug erhält die Variante 1 mit 0,8 Punkten die höchste Wertungspunktzahl. In Duisburg-Vierlinden selbst liegen bedingt durch vorangegangene Forschungsvorhaben auch Erfahrungen vor, die bereits darauf hingewiesen haben, dass der Betrieb eines Abklingbeckens für den Standort für die Nachbehandlung ausreichend sein könnte. Diese Betriebserfahrungen gehen mit 0,5 Punkten in die Bewertung ein. Für die Aufwuchskörper der Varianten 1 und 3 liegen bis dato noch keine Erfahrungen für den speziellen Anwendungsfall vor. Es ergibt sich die folgende Rangfolge der Varianten:

**Tabelle 16: Ranking der Varianten**

Ranking	Variante
1. Empfehlung	Variante 4 „Abklingbecken“
2.	Variante 3 „Cleartec BioCurlz“
3.	Variante 1 „ANOX K5“



## 8 Fazit und Empfehlungen

### 8.1 Fazit

Als Fazit kann zusammengefasst werden, dass auf allen Aufwuchskörpern die Bildung von Biomasse erkennbar war. Zwischen den einzelnen Reaktoren mit Aufwuchskörpern und dem Referenzreaktor konnten mit allen Untersuchungsmethoden keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Der Ablaufgraben zeigt eine Tendenz zur Selbstreinigung auf. Aus den Beobachtungen zum Sauerstoffgehalt in den Proben lässt sich die These untermauern, dass zum Betrieb einer biologischen Nachbehandlung nach einer Ozonung kein weiterer Eintrag von Sauerstoff in das Wasser vorgenommen werden muss, um die Bildung eines Biofilms zu ermöglichen.

Für eine biologische Nachbehandlung sind die Kosten für eine Nachrüstung mit den BioCurlz am geringsten. Aus den Untersuchungsergebnissen ergibt sich jedoch die Variante 4 „Abklingbecken als Vorzugsvariante.

### 8.2 Empfehlungen

Da keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Aufwuchskörpern und dem Referenzreaktor (leerer Reaktor) festgestellt werden konnten, wird der Betrieb ohne biologische Nachbehandlung empfohlen. Beim Auftreten von neuen Erkenntnissen oder z. B. einer Änderung im Einzugsgebiet der Kläranlage, kann jedoch Variante 3 (Cleartech BioCurlz) ohne großen Aufwand nachgerüstet werden. Beim Einbau der BioCurlz entfällt der Einbau von Siebblechen. Darüber hinaus kann das vorhandene Gebläse genutzt werden.

Die Tendenzen zur Selbstreinigung des Wassers im Ablaufgraben sollten über einen längeren Zeitraum überwacht werden, um die Ergebnisse dieser Studie zu untermauern. Darüber hinaus sollte der DOC in regelmäßigen Abständen analysiert werden, um die Einstellung der Ozonung an z. B. die Wetterbedingungen anzupassen. Auch sollte die Reinigungsleistung der Ozonanlage in diesem Rahmen mit untersucht werden, um das Ziel der 80% Elimination der Indikatorparameter nachzuweisen.

Der Umfang des Monitorings wird mit den zuständigen Behörden abgesprochen. Die Empfehlung der Projektpartner lautet:

- Monitoring über einen längeren Zeitpunkt (24 Monate) zur Verifizierung dieser Tendenzen
- 1 x im Quartal Untersuchung von AOC und weitere, noch festzulegende, Untersuchungsparameter

## 9 Referenzen

- Böhler, M., Blunzsch, M., Czekalski, N., Fleiner, J., Kienle, C., Langer, M., McArdell, C. S., Teichler, R., and Siegrist, H. 2017. "ReTREAT, Abschlussbericht für das Bundesamt für Umwelt (Bafu) im Rahmen eines Projektes der Technologieförderung, Eawag, Dübendorf."
- Bourgin, M., Beck, B., Boehler, M., Borowska, E., Fleiner, J., Salhi, E., Teichler, R., von Gunten, U., Siegrist, H., and 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 Research* 129:486-498.
- Brand, W., de Jongh, C.M., van der Linden, S.C., Mennes, W., Puijker, L.M., van Leeuwen, C.J., van Wezel, A.P., Schriks, M. and Heringa, M.B. 2013 "Trigger values for investigation of hormonal activity in drinking water and its sources using CALUX bioassays". *Environment International*, **55**: 109-118.
- 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., Montag, D., Könemann, S., Wendt, L., Hollert, H., Agler-Rosenbaum, M., Reichert, J., and Pinnekamp, J. 2018. "Abschlussbericht der Phase 1 des Forschungsvorhabens Demonstrationsvorhaben Ozonung des Abwassers auf der Kläranlage Aachen-Soers (DEMO<sub>3</sub>AC). Gerichtet an das MULNV NRW. Düren, 2018."
- DWA 2014. „Bedeutung von Transformationsprodukten für den Wasserkreislauf“. DWA-Themenband T4/2014, KA 8.1 - August 2014, Hrsg.: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. -DWA-, Hennef 2014, Fraunhofer IRB Verlag
- Escobar, I. C., Randall, A.A. 2001. Case study: Ozonation and distribution system biostability. *Journal / American Water Works Association* 93 (10):77-89.
- Gruenebaum, T., Stenzel, N., Lutze, H., Haun, E., Wolter, S., Lyko, S., Keyzers, C., Thoele, D., Maus, C., Herbst, H., Tuerk, J., Boergers, A., Gehrman, L., Portner, C., Launer, M., Luebken, M., Jurzik, L., Rath, L., Seidel, O., and Hoegel, C. 2014. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben "Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen - Phase 2" gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes NRW (MKULNV).
- Hübner, U., Seiwert, B., Reemtsma, T., and Jekel, M. 2014. "Ozonation products of carbamazepine and their removal from secondary effluents by soil aquifer treatment--indications from column experiments." *Water Res* 49:34-43.
- Invent (2020): Rühr- und Mischtechnik. Link <http://www.invent-uv.de/ruehr-und-mischtechnik/>, Zugriff 30.10.2020
- Itzel, F., Baetz, N., Hohrenk, L., Gehrman, L., Antakiyali, D., Schmidt, T. C., and Tuerk, J. 2020. "Evaluation of a biological post-treatment after full-scale ozonation at a municipal waste water treatment plant." *Water Res* 170: 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., and 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 (23-24):1242-1258.
- Itzel, F., Jewell, K. S., Leonhardt, J., Gehrmann, L., Nielsen, U., Ternes, T. A., Schmidt, T. C., and Tuerk, J. 2018. "Comprehensive analysis of antagonistic endocrine activity during ozone treatment of hospital wastewater." *Science of the Total Environment* 624:1443-1454.
- Jäger Umwelt-Technik (2020): Cleartec® BioCurlz-Modul, persönliche Kommunikation mit Frau Moreira Brito, 04.11.2020
- Jobling, S., Burn, R.W., Thorpe, K., Williams, R., Tyler, C. 2009. "Statistical Modeling Suggests that Antiandrogens in Effluents from Wastewater Treatment Works Contribute to Widespread Sexual Disruption in Fish Living in English Rivers." *Environmental Health Perspectives* 117(5): 797-802.
- Kienle, C., Vermeirssen, E., Kunz, P. and Werner, I. 2015 „Grobbeurteilung der Wasserqualität von abwasserbelasteten Gewässern anhand von ökotoxikologischen Biotests, Studie im Auftrag der BAFU, Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie Eawag-EPFL, Dübendorf.
- Knopp, G., Prasse, C., Ternes, T. A., and Comel, P. 2016. "Elimination of micropollutants and transformation products from a wastewater treatment plant effluent through pilot scale ozonation followed by various activated carbon and biological filters." *Water Research* 100:580-592.
- KOM-M 2016. "Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination – 2. Überarbeitete und erweiterte Auflage". Stand 01.09.2016. Hrsg. ARGE Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW ([https://www.masterplanwasser.nrw.de/fileadmin/user\\_upload/Broschueren\\_PDF\\_s\\_und\\_Titel\\_JPGs/Anleitung\\_Planung\\_Dimensionierung\\_11\\_2016.pdf](https://www.masterplanwasser.nrw.de/fileadmin/user_upload/Broschueren_PDF_s_und_Titel_JPGs/Anleitung_Planung_Dimensionierung_11_2016.pdf)) derzeit in Überarbeitung.
- KVR-Leitlinien, 2012: VR-Leitlinien. (2012): Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR-Leitlinien). Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V.
- Lee, Y., and von Gunten, U. 2010. "Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrateVI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical)." *Water Research* 44 (2):555-566.
- 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., and Tuerk, J. 2014. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon – Phase

- 2“ gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), AZ IV-7-042 600 001J.
- Sperlich, A., and Gnirß, R. 2016. "Forschungsergebnisse zur weitergehenden Abwasserreinigung (Teil 2)." wwt-online.
- Tuerk, J., Sayder, B., Boergers, A., Vitz, H., Kiffmeyer, T. K., and Kabasci, S. 2010. "Efficiency, costs and benefits of AOPs for removal of pharmaceuticals from the water cycle." *Water Science and Technology* 61 (4):985-993.
- Türk, J., Bielak, H., Behr, A., Dopp, E., Gehrman, L., Itzel, F., Lyko, S., Simon, A., Wagner, M. (2015): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Aktivität von östrogen und androgen aktiven Sub-stanzen während und nach der Ozonung von Krankenhausabwasser“, gefördert durch das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), LANUV NRW Az.: 17-04.02.01-04a/2013.
- UBA. 2016. "Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer – Phase 2. Forschungskennzahl 3712 21 225. Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau."
- van der Kooij, D., Hijnen, W. A. M., and 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: Science & Engineering* 11 (3):297-311.
- van der Kooij, D., Visser, A., and Hijnen, W. A. M. 1982. "Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water." *Journal (American Water Works Association)* 74 (10):540-545.
- von Sonntag, C., and von Gunten, U. 2012. "Chemistry of ozone in water and wastewater treatment, IWA Publishing, ISBN-10: 1843393131."
- VSA, Plattform "Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen" 2018. "Verfahrensüberblick zur biologischen Nachbehandlung bei der Ozonung." Stand April 2018, [https://www.micropoll.ch/fileadmin/user\\_upload/Redaktion/Dokumente/01\\_Berichte/02\\_Technische\\_Verfahren/02\\_Ozonung/180704\\_Gesamtbericht\\_OzonungNachbehandlung\\_FINAL.pdf](https://www.micropoll.ch/fileadmin/user_upload/Redaktion/Dokumente/01_Berichte/02_Technische_Verfahren/02_Ozonung/180704_Gesamtbericht_OzonungNachbehandlung_FINAL.pdf).