

Abschlussbericht

Pilotprojekt zur Mikroschadstoffelimination mittels Ozonung auf der ZKA Detmold

Auftraggeber: Stadt Detmold



03.12.2014



gefördert durch:

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

Impressum

Auftraggeber

Stadt Detmold

Rosental 21

Postfach 32754

32756 Detmold

Auftragnehmer

Hydro-Ingenieure Planungsgesellschaft für Siedlungswasserwirtschaft mbH

Stockkampstraße 10

40477 Düsseldorf

Hochschule Ostwestfalen Lippe

Labor für Siedlungswasserwirtschaft

Emilienstr. 45

32756 Detmold

Bearbeitung

Dipl.-Ing. Jan Felix Meier

Prof. Dr.-Ing. Ute Austermann-Haun

Dipl.-Ing. Silke Kuhlmann

Dipl.-Ing. Klaus Alt

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	V
Abbildungsverzeichnis	VIII
Abkürzungen und Definitionen	XIII
1 Einleitung	1-1
2 Theoretische Grundlagen	2-2
2.1 Zentralkläranlage Detmold	2-2
2.2 Radiologische Einrichtungen in der Stadt Detmold und Umgebung	2-3
2.3 Grundlagen der Ozonung von Abwasser	2-4
2.4 Aktuelle Anwendungen und Stand der Technik der Ozonung zur Mikroschadstoffelimination in einer vierten Reinigungsstufe	2-5
2.5 Grenz- bzw. Richtwerte für Mikroschadstoffe	2-8
2.6 Indikator-/Leitsubstanzen für die Mikroschadstoffelimination mittels Ozon	2-9
2.7 Literaturrecherche zur Thematik Transformationsprodukte	2-11
3 Material und Methoden	3-14
3.1 Probenahme	3-14
3.2 Ermittlung der Trockenwettertage	3-14
3.3 Analytik	3-14
3.4 Halbtechnische Versuchsanlage	3-16
3.5 Versuchsverlaufsplan und Analysenprogramm	3-18
4 Versuchsergebnisse	4-20
4.1 Darstellung der Abwasserzusammensetzung	4-20
4.1.1 Abwasserzusammensetzung – Standard-Abwasserparameter	4-20
4.1.2 Abwasserzusammensetzung – Mikroschadstoffe	4-20
4.1.3 Ergebnisse des Intensiv-Monitorings – 24h Intensiv-Beprobung	4-27
4.1.4 Einfluss von Regenwetter und Schulferienzeit auf die Konzentrationen und Frachten	4-30
4.1.4.1 Einfluss von Regenwetter und Schulferienzeit auf die Standardparameter	4-30

4.1.4.2	Einfluss von Regenwetter und Schulferienzeit auf die Mikroschadstoffe	4-32
4.1.5	Fazit – Abwasserzusammensetzung im Zulauf Versuchsanlage	4-37
4.2	V Versuchsergebnisse der halbtechnischen Versuche	4-38
4.2.1	V Versuchsergebnisse – Standardparameter	4-38
4.2.2	V Versuchsergebnisse - Mikroschadstoffe	4-44
4.2.3	V Spezifische Energieverbräuche	4-53
4.2.4	V Ergebnisse der hygienischen Untersuchungen	4-54
4.2.5	V Fazit - halbtechnische Versuche	4-55
4.3	E Ermittlung der Auslegungsparameter für eine großtechnischen Ozonanlage	4-56
4.3.1	E Ermittlung der idealen Ozondosis	4-56
4.3.2	E Ermittlung der idealen Kontaktzeit	4-56
4.3.3	E Empfehlungen für die Anlagensteuerung	4-60
4.3.4	E Auswahl von Leitparametern für die ZKA Detmold	4-61
4.3.5	E Fazit – Auslegungsparameter für eine großtechnische Ozonanlage	4-61
5	Großtechnische Auslegung	5-62
5.1	A Anpassung der Planung für eine großtechnische Ozonanlage für die ZKA Detmold	5-62
5.2	W Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	5-62
6	Zusammenfassung	6-66
7	Ausblick	7-70
	Kapitelbearbeitung	7-72
	Literaturverzeichnis	7-73
	Anhang 1	7-82
	Anhang 2	7-92
	Anhang 3	7-101
	Anhang 4	7-116
	Anhang 5	7-131

Anhang 6	7-133
Anhang 7	7-134
Anhang 8	7-135

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Übersicht – Radiologische Einrichtungen im Umkreis von Detmold	2-4
Tabelle 2-2:	Übersicht - aktuelle Anwendungen von Ozon auf kommunalen Kläranlagen (KMS.NRW, 2013)	2-6
Tabelle 2-3:	Spezifische Energieverbräuche bei der Anwendung von Ozondosen 4, 5 und 6 mg O ₃ /L	2-7
Tabelle 2-4:	Vergleich spezifischer Energieverbräuche bei Anwendung verschiedener Ozondosen - Literaturvergleich	2-8
Tabelle 2-5:	Verbindliche und unverbindliche Bewertungsgrundlagen nach dem Leitfaden Monitoring Oberflächengewässer Teil D (MKULNV, 2014)	2-9
Tabelle 2-6:	Indikator- bzw. Leitsubstanzen für die Ozonung (Jekel und Dott, 2013)	2-10
Tabelle 3-1:	Bestimmungsgrenzen (BG) und Analysenmethoden der abwassertechnischen Analysen (Eurofins GmbH, 2014)	3-14
Tabelle 3-2:	Bestimmungsgrenzen (BG) und Analysenmethoden der einzelnen Mikroschadstoffe (GBA mbH, 2014)	3-15
Tabelle 3-3:	Analysenmethoden der hygienischen Untersuchungen (OWL-Umweltanalytik, 2013)	3-16
Tabelle 3-4:	Ozondosen und Kontaktzeiten der halbtechnischen Versuche	3-18
Tabelle 3-5:	Analysenplan der halbtechnischen Versuche	3-19
Tabelle 4-1:	Standard-Abwasserparameter im Zulauf der Ozonanlage (Ablauf Nachklärung) – (n = 51)	4-20
Tabelle 4-2:	Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonanlage (Ablauf Nachklärung) an allen Tagen (n = 51)	4-21
Tabelle 4-3:	Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonanlage (Ablauf Nachklärung) bei Trockenwetter (n = 10)	4-22
Tabelle 4-4:	Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonanlage (Ablauf Nachklärung) sowie die Bewertungskriterien nach dem Leitfaden Monitoring Oberflächengewässer Teil D (MKULNV, 2014)	4-23
Tabelle 4-5:	Gegenüberstellung der Mikroschadstoffkonzentrationen der ZKA Detmold mit anderen Kläranlagen – Mittelwerte	4-24
Tabelle 4-6:	Bestimmtheitsmaße (R ²) und Korrelationskoeffizient (r) der einzelnen Mikroschadstoffparameter	4-36
Tabelle 4-7:	Betriebsparameter der Ozonung als Mittelwerte – 10 Minuten HRT und Ozondosen von 5, 7,5, 10 und 15 mg O ₃ /L	4-44
Tabelle 4-8:	Rechenbeispiel für die Bestimmung der Eliminationsleistung mit Ablaufkonzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze	4-45

Tabelle 4-9:	Rechenbeispiel für die Annahme der halben Bestimmungsgrenze oder dem Wert 0 bei Ablaufkonzentrationen < Bestimmungsgrenze	4-46
Tabelle 4-10:	Mittelwerte der Mikroschadstoffe im Ablauf der Ozonanlage während der einzelnen Versuchsphasen sowie die Bewertungskriterien nach dem Leitfaden Monitoring Oberflächengewässer Teil D (MKULNV, 2014) (* verbindliche Bewertungskriterien, orange = Bewertungskriterium überschritten, grün = Bewertungskriterium eingehalten)	4-52
Tabelle 4-11:	Spezifische Energieverbräuche der einzelnen Versuchsphasen	4-53
Tabelle 4-12:	Escherichia Coli, Coliforme Keime und Enterokokken für den Kläranlagenzulauf sowie, Zu- und Ablauf Ozonanlage	4-54
Tabelle 5-1:	Kostenschätzung in €/a der Varianten 1 bis 3 - Preisindex gemäß der Angabe des Amtes für Statistik (Bauwirtschaft und gewerbl. Erzeugnisse, Stand: November 2014)	5-63
Tabelle 5-2:	Jahreskosten in €/a der Varianten 1 bis 3	5-64
Tabelle A3-1:	Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Zulauf der Ozonung – 10 Minuten HRT und 5 mg O ₃ /L	7-102
Tabelle A3-2:	Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Ablauf der Ozonung – 10 Minuten HRT und 5 mg O ₃ /L	7-103
Tabelle A3-3:	Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Zulauf der Ozonung – 10 Minuten HRT und 7,5 mg O ₃ /L	7-104
Tabelle A3-4:	Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Ablauf der Ozonung – 10 Minuten HRT und 7,5 mg O ₃ /L	7-105
Tabelle A3-5:	Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Zulauf der Ozonung – 10 Minuten HRT und 10 mg O ₃ /L	7-106
Tabelle A3-6:	Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Ablauf der Ozonung – 10 Minuten HRT und 10 mg O ₃ /L	7-107
Tabelle A3-7:	Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Zulauf der Ozonung – 10 Minuten HRT und 15 mg O ₃ /L	7-108
Tabelle A3-8:	Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Ablauf der Ozonung – 10 Minuten HRT und 15 mg O ₃ /L	7-109
Tabelle A3-9:	Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Zulauf der Ozonung – 15 Minuten HRT und 5 mg O ₃ /L	7-110
Tabelle A3-10:	Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Ablauf der Ozonung – 15 Minuten HRT und 5 mg O ₃ /L	7-111
Tabelle A3-11:	Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Zulauf der Ozonung – 15 Minuten HRT und 7,5 mg O ₃ /L	7-112

Tabelle A3-12:	Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Ablauf der Ozonung – 15 Minuten HRT und 7,5 mg O ₃ /L	7-113
Tabelle A3-13:	Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Zulauf der Ozonung – 20 Minuten HRT und 7,5 mg O ₃ /L	7-114
Tabelle A3-14:	Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Ablauf der Ozonung – 20 Minuten HRT und 7,5 mg O ₃ /L	7-115
Tabelle A4-1:	Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonung – 10 Minuten HRT und 5 mg O ₃ /L	7-117
Tabelle A4-2:	Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Ablauf der Ozonung – 10 Minuten HRT und 5 mg O ₃ /L	7-118
Tabelle A4-3:	Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonung – 10 Minuten HRT und 7,5 mg O ₃ /L	7-119
Tabelle A4-4:	Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Ablauf der Ozonung – 10 Minuten HRT und 7,5 mg O ₃ /L	7-120
Tabelle A4-5:	Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonung – 10 Minuten HRT und 10 mg O ₃ /L	7-121
Tabelle A4-6:	Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Ablauf der Ozonung – 10 Minuten HRT und 10 mg O ₃ /L	7-122
Tabelle A4-7:	Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonung – 10 Minuten HRT und 15 mg O ₃ /L	7-123
Tabelle A4-8:	Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Ablauf der Ozonung – 10 Minuten HRT und 15 mg O ₃ /L	7-124
Tabelle A4-9:	Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonung – 15 Minuten HRT und 5 mg O ₃ /L	7-125
Tabelle A4-10:	Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Ablauf der Ozonung – 15 Minuten HRT und 5 mg O ₃ /L	7-126
Tabelle A4-11:	Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonung – 15 Minuten HRT und 7,5 mg O ₃ /L	7-127
Tabelle A4-12:	Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Ablauf der Ozonung – 15 Minuten HRT und 7,5 mg O ₃ /L	7-128
Tabelle A4-13:	Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonung – 20 Minuten HRT und 7,5 mg O ₃ /L	7-129
Tabelle A4-14:	Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Ablauf der Ozonung – 20 Minuten HRT und 7,5 mg O ₃ /L	7-130
Tabelle A5-1:	Analysenergebnisse des Intensiv-Monitorings – 24 h Intensiv-Beprobung (2h-Mischproben)	7-132

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	Luftbild der ZKA Detmold (google maps, 2014)	2-2
Abbildung 3-1:	Halbtechnische Ozon-Versuchsanlage (Containerbauweise) der Fa. Ozonia – Degrémont Technologies Ltd., Dübendorf (CH) am Standort der ZKA Detmold	3-16
Abbildung 3-2:	Schematisches Fließbild der halbtechnischen Ozon-Versuchsanlage	3-17
Abbildung 3-3:	Zeitlicher Ablauf der einzelnen Versuchsphasen	3-18
Abbildung 4-1:	Mikroschadstoffkonzentrationen im Zulauf der Ozonung – Mittelwerte der einzelnen Versuchsphasen – Gesamtbetrachtung	4-26
Abbildung 4-2:	Mikroschadstoffkonzentrationen im Zulauf der Ozonung – Mittelwerte der einzelnen Versuchsphasen – Detailansicht	4-26
Abbildung 4-3:	Konzentrationsbereiche der in höheren Konzentrationen vorgefundenen Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonung ohne Amidotrizoesäure (n = 51)	4-27
Abbildung 4-4:	Konzentrationsbereiche der in niedrigeren Konzentrationen vorgefundenen Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonung (n = 51)	4-27
Abbildung 4-5:	Verlauf der Mikroschadstoffkonzentrationen im Zulauf der Ozonung – 24h Intensiv-Beprobung – Gesamtansicht	4-28
Abbildung 4-6:	Verlauf der Mikroschadstoffkonzentrationen im Zulauf der Ozonung – 24h Intensiv-Beprobung – Detailansicht ohne Amidotrizoesäure	4-29
Abbildung 4-7:	Verlauf der Mikroschadstoffkonzentrationen im Zulauf der Ozonung – 24h Intensiv-Beprobung – Detailansicht der niedrig konzentrierten Mikroschadstoffe	4-30
Abbildung 4-8:	Konzentrationsverlauf von TOC und DOC im Zulauf Ozonung sowie den Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	4-31
Abbildung 4-9:	Frachten von TOC und DOC im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	4-31
Abbildung 4-10:	Konzentrationsverlauf der Schmerzmittel Diclofenac, Phenazon und Naproxen im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	4-32
Abbildung 4-11:	Frachten der Schmerzmittel Diclofenac, Phenazon und Naproxen im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	4-32
Abbildung 4-12:	Konzentrationsverlauf von Carbamazepin, Bezafibrat und Oxazepam im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	4-33
Abbildung 4-13:	Frachten von Carbamazepin, Bezafibrat und Oxazepam im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	4-34

Abbildung 4-14:	Korrelation zwischen der Konzentration an Benzotriazol im Zulauf der Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	4-35
Abbildung 4-15:	Eliminationsleistung für die Standard-Abwasserparameter – 10 Minuten HRT und Ozondosen von 5, 7,5, 10 und 15 mg O_3/L	4-38
Abbildung 4-16:	Eliminationsleistung für die Standard-Abwasserparameter – 15 und 20 Minuten HRT und Ozondosen von 5 und 7,5 mg O_3/L	4-39
Abbildung 4-17:	AFS im Zu- und Ablauf der Ozonung über den gesamten Versuchszeitraum ($n = 51$)	4-40
Abbildung 4-18:	Summenhäufigkeit des CSB im Ablauf der Ozonung – Gesamtzeitraum über alle Versuchseinstellungen	4-40
Abbildung 4-19:	Summenhäufigkeit des CSB im Zu- und Ablauf der Ozonung während der Versuchsphasen mit einer Ozondosis von 5 mg O_3/L	4-41
Abbildung 4-20:	Summenhäufigkeit des CSB im Zu- und Ablauf der Ozonung während der Versuchsphasen mit einer Ozondosis von 7,5 mg O_3/L	4-42
Abbildung 4-21:	Summenhäufigkeit des CSB im Zu- und Ablauf der Ozonung während der Versuchsphasen mit einer Ozondosis von 10 und 15 mg O_3/L	4-42
Abbildung 4-22:	DOC-Elimination in der Ozonung über den gesamten Versuchszeitraum ($n = 51$)	4-43
Abbildung 4-23:	Eliminationsleistung der Ozonung für die leicht und mittel ozonierbaren Mikroschadstoffe – 10 Minuten HRT und Ozondosen von 5 und 10 mg O_3/L (* Mindestelimination)	4-47
Abbildung 4-24:	Eliminationsleistung der Ozonung für die schwer ozonierbaren Mikroschadstoffe – 10 Minuten HRT und Ozondosen von 5 und 10 mg O_3/L (* Mindestelimination)	4-47
Abbildung 4-25:	Eliminationsleistung der Ozonung für die leicht und mittel ozonierbaren Mikroschadstoffe – 15 und 20 Minuten HRT und Ozondosen von 5 und 7,5 mg O_3/L (* Mindestelimination)	4-48
Abbildung 4-26:	Eliminationsleistung der Ozonung für die schwer ozonierbaren Mikroschadstoffe – 15 und 20 Minuten HRT und Ozondosen von 5 und 7,5 mg O_3/L (* Mindestelimination)	4-48
Abbildung 4-27:	Eliminationsleistung der Ozonung für die leicht und mittel ozonierbaren Mikroschadstoffe – 10 Minuten HRT und Ozondosen von 10 und 15 mg O_3/L (* Mindestelimination)	4-50
Abbildung 4-28:	Eliminationsleistung der Ozonung für die schwer ozonierbaren Mikroschadstoffe – 10 Minuten HRT und Ozondosen von 10 und 15 mg O_3/L (* Mindestelimination)	4-50
Abbildung 4-29:	Leicht und mittel ozonierbare Mikroschadstoffe – Gegenüberstellung bei 10 und 15 Minuten HRT und einer Ozondosis von 7,5 mg O_3/L (* Mindestelimination)	4-57

Abbildung 4-30:	Schwer ozonierbare Mikroschadstoffe – Gegenüberstellung bei 10 und 15 Minuten HRT und einer Ozondosis von 7,5 mg O ₃ /L (* Mindestelimination)	4-57
Abbildung 4-31:	Leicht und mittel ozonierbare Mikroschadstoffe – Gegenüberstellung bei 10, 15 und 20 Minuten HRT und einer Ozondosis von 7,5 mg O ₃ /L (* Mindestelimination)	4-58
Abbildung 4-32:	Schwer ozonierbare Mikroschadstoffe – Gegenüberstellung bei 10, 15 und 20 Minuten HRT und einer Ozondosis von 7,5 mg O ₃ /L (* Mindestelimination)	4-59
Abbildung A1-1:	Konzentrationsverlauf der AFS im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q _{Ab})	7-82
Abbildung A1-2:	Frachten der AFS im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q _{Ab})	7-82
Abbildung A1-3:	Konzentrationsverlauf von NO ₂ -N, NO ₃ -N und NH ₄ -N im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q _{Ab})	7-83
Abbildung A1-4:	Frachten von NO ₂ -N, NO ₃ -N und NH ₄ -N im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q _{Ab})	7-83
Abbildung A1-5:	Konzentrationsverlauf von CSB und BSB ₅ im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q _{Ab})	7-84
Abbildung A1-6:	Frachten von CSB und BSB ₅ im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q _{Ab})	7-84
Abbildung A1-7:	Konzentrationsverlauf von P _{ges} im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q _{Ab})	7-85
Abbildung A1-8:	Frachten von P _{ges} im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q _{Ab})	7-85
Abbildung A1-9:	Konzentrationsverlauf der Antibiotika Sulfamethoxazol und Clarithromycin im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q _{Ab})	7-86
Abbildung A1-10:	Frachten der Antibiotika Sulfamethoxazol und Clarithromycin im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q _{Ab})	7-86
Abbildung A1-11:	Konzentrationsverlauf der Betablocker Sotalol, Bisoprolol und Metoprolol im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q _{Ab})	7-87
Abbildung A1-12:	Frachten der Betablocker Sotalol, Bisoprolol und Metoprolol im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q _{Ab})	7-87
Abbildung A1-13:	Konzentrationsverlauf des Röntgenkontrastmittels Amidotrizoesäure im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q _{Ab})	7-88

Abbildung A1-14:	Frachten des Röntgenkontrastmittels Amidotrizoesäure im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	7-88
Abbildung A1-15:	Konzentrationsverlauf des Pflanzenschutzmittels Diuron im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	7-89
Abbildung A1-16:	Frachten des Pflanzenschutzmittels Diuron im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	7-89
Abbildung A1-17:	Konzentrationsverlauf des Algizids Terbutryn im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	7-90
Abbildung A1-18:	Frachten des Algizids Terbutryn im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	7-90
Abbildung A1-19:	Konzentrationsverlauf des Korrosionsschutzmittels Benzotriazol im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	7-91
Abbildung A1-20:	Frachten des Korrosionsschutzmittels Benzotriazol im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	7-91
Abbildung A2-1:	Korrelation zwischen der Konzentration an Bezafibrat im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	7-93
Abbildung A2-2:	Korrelation zwischen der Konzentration an Diclofenac im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	7-93
Abbildung A2-3:	Korrelation zwischen der Konzentration an Naproxen im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	7-94
Abbildung A2-4:	Korrelation zwischen der Konzentration an Phenazon im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	7-94
Abbildung A2-5:	Korrelation zwischen der Konzentration an Carbamazepin im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	7-95
Abbildung A2-6:	Korrelation zwischen der Konzentration an Metoprolol im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	7-95
Abbildung A2-7:	Korrelation zwischen der Konzentration an Bisoprolol im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	7-96
Abbildung A2-8:	Korrelation zwischen der Konzentration an Sotalol im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	7-96
Abbildung A2-9:	Korrelation zwischen der Konzentration an Clarithromycin im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	7-97
Abbildung A2-10:	Korrelation zwischen der Konzentration an Sulfamethoxazol im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	7-97
Abbildung A2-11:	Korrelation zwischen der Konzentration an Oxazepam im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	7-98
Abbildung A2-12:	Korrelation zwischen der Konzentration an Amidotrizoesäure im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	7-98

Abbildung A2-13: Korrelation zwischen der Konzentration an Iomeprol im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	7-99
Abbildung A2-14: Korrelation zwischen der Konzentration an Iopamidol im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	7-99
Abbildung A2-15: Korrelation zwischen der Konzentration an Terbutryn im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	7-100
Abbildung A2-16: Korrelation zwischen der Konzentration an Diuron im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})	7-100

Abkürzungen und Definitionen

Abkürzung	Erläuterung	Einheiten- beispiel
AFS	Abfiltrierbare Stoffe (Membranfilter, 0,45 µm)	mg/L
AOP	Advanced Oxidation Processes (erweiterter Oxidationsprozess)	
AW	s. Seite 2-5	
BG	Bestimmungsgrenze	
BSB ₅	Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen	mg/L
C _{xxx}	Konzentration eines Stoffes in der homogenisierten Probe	mg/L, ng/L
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	mg/L
DO ₃	Die bei der Ozondosierung pro Flüssigvolumeneinheit zugegebene Ozonmasse wird als Ozondosis (DO ₃ in mg O ₃ /L) bezeichnet.	mg O ₃ /L
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon)	mg/L
DOC ₀	Gelöster organischer Kohlenstoff, Anfangswert, Startwert	mg/L
FOC	Fluorinated organic compounds	
GAK	Granulierte Aktivkohle	
HRT	Hydraulische-Aufenthaltszeit (hydraulic retention time)	min
KBE	Koloniebildende Einheiten	
KN	Kjeldahl-Stickstoff	mg/L
k _{O3}	Reaktionskonstante für Ozon in Wasser	M ⁻¹ s ⁻¹
N _{ges}	Gesamtstickstoff (NH ₄ -N + NO ₃ -N + NO ₂ -N)	mg/L
NH ₄ -N	Ammonium-Stickstoff	mg/L
NO ₃ -N	Nitrat-Stickstoff	mg/L
NO ₂ -N	Nitrit-Stickstoff	mg/L
O ₃	Ozon	
OW	Orientierungswert, fachlich abgeleiteter Beurteilungswert, der nicht die gesetzliche Verbindlichkeit z.B. einer Umweltqualitätsnorm aufweist	
Q _{ZU}	Abwasserzufluss	L/h
PNEC	Vorausgesagte Konzentration eines in der Regel umweltgefährlichen Stoffes, bis zu der sich keine Auswirkungen auf die Umwelt zeigen (predicted no effect concentration)	
P _{ges}	Gesamtphosphat	mg/L
PAK	Pulveraktivkohle	

PSA	Druckwechsel-Adsorptionstrockner (pressure swing adsorption)	
PV	Präventiver Vorsorgewert, Orientierungswert, der auf einer Konvention beruht und fachlich nicht abgeleitet ist	
r	Korrelationskoeffizient	
R ²	Bestimmtheitsmaß	
RKM	Röntgenkontrastmittel	
ROV	Restozonvernichtung	
S _{xxx}	Konzentration eines Stoffes in der filtrierten Probe	mg/L, ng/L
TOC	Totaler organischer Kohlenstoff (total organic carbon)	mg/L
UQN	Umweltqualitätsnorm, die Konzentration eines bestimmten Schadstoffs oder einer bestimmten Schadstoffgruppe, die im Wasser, Sediment oder Biota im Jahresmittelwert (oder ggf. Maximum) nicht überschritten werden darf	
Z	Die Ozonzehrung (Z) ist der Ozoneintrag abzüglich der gelöst vorliegenden Ozonkonzentration im Ablauf	
Z _{spez}	Ozoneintrag bezogen auf den DOC im Zulauf der Anlage	mg/mg
Z _{O3}	Ozonzehrung	mg/L
ZKA Detmold	Zentralkläwerk Detmold	

1 Einleitung

Die Notwendigkeit der Elimination von Mikroschadstoffen, wie zum Beispiel Medikamentenrückstände aus Privathaushalten oder Rückständen aus Gewerbe und Industrie, in einer vierten Reinigungsstufe in kommunalen Kläranlagen, ist in Deutschland in den letzten Jahren immer mehr in die Diskussion gekommen. Die zurzeit zur Anwendung kommenden Techniken zur Elimination von Mikroschadstoffen sind die Aktivkohleadsorption unter Verwendung von Granulierter Aktivkohle (GAK) oder Pulveraktivkohle (PAK) sowie die Ozonung. Die Stadt Detmold stellt Überlegungen für eine mögliche Nachrüstung der kommunalen Kläranlage, der Zentralkläranlage Detmold (ZKA Detmold, 135.000 EW), an.

Zu diesem Zweck hat die Hydro-Ingenieure Planungsgesellschaft für Siedlungswasserwirtschaft mbH, Düsseldorf, im Auftrag der Stadt Detmold eine Vorplanungsstudie erstellt (Hydro-Ingenieure, 2012). In dieser Vorplanung stellte sich heraus, dass die Anwendung von Ozon die wirtschaftlichste Methode zur Elimination von Mikroschadstoffen für die ZKA Detmold ist.

Um den Einsatz von Ozon vor Ort zu testen und eine großtechnische Ozonanlage für die ZKA Detmold auslegen zu können, sollen im Rahmen eines Forschungsvorhabens Pilotversuche mit einer Ozonanlage im halbtechnischen Maßstab durchgeführt werden. Dazu wird eine Ozon-Versuchsanlage von der Fa. Ozonia - Degrémont Technologies Ltd., Dübendorf (CH), angemietet. Die Projektleitung erfolgt durch die Hydro-Ingenieure Planungsgesellschaft für Siedlungswasserwirtschaft mbH, Düsseldorf. Für die Durchführung der Versuche und den Anlagenbetrieb vor Ort ist das Labor für Siedlungswasserwirtschaft der Hochschule OWL unter der Leitung von Frau Prof. Dr.-Ing. Ute Austermann-Haun beauftragt.

In mehreren Versuchsreihen sollen verschiedene Kombinationen von Ozondosen (Ozonkonzentrationen) und Kontaktzeiten (hydraulische Aufenthaltszeit) getestet werden, um so die für die ZKA Detmold ideale Betriebseinstellung zu ermitteln. Parallel zu den Versuchen werden Analysen auf insgesamt 23 verschiedene Mikroschadstoffe sowie die typischen Abwasserparameter durchgeführt. Ziel dieses Vorhabens ist es, die Mikroschadstoffbelastung des Abwassers des ZKA Detmold zu ermitteln und Auslegungsparameter für eine großtechnische Ozonanlage zu bestimmen. Zusätzlich sollen Leitparameter für späteren Anlagenbetrieb festgelegt werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Zentralkläranlage Detmold

Die Stadt Detmold betreibt die Zentralkläranlage Detmold (ZKA Detmold) mit einer Ausbaugröße von 135.000 EW. Sie liegt westlich des Stadtzentrums gelegenen Industriegebiet an der Wittekindstraße. Der Ablauf der ZKA Detmold fließt in die Werre.

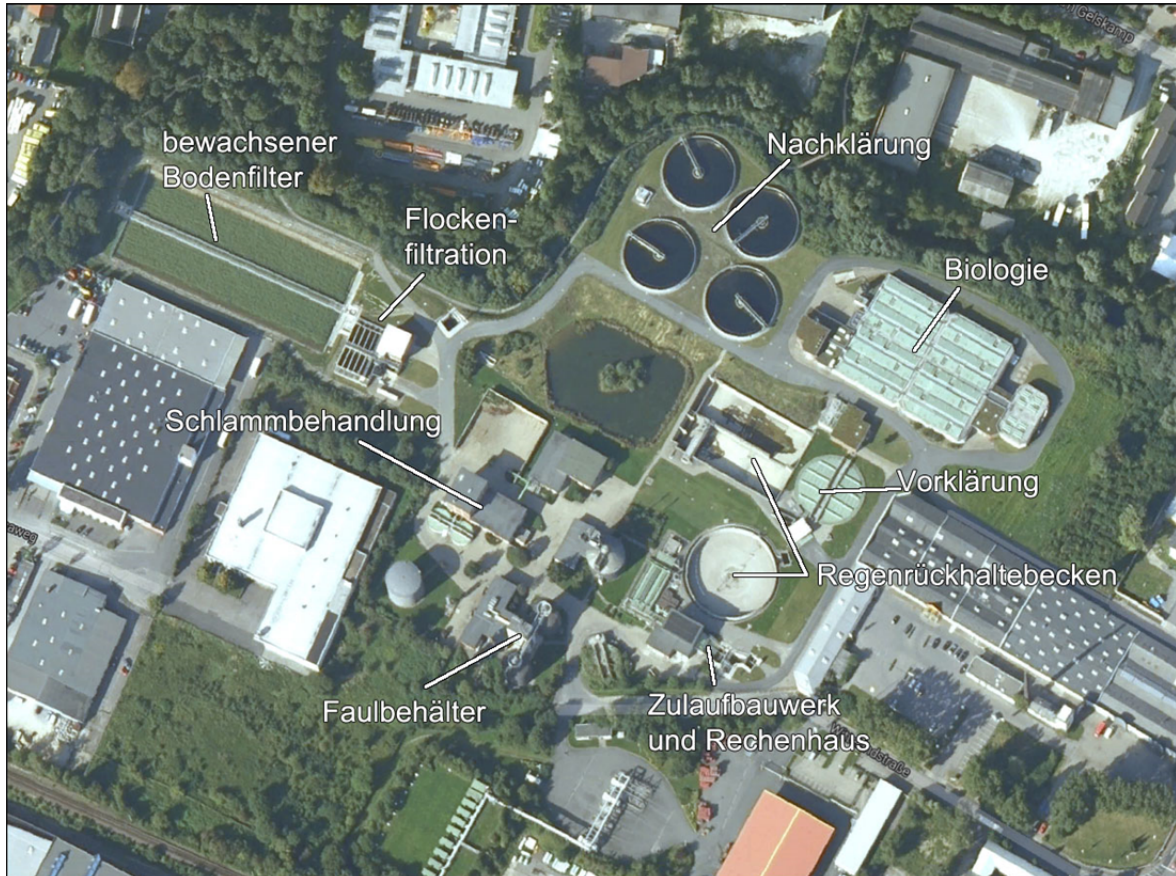


Abbildung 2-1: Luftbild der ZKA Detmold (google maps, 2014)

Die Abwasserreinigung erfolgt in einer mechanisch und biologischen Reinigungsstufe mit einer nachgeschalteten Flockungsfiltration zur Feststoff- und Phosphorelimination. Die mechanische Reinigungsstufe beinhaltet eine Rechenanlage, einen 2-straßigen Sandfang sowie ein Vorklärbecken in Rundbauweise. Die Regenwasserbehandlung erfolgt mittels Durchlaufbecken und ist unmittelbar neben der Vorklärung angeordnet. Weiterhin wurde die ZKA Detmold mit einem bewachsenen Bodenfilter zur Regenwasserbehandlung ausgerüstet.

Die Beckenbiologie ist als 4-straßige, vorgeschaltete Denitrifikation in 2 Kaskaden mit einer vorgeschalteten, biologischen Phosphoreliminationsstufe (Bio-P) ausgebildet. Das Volumen der Belebungsbecken beträgt ca. 15.000 m³. Die Bio-P Stufe wird nicht mehr betrieben und als anoxisches Becken als Teil der vorgeschalteten Denitrifikation gefahren. Die Belebungsbecken werden über ein Zwischenpumpwerk beschickt, da diese auf deutlich höherem Geländeniveau liegen.

Den vierstraßigen Belebungsbecken sind vier Nachklärbecken in Rundbauweise nachgeschaltet. Diesen fließt das Abwasserschlammgemisch sowie der Schlamm aus der Fällung zu. Über ein Rücklaufschlammumpwerk, welches baulich im Zwischenpumpwerk angeordnet ist, wird der Rücklaufschlamm der biologischen Stufe zurückgeführt. Der Ablauf der 4 Nachklärbecken fließt im Freispiegel zur Flockungsfiltration.

Die Filtration besteht aus 12 Filtrationszellen mit einer Oberfläche von jeweils 20 m². Direkt in die Zulaufkammer wird Flockungsmittel (Eisen-III-Chlorid) zudosiert. Die Filterkammern haben eine Filterbetthöhe von 2,0 m und werden von oben nach unten durchflossen. Die Filterzellen selbst sind 2,25 m x 8,37 m groß und in sind in jeweils 2 Filtrationsstraßen mit je 6 Filtern aufgeteilt. Das Filtermaterial besteht aus Filtersand (600 mm hoch, Kornfraktion 0,71-1,25 mm) und Bims (1.000 mm hoch, Kornfraktion 2,5-3,5 mm). Die Filter werden über 4 + 1 Spülwasserpumpen rückgespült. Das Spülwasser gelangt in das Spülabwasserbecken, von wo es mit 2 + 1 Spülwasserpumpen zum Zwischenpumpwerk bzw. zu den Nachklärbecken gepumpt wird. Das gefilterte Wasser fließt über eine Klarwasserrinne ab, um anschließend über einen Mengemessschacht zum Auslaufbauwerk zu fließen.

Die Schlammbehandlung auf der ZKA Detmold besteht aus einem Voreindicker, 2 Faulbehältern zur anaeroben Schlammstabilisierung und einem Nachindicker. Der Voreindicker wird nicht mehr betrieben. Die Schlammentwässerung erfolgt maschinell über 2 Kammerfilterpressen. Die Entsorgung des entwässerten Schlamms erfolgt überwiegend in die Landwirtschaft.

2.2 Radiologische Einrichtungen in der Stadt Detmold und Umgebung

Im Unterschied zu therapeutisch eingesetzten Pharmaka erfolgt die Applikation (Verabreichung) von Röntgenkontrastmitteln (RKM) praktisch nur in Kliniken und Röntgenpraxen. Ihre Ausscheidung erfolgt binnen weniger Stunden bis maximal 24 Stunden nach der Applikation. Insgesamt gelangen RKMs meist unmittelbar nach ihrer Anwendung über das Abwasser aus Kliniken, Röntgenpraxen und Haushaltungen in das kommunale Abwasser und damit in die kommunalen Kläranlagen. (IKSR, 2010)

Im Einzugsgebiet der ZKA Detmold liegen zwei große radiologische Einrichtungen. Diese sind das Klinikum Lippe und die ALRA. Beide sind groß im Vergleich zu anderen radiologischen Einrichtungen. Neben einer vergleichsweise hohen Anzahl von Kapazitäten bietet vor allem die ALRA auch Spezialuntersuchungen an. In Anbetracht von langen Wartezeiten und/oder akuten Notfällen werden von den Einwohnern des Kreises Lippe auch die radiologischen Einrichtungen von Detmold und Umgebung genutzt. Anders herum nutzen die Bürger der Stadt Detmold auch die Einrichtungen des Umlandes. Aufgrund der geographischen Nähe sind dies Orte wie Lemgo, Bielefeld, Herford, Bad Salzuflen oder Paderborn. Detmold und Lemgo sind dabei die radiologischen Zentren in der Region.

Tabelle 2-1 gibt eine Übersicht über die größten radiologischen Einrichtungen in der Stadt Detmold und dem Umkreis von Detmold.

Tabelle 2-1: Übersicht – Radiologische Einrichtungen im Umkreis von Detmold

Krankenhaus/Praxis	PLZ/Ort
Klinikum Lippe - Radiologie Detmold	32756 Detmold
Gemeinschaftspraxis Dres. med. Grigat, Mau, Goldmann, Tennstedt (ALRA)	32756 Detmold
Gemeinschaftspraxis Dres. med. Grigat, Mau, Goldmann, Tennstedt (ALRA)	32657 Lemgo
Dr. Gustav Gaese	32657 Lemgo
Dr. med. Horst Weidemann (Arzt für Radiologie Chefarzt)	32657 Lemgo
Dr. med. Matthias Schütz	32657 Lemgo
Wintzer J.	33602 Bielefeld
Evangelisches Krankenhaus Bielefeld gGmbH (Institut für diagnostische und interventionelle Radiologie und Neuroradiologie)	33617 Bielefeld
Dr. med. Stefan Baus	32052 Herford
Diranuk Überörtliche Gemeinschaft GbR (Diagnostische und interventionelle Radiologie und Nuklearmedizin)	32105 Bad Salzuflen
Dr. med. Wilhelm Freitag	33098 Paderborn
Dr. Jiri Drastik	33098 Paderborn

Die Patienten halten sich nach einer radiologischen Untersuchung in den meisten Fällen nur noch kurz in der jeweiligen Einrichtung auf. Hier kann es zu einer ersten Ausscheidung von RKMs nach der Untersuchung durch einen Toilettengang kommen. Ein weiterer Teil der Ausscheidung erfolgt im Laufe der folgenden 24 Stunden. Im Falle, dass ein Patient erst später den ersten Toilettengang durchführt, wird die gesamte RKM-Fracht in die dortige Kläranlage überführt. Es kommt zu einer Verschiebung vom Ort der Anwendung eines RKMs und dessen Entsorgung über den Abwasserstrom.

2.3 Grundlagen der Ozonung von Abwasser

Unter Ozonung wird die Behandlung eines Wassers/Abwassers mit Ozon verstanden, d.h. das Zusammenbringen von ozonhaltiger Luft oder ozonhaltigem Sauerstoff oder eines an Ozon hochkonzentrierten Teilwasserstroms mit Wasser. Unter Ozonung wird ebenfalls die direkte und indirekte Einwirkung von Ozon auf im Wasser/Abwasser vorhandene Inhaltsstoffe mit unterschiedlichen Reaktionsabläufen verstanden. Die Zugabemenge, die experimentell zu ermitteln ist, hängt stark von den Eigenschaften der Wasserinhaltsstoffe ab. (DVGW-W 225, 2002)

Ozon muss direkt vor Ort durch stille elektrische Entladung aus trockener Luft oder reinem Sauerstoff hergestellt werden, da gasförmiges Ozon sehr instabil ist und nicht transportiert werden kann. Ozon reagiert im Wasser auf zwei Arten: einerseits reagiert es schnell und selektiv mit einer Vielzahl von organischen und anorganischen Verbindungen, vorzugsweise bei hohem pH-Wert. Dabei werden bevorzugt elektronenreiche Bindungen, wie zum

Beispiel Kohlenstoff-Doppelbindungen, phenolische Verbindungen und Aminogruppen, gespalten (Gollock et al., 2005). Das Ausmaß der Oxidation einer Substanz hängt von dessen Konzentration im Wasser/Abwasser und dessen Reaktivität mit Ozon (hohe Reaktionskonstante) sowie der verfügbaren Ozonmenge ab. Andererseits zerfällt Ozon in Gegenwart von organischen Kohlenstoff und Hydroxid-Ionen (OH^-) in Hydroxyl-Radikale ($\text{OH}^\bullet$ -Radikale), die ständig neu gebildet werden und sehr schnell und unspezifisch mit verschiedensten Substanzen (organische Hintergrundmatrix) reagieren. Trotz ihrer kurzen Lebensdauer und der sehr tiefen Konzentration können die $\text{OH}^\bullet$ -Radikale substantiell zur Oxidation von Mikroverunreinigungen beitragen, insbesondere wenn diese keine hohe Reaktivität gegenüber dem sehr selektiv wirkenden Ozon haben. (eawag, 2009)

Die Stabilität von Ozon und damit die Menge, die zur Oxidation von Mikroverunreinigungen zur Verfügung steht, ist von verschiedenen Parametern wie der Temperatur, dem pH-Wert, der Alkalinität oder der Konzentration bestimmter Abwasserinhaltsstoffe ($\text{NO}_2\text{-N}$, DOC) abhängig. Ozon zerfällt bei hohen pH-Werten rascher als bei niedrigen. Zudem reagiert es mit vielen harmlosen, biologisch nicht abbaubaren organischen Verbindungen, zerfällt also rascher bei hohen DOC-Konzentrationen, und es reagiert sehr schnell mit Nitrit. Somit ist eine möglichst vollständige Nitrifikation eine Voraussetzung für einen effizienten Einsatz der Ozonung. (eawag, 2009)

Gottschalk et al. (2000) und Langlais et al. (1991) geben Übersichten über die chemisch-physikalischen Eigenschaften von Ozon sowie die Darstellung und Wirkungsmechanismen von Ozon mit Wasserinhaltsstoffen. Weitere Details für die Anwendung von Ozon bei der Trinkwasseraufbereitung werden ausführlich bei von Gunten (2003 a und b) und in DVGW (2004) erläutert. Schumacher (2006) und Gollock et al. (2005) beschreiben die Wirkungsweise von Ozon auf verschiedene Abwasserinhaltsstoffe.

2.4 Aktuelle Anwendungen und Stand der Technik der Ozonung zur Mikroschadstoffelimination in einer vierten Reinigungsstufe

Zur Elimination von Mikroschadstoffen in der Abwasserbehandlung wird Ozon als starkes Oxidationsmittel bereits mehrfach erfolgreich auf mehreren Kläranlagen eingesetzt (eawag, 2009; Grünebaum et al., 2011). Tabelle 2-2 gibt eine Übersicht über die bereits realisierten Anwendungen von Ozon zur Mikroschadstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen. Bei den Standorten Kreiskrankenhaus-Kläranlage Waldbröl, Bad Sassendorf und Duisburg-Vierlinden werden bereits seit mehreren Jahren großtechnische Anlagen erfolgreich gefahren. Bei allen anderen aufgelisteten Anlagen handelt es sich um Versuchsanlagen. Die ARA Neugut (CH, nicht aufgeführt) betreibt die erste großtechnische Ozonanlage in der Schweiz zur Elimination von Mikroverunreinigungen im kommunalen Abwasser. Daten liegen hierzu noch nicht vor. Weitere Großanlagen sind in Deutschland und der Schweiz bereits in Planung.

Tabelle 2-2: Übersicht - aktuelle Anwendungen von Ozon auf kommunalen Kläranlagen (KMS.NRW, 2013)

	Einwohnerwerte	Ozonreaktor-volumen	Ozonproduktion (max.)	Eingesetzte Ozonmenge	Z_{spez}	Behandlungsvolumenstrom	Aufenthaltszeit
	E	m ³	kg/h	mg O ₃ /L	g O ₃ / g DOC	m ³ /h	min
Kreiskrankenhaus-Kläranlage Waldbröl (NRW)	800	3 x 2	0,4 (bei 100 g/Nm ³)	12,5	--	24-32	15
Schwerte (NRW)	50.000	6 x 32	8 (bei 199 g/Nm ³)	10 (bei Q _{TW})	--	--	> 13
Bad Sassendorf (NRW)	13.000	2 x 32,5	4,6 (bei 100 g/Nm ³)	5 - 20	0,3	300 - 650	13 (variabel)
Duisburg-Vierlinden (NRW)	30.000	2 x 100	ca. 2 x 1-2	--	0,4-1,2	2 x 200 (bei Q _{TW})	30 (bei Q _{TW})
ARA Wüeri in Regensdorf (CH)	26.000	36	5	2-10	--	900 (Q _{max})	> 4 (TW) 2,5 (Q _{max})
ARA Vidy in Lausanne (CH)	220.000	129	5	--	0,6-1,0	360 (Q _{max})	20 (t _{min})
ARA St. Rercain-sur-Sioule (FR)	15.000	45	1,2 (bei 148 g/Nm ³)	6-12	--	90 (Q _{max})	30 (bei Q _{max})

Die Ozonung von Abwasser führt zu einer oxidativen Transformation von Mikroschadstoffen und zur Oxidation der organischen Hintergrundbelastung (DOC) (Neumann et al., 2011). Der Erfolg der Ozonung hängt dabei im Wesentlichen von drei Größen ab: der ins Wasser eingetragenen Ozonmenge, der Reaktivität der zu entfernenden Mikroschadstoffe mit Ozon und dem Vorliegen von ozonzehrenden Verbindungen (z.B. Nitrit, Eisen(II), Bromid und Hintergrund-DOC). Aus diesem Grund wurden alle bisher realisierten Abwasser-Ozonungen in einer separaten Reinigungsstufe, die der mechanisch biologischen Abwasserreinigung nachgeschaltet ist, errichtet. Um den Ozonbedarf möglichst gering zu halten, sollte die biologische Reinigung ganzjährig und möglichst vollständig nitrifizieren.

Für das Eintragsverfahren haben sich zwei Eintragungssysteme bewährt. Entweder wird das Ozon durch Diffusoren am Reaktorbeckenboden als feine Gasbläschen eingetragen, oder über ein Pumpe-Injektor-System (statischen Mischer) in der Zulaufleitung zum Reaktionsbecken eingebracht. Letzteres bedeutet einen geringeren bautechnischen Aufwand. Für einen großtechnischen Reaktor empfehlen Seidel et al. (2014) ein Eintrags- und Austragssystem als Rührkesselkaskade oder Strömungsrohr. Der Einbau von Kaskadenstufen um die hydrodynamische Verweilzeit anzupassen, ist dabei obligatorisch.

Tabelle 2-2 ist zu entnehmen, dass die angewandten Ozon-Konzentrationen, in Abhängigkeit von der organischen Hintergrundmatrix (DOC), zwischen 2-15 mg O₃/L liegen. So soll eine maximale Elimination gewährleistet werden. Die Kontaktzeiten reichen dabei von 2,5-30 Minuten. Laut Lyko (2014) geht der Trend bei der Elimination von Mikroschadstoffen mittels Ozon weg von hohen Ozondosen und hydraulischen Verweilzeiten von ca. 10 Minuten hin zu Ozondosen von ca. 5 mg O₃/L und weit höheren Kontaktzeiten (> 15 Minuten). Nach Aussage von Grontmij (2013) sollte die Kontaktzeit 30 min. nicht überschreiten. Abegglen und Siegrist (2012) gehen für den Trockenwetterfall von 20 min Kontaktzeit aus. Präzise Aussagen zur Aufenthaltszeit und Beckengröße können aber nur nach Ozonzehrungs- oder Pilotversuchen vor Ort getroffen werden. Auch kann eine oxidative Behandlung von Mikroschadstoffen deren Bioverfügbarkeit verbessern. Aus diesem Grund wird auf die Erfordernis einer biologischen Nachbehandlung im Ablauf einer großtechnischen Ozonung hingewiesen.

Von Abegglen und Siegrist (2012) wird angegeben, dass eine Ozondosis von 0,7-0,9 g O₃/g DOC für die Elimination der meisten Spurenstoffe ausreichend ist. Grontmij (2012) haben für die KA Duisburg-Vierlinden hingegen ein $Z_{\text{spez}} = 1,25 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ ermittelt.

Im Vergleich zur Trinkwasseraufbereitung wird für die Behandlung von Abwasser mit Ozon generell mehr Energie benötigt, da hier die Anforderungen nicht auf der Desinfektion des Wassers, sondern die gezielte Mikroschadstoffelimination im Vordergrund steht. Tabelle 2-3 zeigt die von Abegglen und Siegrist (2012) angegebenen Erfahrungswerte für den Energieverbrauch bei der Anwendung von drei verschiedenen Ozondosierungen (4, 5 und 6 mg O₃/L). Es wird unterschieden zwischen zwei Betrachtungen, mit und ohne Berücksichtigung der Sauerstoffherstellung.

Tabelle 2-3: Spezifische Energieverbräuche bei der Anwendung von Ozondosen 4, 5 und 6 mg O₃/L

Versuchsphase	spezifische Energieverbräuche			
	kWh/m ³ AW bei			kWh/kg O ₃
	4 mg O ₃ /L	5 mg O ₃ /L	6 mg O ₃ /L	
Ohne Sauerstoffproduktion	0,05	0,06	0,08	12,5
Mit Sauerstoffherstellung	0,22	0,28	0,33	18

Bolle und Pinnekamp (2011) geben in Ihrer Arbeit einen detaillierten Überblick über die Energieverbräuche zur Mikroschadstoffelimination unter Verwendung von Ozon. Sie ermitteln einen Energiebedarf für die Behandlung von Abwasser zwischen 0,04 und 0,3 kWh/m³ (3,6 –27 kWh/(E·a)). Für die Kläranlage Duisburg-Vierlinden gibt Grontmij (2012) bei Hochlastbetrieb einen Bedarf von 0,15 kWh/m³ behandeltes Abwasser inkl. Abwasserhebewerk an ($Z_{\text{spez}} = 1,25 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$, $\text{DOC} = 5,8 \text{ mg/L}$). Gleiches geben Fahlenkamp et al. (2008) bei einer Ozondosis von 8 mg O₃/L an. Pinnekamp und Merkel (2008) berichten von 0,1 kWh/m³ bei einer Ozondosis von 5-10 mg O₃/L. Bei einer Sauerstoffzeugung vor Ort über eine PSA, geben Bahr et al. (2007) einen Energiebedarf von 0,12-0,25 kWh/m³ bei Ozondosen von 6-12 mg O₃/L, Schumacher (2006) 0,24 kWh/m³ bei einer Ozondosis von 12 mg O₃/L und Abegglen (2009) einen Bedarf von 0,05-0,15 kWh/m³ bei Ozondosen zwischen 3-10 mg O₃/L an.

Grontmij (2012) gibt einen spezifischen Energieverbrauch von ca. 15 kWh/kg O₃ als Faustwert an. Bei Pinnekamp et al. (2009) lag dieser bei der Auslegung der Ozonung bei 11 kWh/kg O₃. Schumacher (2006) berichtet von einer Bandbreite von 14,4 bis 33,4 kWh/kg O₃. Diese Literaturangaben sind in der Tabelle 2-4 noch einmal vergleichend gegenüber gestellt.

Tabelle 2-4: Vergleich spezifischer Energieverbräuche bei Anwendung verschiedener Ozondosen - Literaturvergleich

Quelle	Ozondosis	spez. Energiebedarf	
	mg O ₃ /L	kWh/kg O ₃	kWh/m ³
Bolle und Pinnekamp (2011)*	0,4-15	12-15	0,04-0,3
Grontmij (2012)	--	15	0,15
Fahlenkamp et al. (2008)	8	--	0,15
Pinnekamp und Merkel (2008)	5-10	--	0,1
Bahr et al. (2007)**	6-12	--	0,12-0,25
Schumacher (2006)**	12	14,4-33,4	0,24
Abegglen (2009)	3-10	--	0,05-0,15
Pinnekamp et al. (2009)	--	11	--

* Literaturrecherche, Vergleich von 17 verschiedenen Quellen

** Versuchsanlage

Für die Kosten von Reinsauerstoff für eine Großanlage geben Pinnekamp und Merkel (2008b) einen Wert von 0,18 €/Nm³ O₃ an. Die Kosten können, wie Pinnekamp et al. (2009) zeigen, auf bis zu 1,43 €/Nm³ O₃ für kleinere Ozonanlagen ansteigen. Hier fallen vor allem die hohen Transportkosten bei geringen Abnahmemengen ins Gewicht.

2.5 Grenz- bzw. Richtwerte für Mikroschadstoffe

Die Erhebung von Grenz- und Richtwerten für eine Mikroschadstoffelimination zur Kontrolle des Eintrags in die Gewässer werden zurzeit noch diskutiert. Ziel ist es Maßnahmen

zur Eintragsbegrenzung festzulegen, die technisch bzw. organisatorisch praktikabel und wirtschaftlich sind. Tabelle 2-5 zeigt die verbindlichen und unverbindlichen Bewertungsgrundlagen nach dem Leitfaden Monitoring Oberflächengewässer Teil D (MKULNV 2014)

Tabelle 2-5: Verbindliche und unverbindliche Bewertungsgrundlagen nach dem Leitfaden Monitoring Oberflächengewässer Teil D (MKULNV, 2014)

Parameter	Einheit	MKULNV (2014)	
		Bewertung nach D4-Liste NRW (Jahresmittelwert)	PNEC
Bezafibrat	µg/L	0,1	
Diclofenac	µg/L	0,1	100
Naproxen	µg/L	0,1	
Phenazon	µg/L	1,1	
Carbamazepin	µg/L	0,5	2,5
Metoprolol	µg/L	7,3	
Bisoprolol	µg/L	0,1	
Sotalol	µg/L	0,1	
Clarithromycin	µg/L	0,02	
Sulfamethoxazol	µg/L	0,15	
Oxazepam	µg/L	0,1	
Amidotrizoesäure	µg/L	0,1	
Iomeprol	µg/L	0,1	
Iopamidol	µg/L	0,1	
Terbutryn	µg/L	0,065	0,0024
Diuron	µg/L	0,2*	0,2*
Benzotriazol	µg/L	10	380

* verbindliche Bewertungskriterien

2.6 Indikator-/Leitsubstanzen für die Mikroschadstoffelimination mittels Ozon

Die Überwachung der Effizienz der Mikroschadstoffelimination auf den Kläranlagen selber ist für den Anlagenbetrieb und nicht zuletzt für dessen Kostenkontrolle unerlässlich. Um den analytischen Aufwand während des Anlagenbetriebes und die damit verbunden Kosten so weit wie möglich zu reduzieren, ist es unerlässlich Indikator- bzw. Leitsubstanzen festzulegen, an denen die Effizienz der Mikroschadstoffelimination festgemacht werden kann. Die Wahl dieser Substanzen ist immer anlagenspezifisch und sollte daher für jede Anlage in einer Messkampagne separat durchgeführt werden.

Jekel und Dott (2013) schlagen vier Stoffe zur Kontrolle des Erfolgs einer Ozonung vor: Carbamazepin und Diclofenac als Vertreter für Stoffe mit einer hohen Reaktivität mit Ozon ($k_{O_3} > 104 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) sowie Benzotriazol und Acesulfam als Vertreter für Stoffe mit einer mittleren Reaktivität (k_{O_3} : $102\text{-}104 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Tabelle 2-6 zeigt die Gesamtheit der von Jekel und Dott (2013) angegebenen Indikator- bzw. Leitsubstanzen.

Tabelle 2-6: Indikator- bzw. Leitsubstanzen für die Ozonung (Jekel und Dott, 2013)

Bereich Reaktionskonstante k_{O_3} [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$] bei pH 7	Indikator	Beispiele für andere Mikroschadstoffe mit vergleichbarer Reaktivität	Spezifische Zehrung [mg O_3/mg DOC] bzw. ΔSAK_{254} [%] für > 80 % Transformation
> 10^4 (hoch)	Carbamazepin* (Diclofenac)	Sulfamethoxazol, Clarithromycin, Clindamycin, Estron, Estradiol, Ethinylestradiol, Erythromycin, iso-Nonylphenol, Roxithromycin, Trimethoprim	$Z_{\text{spez}} \approx 0,3$ $\Delta\text{SAK}_{254} = 30 - 40 \%$
$10 - 10^4$ (mittel)	Benzotriazol* (Acesulfam)	Atenolol, Bezafibrat, Isoproturon, Mecoprop, Metoprolol, Sotatol	$Z_{\text{spez}} = 0,7 - 0,8$ $\Delta\text{SAK}_{254} = 50 - 60 \%$
< 10 (niedrig)	Nicht erforderlich	Röntgenkontrastmittel, Atrazin, Clofibrinsäure, Diuron, Ibuprofen	

* Bei Bedarf kann auch auf andere Stoffe aus der jeweiligen Kategorie ausgewichen werden. Insbesondere wenn die Konzentration anderer Stoffe höher als die der vorgeschlagenen Indikatoren sind.

Nach Seidel et al. (2014) kommt der Betablocker Metoprolol in unbehandelten Kläranlagenabläufen in Konzentrationen von bis zu $5 \mu\text{g/L}$ vor. Aufgrund dessen Persistenz und geringeren Reaktionskonstante und somit auch langsameren Reaktion mit Ozon, ist Metoprolol als Leitparameter sehr gut geeignet. Röntgenkontrastmittel hingegen machen als Leitparameter für eine Ozonung nach heutigem Wissenstand keinen Sinn. Zum einen sind sie mittels Ozon nicht oder nur in geringem Maße entfernbar, zum anderen eignen sie sich wegen ihrer extremen Persistenz und bis heute nicht nachgewiesenen toxischen Wirkung auf aquatische Lebewesen nicht als Leitsubstanz.

Jekel und Dott (2013) geben an, dass es genügt, jeweils nur einen Vertreter aus jeder Kategorie regelmäßig zu überwachen. Wenn für diese Stoffe eine Entfernung > 80 % bei den in Tabelle 2-6 angegebenen spezifischen Ozonzehrungen nicht gegeben ist, liegen sehr wahrscheinlich Störungen durch andere Wasserinhaltsstoffe oder verfahrenstechnische Probleme vor, wie z.B. eine Überschätzung des Ozoneintrags.

Zur Vereinfachung der möglichen Reaktivitäten gibt Tabelle 2-6 ebenfalls verschiedene Bereiche für die Reaktionskonstanten k_{O_3} angegeben. Für Stoffe in der gleichen Klasse können bei gleicher spezifischer Ozondosis ähnliche Entfernungsraten angenommen werden. Bei diesem Ansatz wird jedoch nur die Reaktion mit Ozon, nicht aber die mit OH-Radikalen berücksichtigt. Letztere hängt stark von der Wasserzusammensetzung und

dem daraus resultierenden Ausmaß der Radikalbildung zusammen. Für Stoffe mit $k_{O_3} < 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ können höhere Stoffumsetzungen demnach nur durch erweiterte Oxidationsverfahren (AOP) mit erhöhter OH-Radikalbildung erzielt werden.

Zusätzlich geben Jekel und Dott (2013) den SAK_{254} als neu betrachteten „quasi Summenparameter“ für Mikroschadstoffe an. Es werden Bereiche für die spezifische Zehrung und der Abnahme des SAK_{254} angegeben, für die eine Entfernung der Mikroschadstoffe > 80 % zu erwarten ist.

2.7 Literaturrecherche zur Thematik Transformationsprodukte

Fenner (2011) definiert den Begriff „Transformationsprodukte“ als Produkte des Abbaus von Chemikalien in der Umwelt oder in technischen Systemen wie Abwasserreinigungsanlagen, in Abgrenzung zum Begriff „Metaboliten“, die ausschließlich im menschlichen oder tierischen Körper gebildet werden. Transformationsprodukte bilden sich in der Umwelt auf vielfältige Weise. Neben chemischen Prozessen wie Hydrolyse, Redoxreaktionen oder Photolyse, spielt der mikrobielle, enzymkatalysierte Abbau eine wichtige Rolle. Einige Substanzen, wie z. B. Arzneimittel werden im menschlichen und tierischen Körper schon weitgehend metabolisiert (in der Leber biotransformiert) und gelangen so über die Ausscheidung ins Abwasser.

Die bekanntesten Transformationsprodukte, die bei der Ozonung entstehen können, sind das Bromat und die Nitrosamine. Bromat gilt als potenziell kanzerogen und wird bei der Ozonung von bromidhaltigem Wasser gebildet. Laut TrinkwV (2001) beträgt der Trinkwassergrenzwert für Bromat $10 \mu\text{g/L}$. Wahl und Huber (2005) beschreiben die Entstehung von Bromit. Im ersten Schritt wird Bromid durch Ozon zu hypobromiger Säure (HOBr) oxidiert. HOBr (pKs-Wert = 8,8-9), welches bei abwasserüblichen pH-Werten nur in geringem Maße zum Hypobromit-Anion dissoziiert. Die hypobromige Säure kann anschließend unter Beteiligung von Ozon und OH-Radikalen über Bromit zu Bromat oxidiert werden. Schmidt und Brauch (2009) erklären, dass Nitrosamine eine Stoffklasse mit dem charakteristischen Strukturelement $\text{R}_2\text{N-NO}$ umfassen und in aliphatischer und cyclischer Form vorkommen können. Für diese Stoffklasse wurde eindeutig eine krebserzeugende Wirkung nachgewiesen. Kraus et al. (2009) stellen fest, dass die häufigsten in der aquatischen Umwelt gefundenen Vertreter das N-Nitrosodimethylamin (NDMA) und das N-Nitrosomorpholin (NMOR) sind. Diese und weitere relevante Vertreter sind von Neumann et al. (2001) erklärt und werden als Leitsubstanzen zur Ermittlung der Nitrosaminbildung nach einer Ozonung empfohlen.

Die Eawag (2009) weist darauf hin, dass es bei der Ozonung von Mikroschadstoffen vorwiegend zu einer Transformation und nicht zu einer Mineralisierung der Stoffe kommt. Eawag (2009) und Hollender (2009) sagen beide, dass die Oxidationsprodukte im Vergleich zu den Ausgangssubstanzen weniger schädlich seien. Die Arten und die Entstehung sowie die möglicherweise ökotoxischen Wirkungen sind Bestandteil der aktuellen Forschung.

Kowal (2012 und 2013) berichtet von seinem Teilprojekt aus Neumann et al. (2011), dass er mehr als 400 Transformationsprodukte nach der Ozonung auf der Kläranlage Bad Sas-

sendorf nachweisen konnte. Die Mutagenitätstests (Ames-Test) zeigten schwache mutagene Effekte bei einzelnen Proben. Es konnte jedoch keine Dosis-Wirkungsbeziehung nachgewiesen werden und es wird vermutet, dass die mutagenen Effekte möglicherweise durch zytotoxische Effekte überlagert werden. Die Einzelzell-Gelelektrophorese (Comet-Assey) zeigte vereinzelt erniedrigte oder erhöhte DNA-Strangbruchraten vor und nach der Ozonung bei der Verwendung von Rohwässern und Extrakten (aufbereitete Proben). Mikrokern-Tests zeigten überhaupt keine Befunde. Bei den durchgeführten zytotoxikologischen Untersuchungen konnten nur bei den angereicherten Proben des Zu- und Ablaufs der Ozonung ein zytotoxischer Effekt vermutet werden. Bei den Ökotoxikologischen in vivo-Testverfahren konnte eine Hemmung des Algenwachstums (*Desmodesmus subspicatus*) für die Proben des Zu- und Ablaufs nachgewiesen werden. Verstärkte Effekte waren nach der Ozonung zu beobachten. Auch konnten stärkere Effekte bei höheren Ozondosen festgestellt werden. Bei Verwendung von Wasserlinsen (*Lemna minor*) kam es hingegen zu keiner nachweisbaren Veränderung der Toxizität. Es konnte ebenfalls keine akute Toxizität gegenüber Wasserflöhen (*Daphnia magna*) und Fischeiern (*Danio rerio*) festgestellt werden. Die Ergebnisse mit dem Mortalitätstest mit Glanzwürmern (*Lumbriculus variegatus*) weisen wiederum auf die Bildung toxischer Oxidationsprodukte. Die Reproduktionsversuche mit Zwergdeckel-Schnecken (*Potamopyrgus antipodarum*) wiesen auf eine effektive Eliminierung östrogen wirkender Substanzen hin.

Schmitt-Jansen et al. (2007) berichten von einem photolytischen Abbau von Diclofenac in Oberflächengewässern. Dabei entstehen mehr als 20 verschiedene Photolyseprodukte mit unterschiedlicher Photostabilität. Von diesen über 20 Produkten sind aber wohl erst 14 in der Literatur beschrieben. Die durchgeführten Versuchsreihen mit Grünalgen (*Scenedesmus vacuolatus*) ergaben, dass die Photolyseprodukte 10-100mal toxischer sind als Diclofenac selber. Von der Ohe et al. (2005) berichten, dass ein Transformationsprodukt von Diuron, das 3,4-Dichloranilin, um den Faktor 30 toxischer für Daphnien ist als die Ausgangsverbindung.

Abegglen et al. (2010) stellten bei zwei von insgesamt 13 angewandten ökotoxikologischen Untersuchungen (wirkungsbasierten Testsysteme) negative Effekte nach einer Ozonierung von Mikroschadstoffen fest. Diese konnten aber mit einem anschließenden Sandfilter wieder auf das Ausgangsniveau im Ablauf der Nachklärung reduziert werden, sodass in Summe durch die Kombination einer Ozonung mit einer anschließenden Sandfiltration keine negativen Effekte mit den 13 untersuchten, wirkungsbasierten Testsystemen festgestellt werden konnten. Neumann et al. (2011) fanden heraus, dass es durch die Ozonierung bei einzelnen ökotoxikologischen Testsystemen zu einer leicht erhöhten Toxizität kommt. Eindeutige Rückschlüsse auf die ökologische Relevanz dieser leicht erhöhten Toxizität sind jedoch nicht möglich, da es durch die Ozonierung auch zu einer verringerten endokrinen Aktivität kommt, die wiederum möglicherweise zu ökologischen Vorteilen führt. In einem Folgeprojekt sollen mögliche Nachbehandlungsverfahren untersucht werden.

Kümmerer et al. (2009) sind der Frage nachgegangen, inwieweit aus persistierenden Muttersubstanzen (Ausgangsprodukte) und Metaboliten bei der Trinkwasseraufbereitung durch Ozonung mutagene bzw. gentoxische Transformationsprodukte entstehen können.

In Ihrer Recherche haben Sie festgestellt, dass für die meisten Transformationsprodukte und Metaboliten im Allgemeinen keine Kenntnisse vorliegen. Zum einen liegt dies daran, dass ihre chemische Struktur erst aufwändig bestimmt werden muss. Zum anderen sind sie meist nicht in den erforderlichen Mengen (wenn überhaupt) käuflich erhältlich, um die nötigen weitergehenden experimentellen und zudem sehr teuren Untersuchungen durchführen zu können. Hinzu kommt, dass es sich um eine nahezu unübersehbare Vielfalt chemischer Stoffe handelt. Kümmerer et al. (2009) haben in Ihrer Arbeit ein Stoffdossier für 33 verschiedene pharmazeutische Produkte und deren Hauptmetaboliten aufgeführt. Hierzu zählen Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac, Metoprolol und Sulfamethoxazol. In diesen Dossiers werden neben den pharmakologischen und toxischen Eigenschaften der Muttersubstanzen auf eine Beschreibung Toxikokinetik und Metabolisierung im menschlichen Körper gegeben. Zusätzlich sind Pharmakologie und Toxizität der Metabolite sowie die pharmakologische und toxikologische Relevanz der Metaboliten aufgeführt.

Boxall et al. (2004) zeigen auf, dass Transformationsprodukte teilweise nicht nur häufiger anzutreffen sind sondern auch langlebiger als ihre Ausgangssubstanzen sein können. Auch haben sie festgestellt, dass Transformationsprodukte meist beweglicher sind als ihre Ausgangsstoffe und diese somit allgemein eine geringere Tendenz haben sich an organisches Material, zum Beispiel im Belebtschlamm oder Sediment, zu binden.

Die Beispiele zeigen, dass es bei der Ozonung von Mikroschadstoffen zur Bildung von Transformationsprodukten kommt und diese in Einzelfällen toxischer als die Ausgangsverbindungen sein können. Die Forschung steht in diesem Bereich erst an ihrem Anfang. Neben der Grundlagenforschung wird vor allem der Detektion und Kategorisierung der einzelnen Metaboliten und Transformationsprodukte eine große Bedeutung zugesprochen.

Im Rahmen des BMBF Verbundprojektes „Risikomanagement von neuen Schadstoffen und Krankheitserregern im Wasserkreislauf (RiSKWa)“ werden insgesamt 12 Projekte und Begleitvorhaben gefördert. Ziel der Fördermaßnahmen ist es, ein innovatives und dynamisches System des Risikomanagements für einen vorsorgenden Gesundheits- und Umweltschutz zu erarbeiten. Eines der Projekte von RiSKWa ist das RISK-IDENT, in dem eine Systematik entwickelt und angewandt wird, mit der neben den schon bekannten auch bisher unbekannte, im Gewässer auftretende anthropogene Mikroschadstoffe, identifiziert werden. Neben der Risikobewertung dieser Mikroschadstoffe wird auch die Bildung von Metaboliten und deren Trinkwasserrelevanz untersucht. Die Ergebnisse werden einer Datenbank zur Verfügung gestellt werden. (RiSKWa, 2014)

3 Material und Methoden

3.1 Probenahme

Die Probennahmen vom Zulauf der Versuchsanlage (Wasser aus dem Ablauf Nachklärung) und Ablauf der Ozon-Versuchsanlage erfolgten als 24h-Mischproben unter Verwendung von automatischen Probenehmern. Wegen des begrenzten Zeitrahmens von vier Monaten und des vergleichsweise hohen Niederschlags (70 Regenwettertage bei 125 Versuchstagen) erfolgten die Probenahmen an Trocken- und Regenwettertragen. Die gezogenen Proben wurden anschließend kühl gelagert und zeitnah durch ein Speditionsunternehmen abgeholt und in das jeweilige Fremdlabor zur Analyse verbracht.

3.2 Ermittlung der Trockenwettertage

Die Ermittlung der Trockenwettertage erfolgte auf Basis von ATV-DVWK-A 198 (2003). Als Regenwettertage wurden Tage mit einem Niederschlag $> 0,3$ mm (Grenzniederschlag nach MURL, 1991) gezählt. Nach Aussage von Dowzanski (2014) betragen die Regenachlauftage für die ZKA Detmold ca. 2 Tage.

3.3 Analytik

Abwasserchemische Analytik

Die abwassertechnischen Analysen wurden durch das Fremdlabor Eurofins Umwelt West GmbH, Wesseling, durchgeführt. Die verwendeten Methoden und Bestimmungsgrenzen (BG) sind in Tabelle 3-1 aufgeführt. Der Gesamtstickstoff (N_{ges}) wurde aus der Summe von $NH_4\text{-N} + NO_3\text{-N} + NO_2\text{-N}$ ermittelt.

Tabelle 3-1: Bestimmungsgrenzen (BG) und Analysenmethoden der abwassertechnischen Analysen (Eurofins GmbH, 2014)

Parameter	BG [mg/L]	Methode
AFS (Membranfilter 0,45 µm)	5	DIN 38409-H2-2
$NO_3\text{-N}$	0,25	DIN EN ISO 10304-1/2
$NO_2\text{-N}$	0,003	DIN EN 26777
$NH_4\text{-N}$	0,05	DIN 38406-E5
KN	3	DIN EN 25663
DOC	1	DIN EN 1484
TOC	1	DIN EN 1484
BSB_5	3	DIN EN 1899-1
CSB	15	DIN 38409-H41
P_{ges}	0,6	DIN EN ISO 17294-2

Mikroschadstoffanalytik

Die Analytik wurde durch das Fremdlabor GBA – Gesellschaft für Bioanalytik, Hildesheim, getätigt. Bei der Stoffgruppe der Mikroschadstoffe wurden insgesamt 23 Parameter analysiert. Tabelle 3-2 zeigt diese Parameter sowie deren Bestimmungsgrenzen (BG) und die jeweilige Messmethode.

Tabelle 3-2: Bestimmungsgrenzen (BG) und Analysenmethoden der einzelnen Mikroschadstoffe (GBA mbH, 2014)

Parameter	Kategorie	BG [µg/L]	Methode
Bezafibrat	Lipidsenker	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Diclofenac	Schmerzmittel	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Naproxen	Schmerzmittel	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Phenazon	Schmerzmittel	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Carbamazepin	Antiepileptikum	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Metoprolol	Betablocker	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Atenolol	Betablocker	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Bisoprolol	Betablocker	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Sotalol	Betablocker	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Clarithromycin	Antibiotika	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Sulfamethoxazol	Antibiotika	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Oxazepam	Psychopharmakon	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-25
Amidotrizoesäure	Röntgenkontrastmittel	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-3
Iomeprol	Röntgenkontrastmittel	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-3
Iopamidol	Röntgenkontrastmittel	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-3
Iopromid	Röntgenkontrastmittel	0,05	SOP: HM-MA-M U-2-3
Terbutryn	Algizid	0,05	DIN 38407-35
Isoproturon	Pflanzenschutzmittel	0,05	DIN 38407-35
Diuron	Pflanzenschutzmittel	0,05	DIN 38407-35
Benzotriazol	Korrosionsschutzmittel	0,05	Hausverfahren
17alpha-Ethinylestradiol	Steroidhormon	1	Fl.-Extraktion, GC-MSD
Estradiol (17beta-)	Steroidhormon	5	Hausmethode
Estron	Steroidhormon	5	Hausmethode

Hygienischen Untersuchungen

Die hygienischen Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit der OWL Umweltanalytik GmbH, Leopoldshöhe, durchgeführt. Die Laboruntersuchungen erfolgten durch das Fremdlabor AGROLAB Labor GmbH, Bruckberg.

Tabelle 3-3: Analysenmethoden der hygienischen Untersuchungen (OWL-Umweltanalytik, 2013)

Parameter	Methode
Escherichia coli	EN ISO 9308-1
Coliforme Keime	EN ISO 9308-1
Enterokokken	EN ISO 7899-2

3.4 Halbtechnische Versuchsanlage

Die Ozon-Versuchsanlage für die halbtechnischen Versuche wurde von der Fa. Ozonia – Degrémont Technologies Ltd., Dübendorf (CH), angemietet. Es handelte sich dabei um eine Versuchsanlage in Containerbauweise. Abbildung 3-1 zeigt die Versuchsanlage am Standort der ZKA Detmold.



Abbildung 3-1: Halbtechnische Ozon-Versuchsanlage (Containerbauweise) der Fa. Ozonia – Degrémont Technologies Ltd., Dübendorf (CH) am Standort der ZKA Detmold

Die Versuchsanlage wurde verfahrenstechnisch zwischen die Nachklärung und der Floccenfiltration aufgebaut, so dass diese mit dem Ablauf der Nachklärung beschickt wurde.

Abbildung 3-2 zeigt die schematische Darstellung des Prozessaufbaus der halbtechnischen Versuchsanlage. Die Ozonerzeugung umfasste neben dem Ozongenerator (OZAT CFS®) einen Sauerstofferzeuger (PSA, Druckwechsel-Adsorptionstrockner), ein Kreislauf-Kühlgerät und ein O₃-Analysator. Für die Versuche wurde nur ein Teilvolumenstrom des produzierten Ozons verwendet. Das überschüssige Ozon wurde direkt vor Ort in einer Restozonvernichtung (ROV) thermisch vernichtet. Die Anlagenkonstruktion erlaubte einen Ozoneintrag von $\geq 5 \text{ mg O}_3/\text{L}$. Der Eintrag des Ozongases in das Abwasser erfolgte über einen Injektor mit nachgeschaltetem statischem Mischer. Der Mindest-Wasserfluss zur Druckerzeugung für einen Injektorbetrieb wurde mit einer Kreislaufpumpe erzeugt. Die Reaktion des Ozons mit Abwasserinhaltsstoffen erfolgte im Ozonreaktor ($V = 24,5 \text{ L}$). Die Kontaktzeit (hydraulische Aufenthaltszeit) des Abwassers im System konnte auf ≤ 20 Minuten eingestellt werden. Das Off-Gas wurde zuerst über einen O₃-Analysator geführt, um anschließend in der ROV vom restlichen Ozon befreit zu werden, bevor es letztendlich in die Atmosphäre freigelassen wurde. Im Ablauf des Systems wurden über eine Messtrecke die Parameter O₃, pH-Wert und Redoxpotential gemessen und aufgezeichnet. Im Ablauf des Systems wurden über eine Messtrecke die Parameter O₃, pH-Wert und Redoxpotential gemessen und aufgezeichnet.

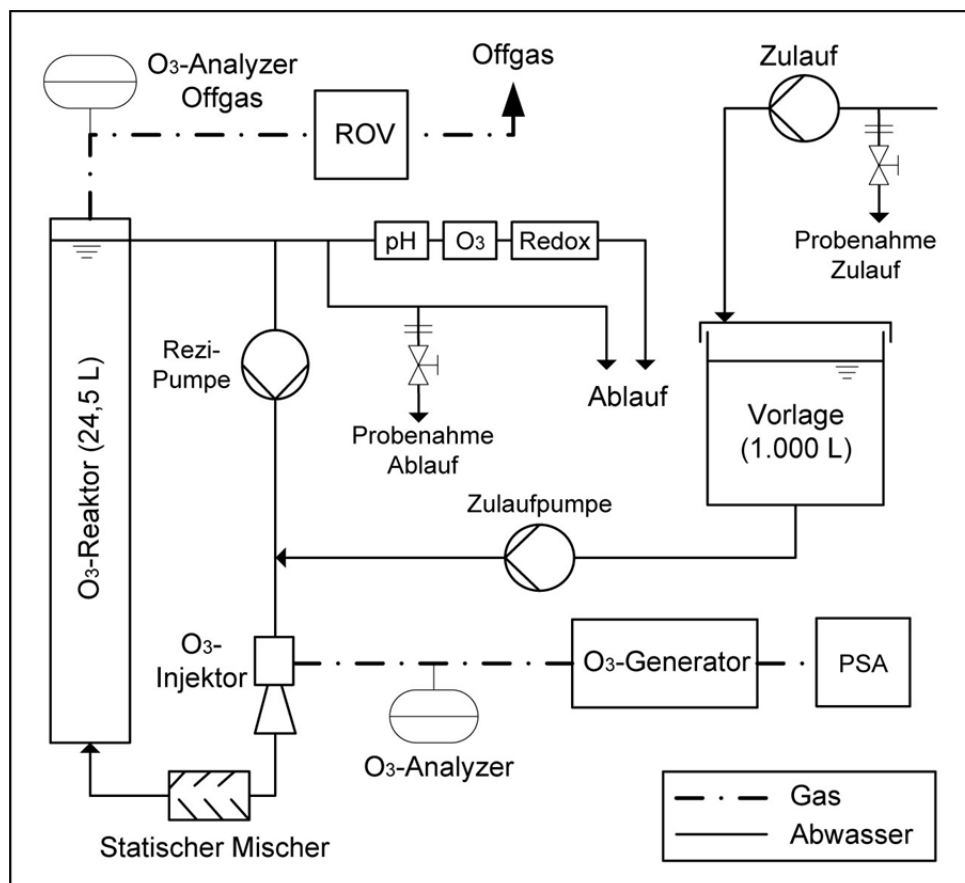


Abbildung 3-2: Schematisches Fließbild der halbtechnischen Ozon-Versuchsanlage

Regelgröße für die Hydraulische-Aufenthaltszeit (HRT)

Da der verwendete Reaktor ein festes Reaktorvolumen von $V = 24,5 \text{ L}$ hatte, () konnte die Aufenthaltszeit des Abwassers im Reaktor nur durch eine Regelung des Anlagen-

Zuflusses mit frischem Abwasser eingestellt werden. Um die Mindestüberströmgeschwindigkeit für die Aufrechterhaltung des Injektorbetriebs zu gewährleisten, wurde das Abwasser mit einer Kreislaufpumpe rezirkuliert. Die Hydraulische Aufenthaltszeit wurde von dieser Rezirkulationspumpe beeinflusst. Verursacht durch die schlechte hydraulische Reaktorgeometrie und den Rezirkulationsbetrieb ist es zu einem frühzeitigen Austrag von Ozon im Ablauf der Versuchsanlage gekommen.

3.5 Versuchsverlaufsplan und Analysenprogramm

Über einen Zeitraum von vier Monaten, von Mitte April bis Mitte August 2014, sollte ein Teilstrom des Zulaufs der Flockenfiltration (Ablauf Nachklärbecken) der ZKA Detmold in der Ozon-Versuchsanlage behandelt werden. Die Versuchsanlage wurde mit festen Kontaktzeiten und definierten Ozondosen betrieben. Tabelle 3-4 zeigt die Kombinationen von Ozondosen und Kontaktzeiten, die während der Versuchs gefahren wurden.

Tabelle 3-4: Ozondosen und Kontaktzeiten der halbtechnischen Versuche

Kontaktzeit	Ozondosen			
	Ozondosis 1	Ozondosis 2	Ozondosis 3	Ozondosis 4
	mg O ₃ /L	mg O ₃ /L	mg O ₃ /L	mg O ₃ /L
10 min	5	7,5	10	15
15 min	5	7,5		
20 min		7,5		

Abbildung 3-3 zeigt den zeitlichen Ablauf der einzelnen Versuchsphasen sowie die Trockenwetterphasen und die Schulferien (NRW).

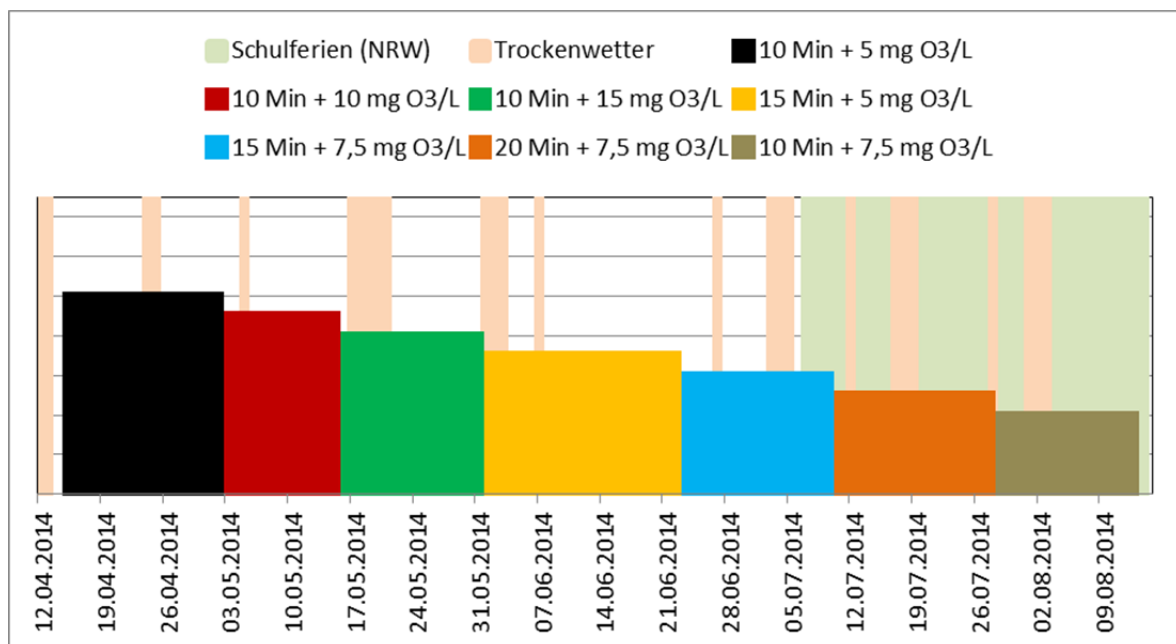


Abbildung 3-3: Zeitlicher Ablauf der einzelnen Versuchsphasen

Tabelle 3-5 zeigt die für jede Probenahme durchgeführte Analytik.

Tabelle 3-5: Analysenplan der halbtechnischen Versuche

Probenahmeort	Probenart	Parameter
Zulauf Ozonanlage	24 h Mischprobe	CSB, BSB ₅ , TOC, DOC, N _{ges} , NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N, N _{org} , P _{ges} und AFS
		Mikroschadstoffe
Ablauf Ozonanlage	24 h Mischprobe	CSB, BSB ₅ , TOC, DOC, N _{ges} , NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N, N _{org} , P _{ges} und AFS
		Mikroschadstoffe

4 Versuchsergebnisse

4.1 Darstellung der Abwasserzusammensetzung

4.1.1 Abwasserzusammensetzung – Standard-Abwasserparameter

Tabelle 4-1 zeigt die Zusammensetzung des verwendeten Abwassers (Ablauf Nachklärung) für die Standard-Abwasserparameter über den gesamten Versuchszeitraum. Aufgeführt sind die Min-, Max-, Mittel- und 85%-Perzentilwerte der einzelnen Parameter aus 51 Einzelanalysen.

Tabelle 4-1: Standard-Abwasserparameter im Zulauf der Ozonanlage (Ablauf Nachklärung) – (n = 51)

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perzentil
AFS	mg/L	< 5	27	7,4	9,7
NO ₃ -N	mg/L	0,80	8,3	4,6	6,4
NO ₂ -N	mg/L	< 0,003	1,04	0,3	0,5
NH ₄ -N	mg/L	0,51	1,7	1,1	1,5
N _{ges}	mg/L	2,1	10,2	6,0	7,9
KN	mg/L	< 3	5	3,2	4,0
DOC	mg/L	4,70	8,2	6,6	7,6
TOC	mg/L	5,70	11	7,9	8,8
BSB ₅	mg/L	< 3	18	3,4	3,0
CSB	mg/L	< 15	39	19,1	23,3
P _{ges}	mg/L	0,50	3,3	1,6	2,2

In 34 Fällen wurden die können abfiltrierbaren Stoffe (AFS) in Konzentrationen > 5 mg/L im Zulauf der Ozonung festgestellt. Bei den Feststoffen handelt es sich hauptsächlich um Biomasse, die aus der Nachklärung abgetrieben wurde. Diese Biomasse beeinflusst ebenfalls die Parameter P_{ges}, TOC und CSB. Diese Feststoffe werden im normalen Anlagenbetrieb auf der Kläranlage Detmold über die großtechnische Filtrationsstufe eliminiert.

Vor allem beim Gesamtphosphat können die vergleichsweise hohen Konzentrationen von bis zu 3,3 mg/L im Zulauf Ozonung zu einem großen Teil auf den in der Biomasse enthaltenen Phosphor zurückgeführt werden. Durch die der Nachklärung nachgeschaltete Flockungsfiltration können die Ablaufwerte der ZKA Detmold für den Parameter P_{ges} sicher eingehalten werden.

4.1.2 Abwasserzusammensetzung – Mikroschadstoffe

Tabelle 4-2 zeigt die Zusammensetzung des Abwassers im Zulauf der Ozonanlage für die Parameter Mikroschadstoffe über den gesamten Versuchszeitraum (n = 51). Die Probenahmen wurden, wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben, wegen des verregneten Som-

mers an Trocken- und Regenwettertagen durchgeführt. Tabelle 4-3 ist eine separate Auswertung für die wenigen Trockenwettertage (n = 10).

Die Parameter Iopromid, Isoproturon, 17alpha-Ethinylestradiol, Estradiol (17beta-) und Estron lagen durchgängig unterhalb der Bestimmungsgrenze und werden deshalb nicht weiter betrachtet. Im Verhältnis zu den anderen Mikroschadstoffparametern lagen die Bestimmungsgrenzen für 17alpha-Ethinylestradiol (BG = 1 µg/L), Estradiol (17beta-) (BG = 5 µg/L) und Estron (BG = 5 µg/L) vergleichsweise hoch. Dies wurde von dem zuständigen Labor (GBA mbH, 2014) mit der komplexen Abwassermatrix begründet. Der Parameter Atenolol konnte nur an 22 von 51 Messtagen mit einer Maximalkonzentration von 0,09 µg/L nachgewiesen werden und fällt deswegen aus den weiteren Betrachtungen heraus.

Tabelle 4-2: Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonanlage (Ablauf Nachklärung) an allen Tagen (n = 51)

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittelwert	85%-Perzentil
Bezafibrat	µg/L	0,11	0,80	0,41	0,65
Diclofenac	µg/L	0,67	5,30	2,79	4,20
Naproxen	µg/L	<0,050	0,64	0,21	0,38
Phenazon	µg/L	0,08	1,40	0,44	0,63
Carbamazepin	µg/L	0,52	2,40	1,29	1,80
Metoprolol	µg/L	1,20	4,80	2,94	3,95
Atenolol	µg/L	<0,050	0,09	0,075	0,058
Bisoprolol	µg/L	0,06	0,95	0,35	0,48
Sotalol	µg/L	0,06	0,44	0,20	0,30
Clarithromycin	µg/L	<0,050	0,84	0,23	0,29
Sulfamethoxazol	µg/L	<0,050	1,60	0,66	0,96
Oxazepam	µg/L	<0,050	0,56	0,25	0,35
Amidotrizoesäure	µg/L	6,40	36,00	19,90	29,00
Iomeprol	µg/L	<0,050	1,10	0,13	0,22
Iopamidol	µg/L	<0,050	1,50	0,35	0,79
Terbutryn	µg/L	<0,050	0,58	0,17	0,26
Diuron	µg/L	<0,050	0,86	0,09	0,10
Benzotriazol	µg/L	3,30	8,70	6,21	7,10

Tabelle 4-3: Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonanlage (Ablauf Nachklärung) bei Trockenwetter (n = 10)

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perzentil
Bezafibrat	µg/L	0,34	0,8	0,508	0,639
Diclofenac	µg/L	1,8	5,2	3,03	4,09
Naproxen	µg/L	0,059	0,47	0,2417	0,426
Phenazon	µg/L	0,08	0,57	0,363	0,486
Carbamazepin	µg/L	0,64	1,8	1,214	1,56
Metoprolol	µg/L	1,8	4,4	2,95	3,465
Atenolol	µg/L	< 0,050	0,079	0,0533	0,052
Bisoprolol	µg/L	0,06	0,95	0,435	0,727
Sotalol	µg/L	0,087	0,39	0,2327	0,362
Clarithromycin	µg/L	0,11	0,54	0,223	0,3085
Sulfamethoxazol	µg/L	0,26	1,6	0,842	1,123
Oxazepam	µg/L	0,072	0,56	0,2915	0,3625
Amidotrizoesäure	µg/L	10	32	22,2	29,6
Iomeprol	µg/L	< 0,050	0,39	0,126	0,2425
Iopamidol	µg/L	< 0,050	1,5	0,524	1,0845
Terbutryn	µg/L	< 0,050	0,58	0,2099	0,4505
Diuron	µg/L	< 0,050	0,86	0,1497	0,0951
Benzotriazol	µg/L	4,8	8,7	6,5	7,29

Wie zu erwarten war, sind die mittleren Konzentrationen der einzelnen Mikroschadstoffe bei Betrachtung an Trockenwettertagen (Tabelle 4-3) deutlich höher als bei Betrachtung aller Probenahmetage (Tabelle 4-2). Tabelle 4-4 zeigt noch einmal deutlich den Unterschied. Aufgeführt sind die Mittelwerte für die Probenahme an Trockenwetter und Trocken- und Regenwettertage. Besonders auffällig sind die Parameter Diclofenac, Amidotrizoesäure, Diuron und Benzotriazol. Keine Unterschiede können bei den Parametern Metoprolol, Clarithromycin und Iomeprol festgestellt werden. Für eine Bewertung der einzelnen Versuchsphasen ist die Betrachtung von nur Trockenwettertagen wegen der geringen Probezahlen aber ungeeignet, darum wurden alle Proben (n = 51) für die Auswertung herangezogen.

Ebenfalls in Tabelle 4-4 mit aufgeführt sind die nach dem Leitfaden Monitoring Oberflächengewässer Teil D (MKULNV, 2014) vorgegebenen verbindlichen und unverbindlichen Bewertungsgrundlagen für Oberflächengewässer. Demnach liegen für 13 (fett gedruckt) der 17 betrachteten Parameter eine Überschreitung der vorgeschlagenen Bewertungskriterien vor. Hierbei macht es keinen Unterschied ob nur Trockenwetter- oder Trocken- und Regenwettertage betrachtet werden. Besonders auffällig sind die Parameter Diclofenac, Clarithromycin und Amidotrizoesäure. Dabei überschreitet das Clarithromycin das emp-

fohlene Bewertungskriterium um das 11-fache, Diclofenac um das 30-fache und Amidotrizoesäure sogar um mehr als das 200-fache, woraus eindrucksvoll die Notwendigkeit einer Mikroschadstoffeliminationsstufe gezeigt ist.

Tabelle 4-4: Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonanlage (Ablauf Nachklärung) sowie die Bewertungskriterien nach dem Leitfaden Monitoring Oberflächengewässer Teil D (MKULNV, 2014)

Parameter	Einheit	Mittelwerte		MKULNV (2014)	
		Trocken-wettertage (n = 10)	Trocken- und Regen-wettertage (n = 51)	Bewertung nach D4-Liste NRW (Jahres-mittelwert)	PNEC
Bezafibrat	µg/L	0,508	0,41	0,1	
Diclofenac	µg/L	3,03	2,79	0,1	100
Naproxen	µg/L	0,2417	0,21	0,1	
Phenazon	µg/L	0,363	0,44	1,1	
Carbamazepin	µg/L	1,214	1,29	0,5	2,5
Metoprolol	µg/L	2,95	2,94	7,3	
Bisoprolol	µg/L	0,435	0,35	0,1	
Sotalol	µg/L	0,2327	0,20	0,1	
Clarithromycin	µg/L	0,223	0,23	0,02	
Sulfamethoxazol	µg/L	0,842	0,66	0,15	
Oxazepam	µg/L	0,2915	0,25	0,1	
Amidotrizoesäure	µg/L	22,2	19,90	0,1	
Iomeprol	µg/L	0,126	0,13	0,1	
Iopamidol	µg/L	0,524	0,35	0,1	
Terbutryn	µg/L	0,2099	0,17	0,065	0,0024
Diuron	µg/L	0,1497	0,09	0,2*	0,2*
Benzotriazol	µg/L	6,5	6,21	10	380

* verbindliche Bewertungskriterien

Tabelle 4-5 vergleicht die Mikroschadstoffbelastung im Ablauf der ZKA Detmold mit sieben anderen Kläranlagen. Verglichen werden die jeweiligen Mittelwerte. Die Tabelle stammt in Grundzügen aus Waermer et al. (2014). Sie wurde fortgeschrieben und erweitert.

Tabelle 4-5: Gegenüberstellung der Mikroschadstoffkonzentrationen der ZKA Detmold mit anderen Kläranlagen – Mittelwerte

Parameter	ZKA Detmold (n = 51)	Regensdorf (n = 5) (eawag, 2009)	Barntrop (n = 5; *n = 6) (Waermer et al., 2014)	Rietberg (n = 5; *n = 10) (Knollmann, 2013)	Neuss Ost (n = 3) (Grontmij, 2012)	Schwerte (n = 7) (Grünebaum, 2011)	Bad Sassendorf (n = 7) (Grünebaum, 2011)	Duisburg Vierlinden (n = 7) (Grünebaum, 2011)
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Bezafibrat	0,41	0,079	0,15	0,407	< 0,020	0,047	< 0,010	< 0,010
Diclofenac	2,79	1,224	2,08*	2,457*	1,050	2,971	4,860	1,271
Naproxen	0,21	0,274	0,09*	0,102	--	0,079	0,107	0,080
Phenazon	0,44	0,103	0,08*	0,775	--	0,147	0,203	0,018
Carbamazepin	1,29	0,542	1,11*	1,43*	1,433	1,099	1,284	1,80
Metoprolol	2,94	0,452	1,27*	2,71*	0,160	1,041	0,539	0,567
Atenolol	0,075	1,618	0,07*	0,204	--	--	--	0,183
Bisoprolol	0,35	--	0,16*	0,214	0,077	0,176	0,140	0,073
Sotalol	0,20	0,471	0,52*	0,61*	--	3,10	2,286	3,914
Clarithromycin	0,23	0,243	0,23*	0,139*	< 0,020	0,144	0,081	0,021
Sulfamethoxazol	0,66	0,199	0,35*	0,633	0,70	1,030	0,710	0,649
Oxazepam	0,25	--	0,13	--	--	--	--	--
Amidotrizesäure	19,9	--	0,47*	0,715*	10,40	8,80	0,45	0,80
lomeprol	0,13	0,021	0,68*	1,787*	2,70	1,80	0,38	0,80
lopamidol	0,35	0,057	0,13*	1,219*	1,33	1,20	1,50	< 0,20
lopromid	< 0,050	1,046	<0,050*	0,384*	0,35	0,45	1,10	0,20
Terbutryn	0,17	0,22	<0,050	--	< 0,020	< 0,10	< 0,10	< 0,10
Isoproturon	< 0,050	0,050	<0,050	--	0,020	--	--	--
Diuron	0,09	0,070	0,06	--	0,060	--	--	--
Benzotriazol	6,21	6,107	3,56	5,34	4,10	2,60	2,10	1,40
17alpha-Ethinylestradiol	< 1,0	--	<0,050	--	0,002	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Estradiol (17beta-)	< 5,0	< 0,0011	<0,050	--	0,0027	0,0041	0,0052	0,0046
Estron	< 5,0	0,004	<0,050	--	0,0031	< 0,002	< 0,002	< 0,002

Der Vergleich zeigt, dass die betrachteten Messwerte der ZKA Detmold als signifikant anzusehen sind. Im Vergleich zu den sieben betrachteten Kläranlagenabläufen sind die folgenden Parameter vergleichsweise hoch:

- Bezafibrat (Lipidsenker),
- Metoprolol (Betablocker),
- Bisoprolol (Betablocker),
- Clarithromycin (Antibiotikum),
- Amidotrizoesäure (Röntgenkontrastmittel),
- Diuron (Pflanzenschutzmittel) und
- Benzotriazol (Korrosionsschutzmittel).

Grünebaum et al. (2011) sowie Pinnekamp und Merkel (2008a) haben festgestellt, dass in weiten Teilen NRWs hauptsächlich das RKM Amidotrizoesäure eingesetzt wird. Die vorliegenden Untersuchungen bestätigen diese Aussage auch für das Einzugsgebiet der ZKA Detmold. Auffällig im Vergleich zu den in der Literatur untersuchten Kläranlagen sind die doppelt so hohen Konzentrationen an Amidotrizoesäure mit im Mittel 19,9 µg/L. Hierbei hat vermutlich die Größe und die hohen angebotenen Kapazitäten der radiologischen Einrichtungen in Detmold einen großen Einfluss auf die hohen mittleren Konzentration an Amidotrizoesäure (siehe Kapitel 2.2).

Das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol, mit mittleren Konzentrationen von 6,2 µg/L, liegt ebenfalls über den Vergleichswerten der betrachteten Kläranlagen. Nur die KA Regensdorf kommt mit einer mittleren Konzentration von 6,11 µg/L an die ZKA Detmold heran. Dort wurden aber nur 5 Wertepaare betrachtet. Bei den hohen Benzotriazol-Konzentrationen spielt sicherlich die im Einzugsgebiet der ZKA Detmold angeschlossene Industrie eine Rolle.

Im mittleren Bereich liegen die Parameter Diclofenac, Naproxen und Phenazon. Diese Parameter sind im weiteren Vergleich nicht weiter auffällig. Lediglich die Konzentrationen an Diclofenac schwanken auffällig stark und liegen mit maximal 5,3 µg/L (siehe Tabelle 4-2) in der Spitze der Vergleichsuntersuchungen (Grünebaum et al., 2011 und AOL-Abwasserverband, 2011).

Abbildung 4-1 und Abbildung 4-2 zeigen die mittleren Zulaufkonzentrationen der jeweiligen Versuchsphasen der betrachteten Mikroschadstoffe. Abbildung 4-2 zeigt die Konzentrationen der niedrig konzentrierten Mikroschadstoffe deutlicher, da der Parameter Amidotrizoesäure diese in Abbildung 4-1, durch die vergleichsweise sehr hohen Konzentrationen, nicht sichtbar sein lässt. Abbildung 4-3 zeigt die Konzentrationsbereiche der höher konzentrierten Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonanlage mit den jeweiligen Min-, Max- und Mittelwerten. Abbildung 4-4 zeigt analog die Konzentrationsbereiche der in niedrigeren Konzentrationen vorliegenden Mikroschadstoffe. Neben der Amidotrizoesäure stechen die Parameter Diclofenac, Carbamazepin, Metoprolol und Benzotriazol mit

durchweg höheren Konzentrationen hervor. Wie von Jekel und Dott (2013) bereits benannt, können alle Parameter, mit Ausnahme der Amidotrizoesäure, als Leitparameter für einen späteren großtechnischen Anlagenbetrieb fungieren.

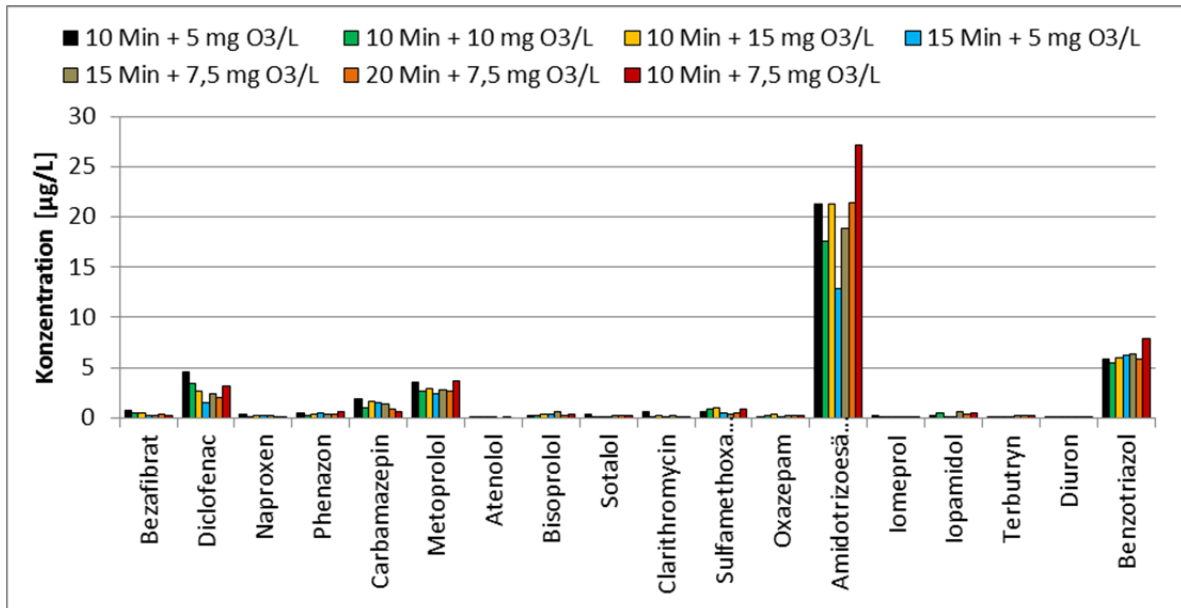


Abbildung 4-1: Mikroschadstoffkonzentrationen im Zulauf der Ozonung – Mittelwerte der einzelnen Versuchsphasen – Gesamtbetrachtung

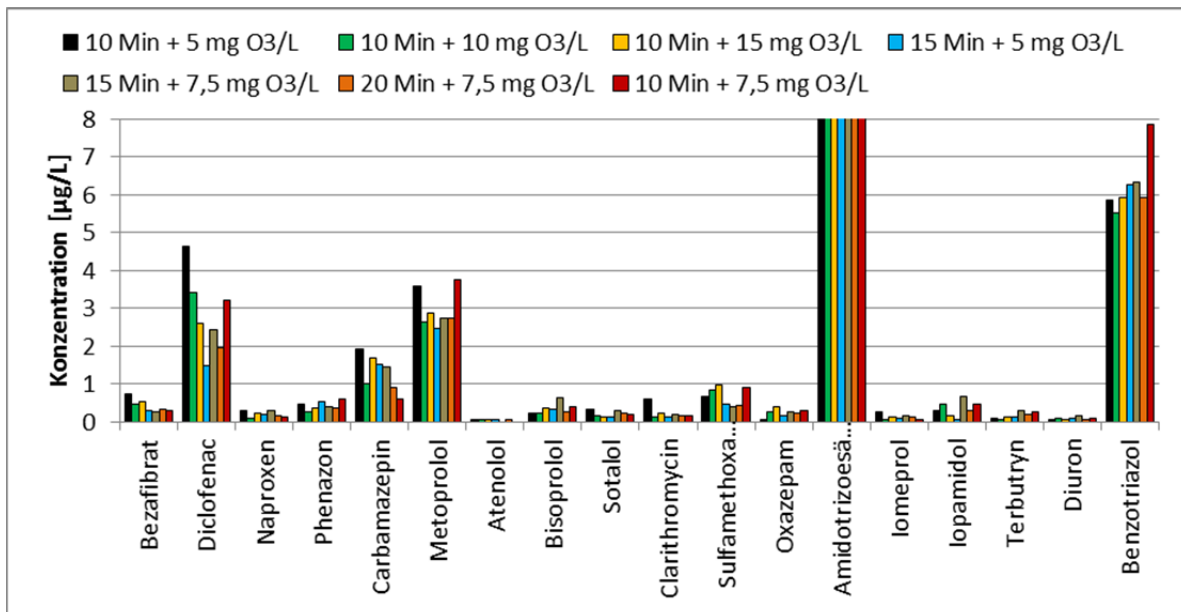


Abbildung 4-2: Mikroschadstoffkonzentrationen im Zulauf der Ozonung – Mittelwerte der einzelnen Versuchsphasen – Detailansicht

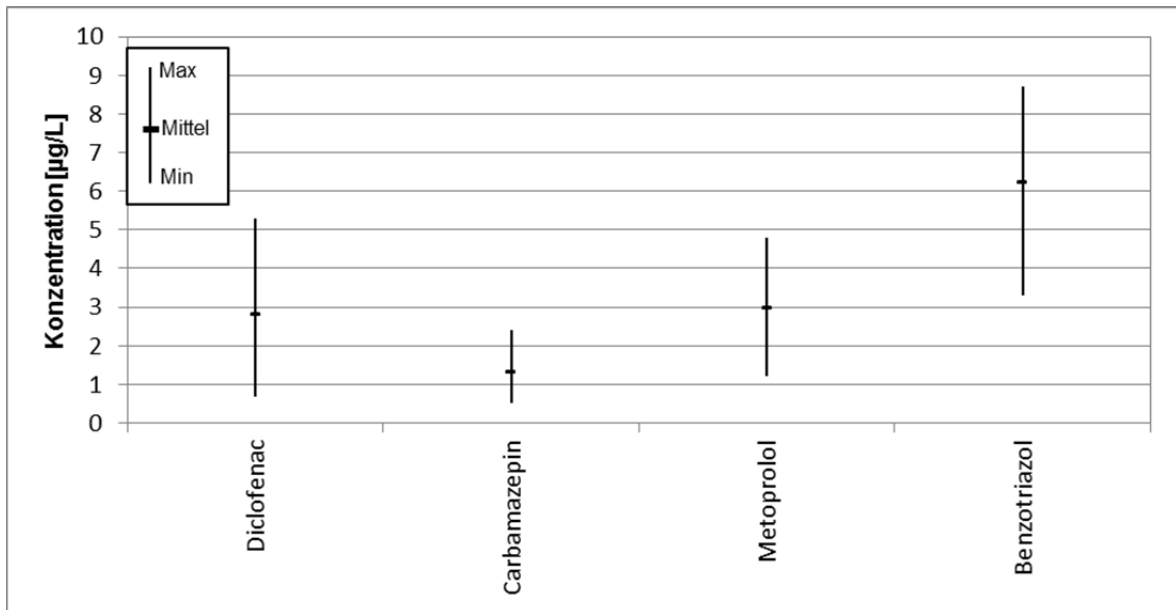


Abbildung 4-3: Konzentrationsbereiche der in höheren Konzentrationen vorgefundenen Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonung ohne Amidotrizoesäure (n = 51)

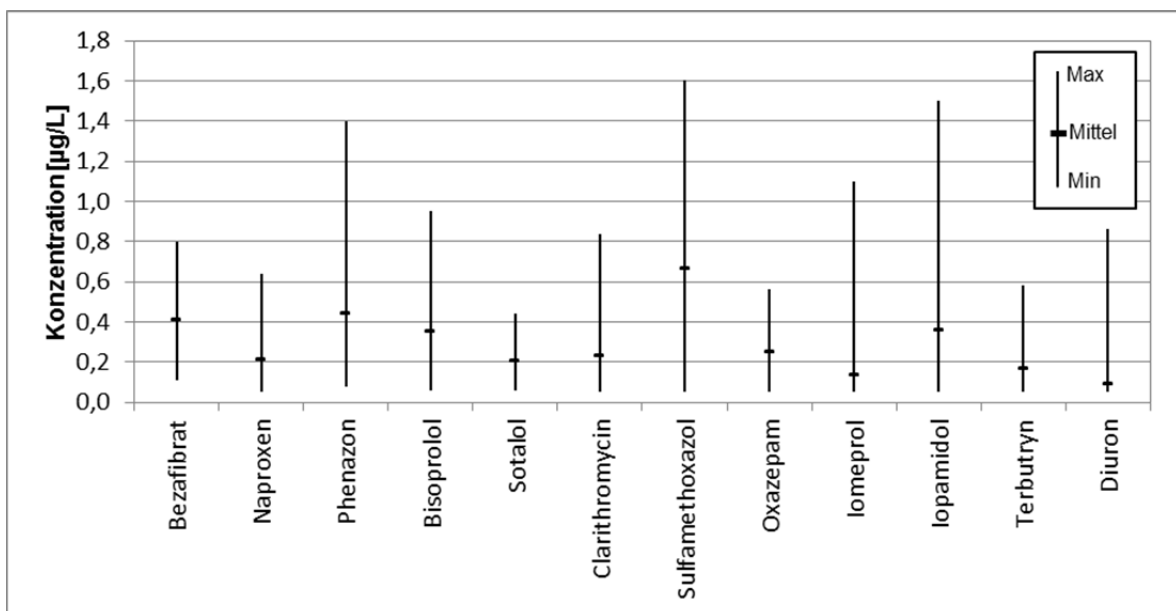


Abbildung 4-4: Konzentrationsbereiche der in niedrigeren Konzentrationen vorgefundenen Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonung (n = 51)

4.1.3 Ergebnisse des Intensiv-Monitorings – 24h Intensiv-Beprobung

Am 05.09.2014 wurde der Zulauf Ozonung (Ablauf Nachklärung) einem Intensiv-Monitoring in Form einer 24h-Intensivbeprobung unterzogen. Dabei wurden 12 x 2h-Mischproben gezogen und auf die Parameter Mikroschadstoffe untersucht. Die Probenahme erfolgte zeitproportional. Anhang 5 zeigt die Ergebnisse der Mikroschadstoffuntersuchungen und Abbildung 4-5 die Ergebnisse aller Mikroschadstoffe.

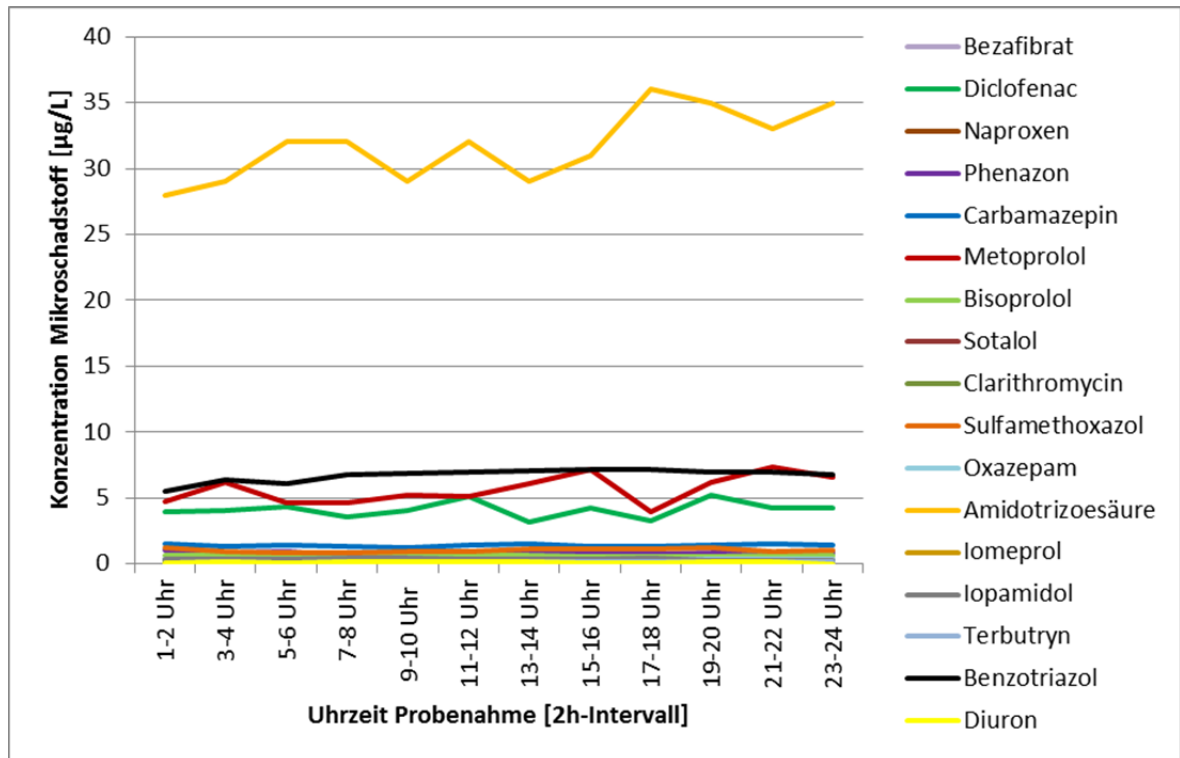


Abbildung 4-5: Verlauf der Mikroschadstoffkonzentrationen im Zulauf der Ozonung – 24h Intensiv-Beprobung – Gesamtansicht

Wie bereits festgestellt dominiert das RKM Amidotrizoesäure mit Konzentrationen von 28-36 µg/L über den gesamten Tag (siehe Kapitel 4.1.2). Zusätzlich steigt die Konzentration der Amidotrizoesäure über die 24 h an.

Abbildung 4-6 zeigt die Konzentrationsverläufe der übrigen Mikroschadstoffe ohne die Amidotrizoesäure.

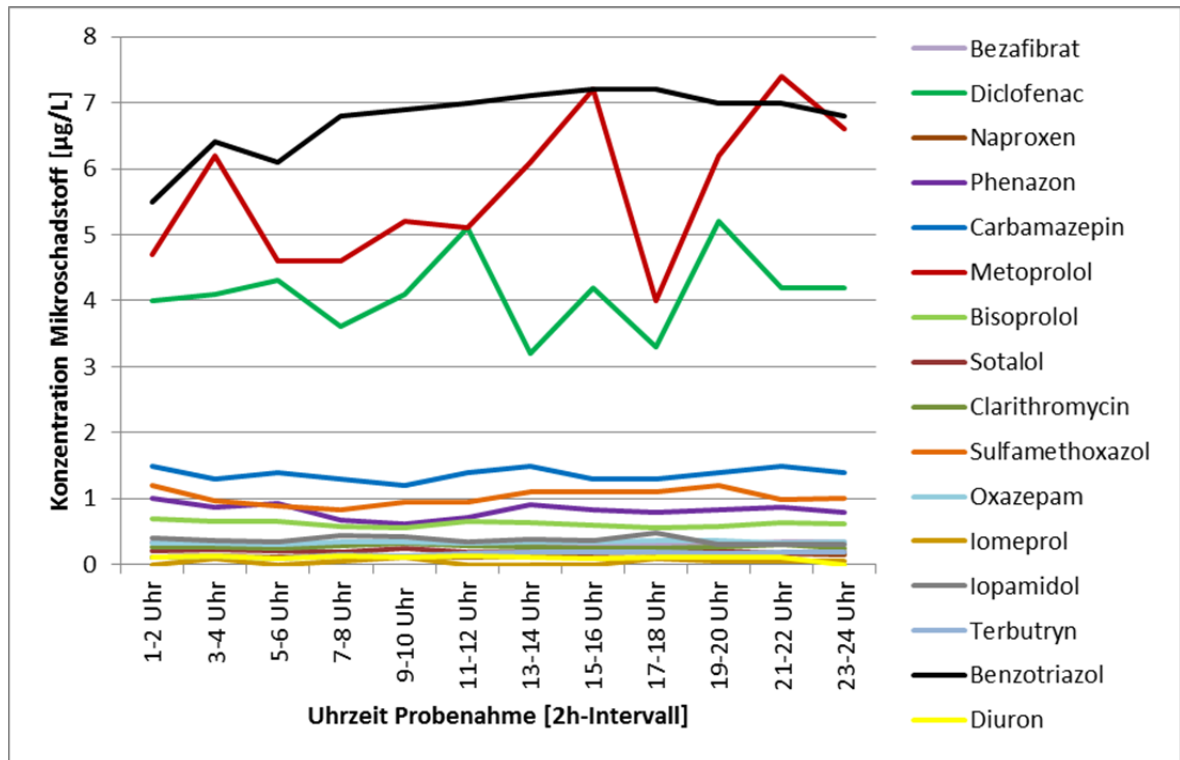


Abbildung 4-6: Verlauf der Mikroschadstoffkonzentrationen im Zulauf der Ozonung – 24h Intensiv-Beprobung – Detailansicht ohne Amidotrizoesäure

Es wird deutlich, dass die Parameter Diclofenac, Metoprolol und Benzotriazol klar über den restlichen Parametern herausstechen. Die Konzentrationen dieser drei Parameter liegen zwischen 3-7,5 µg/L. Alle übrigen Parameter liegen deutlich unterhalb von 2 µg/L. Ein Anstieg der Konzentration über den Probenahmetag kann nur für den Parameter Benzotriazol festgestellt werden.

Abbildung 4-7 zeigt abschließend die Konzentrationsverläufe der übrigen Parameter ohne die Amidotrizoesäure, Diclofenac, Metoprolol und Benzotriazol.

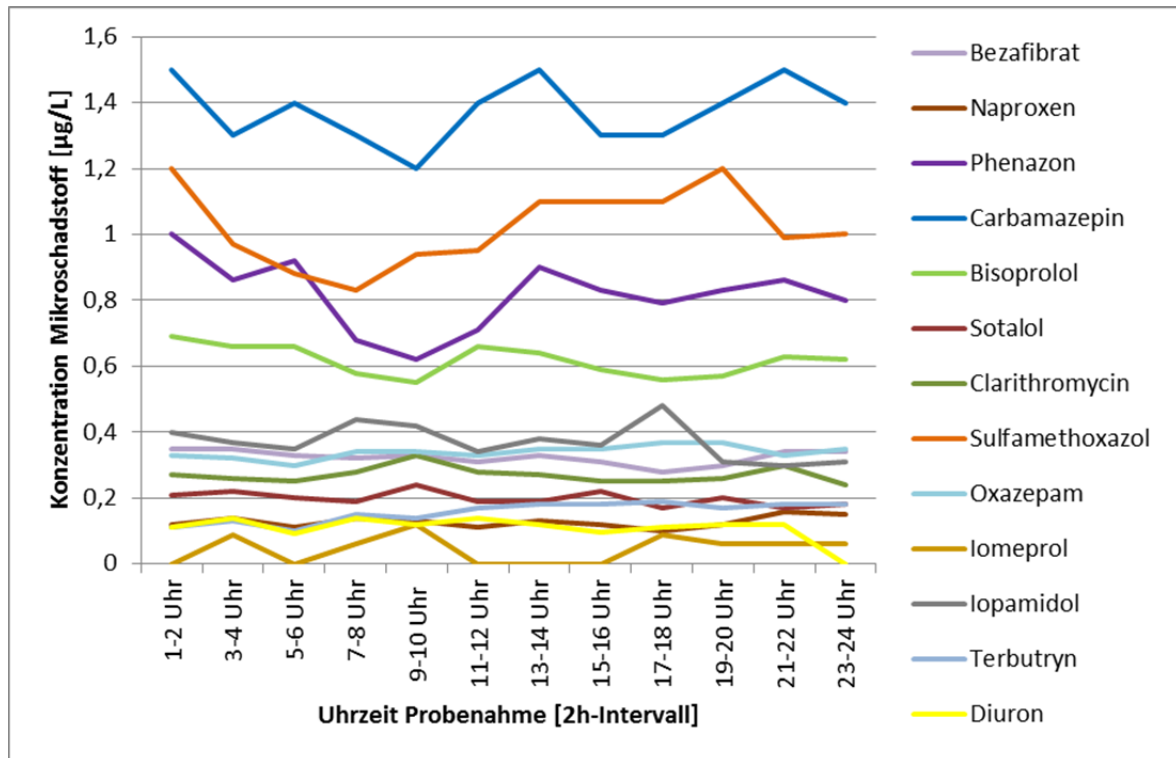


Abbildung 4-7: Verlauf der Mikroschadstoffkonzentrationen im Zulauf der Ozonung – 24h Intensiv-Beprobung – Detailansicht der niedrig konzentrierten Mikroschadstoffe

Bei keinem der betrachteten Parameter ist eine typische Ganglinie über die Zeit zu erkennen. Dies deutet auf einen gleichmäßigen Anfall (Konsum/Verbrauch) bzw. eine Vergleichsmäßigung durch unterschiedliche Fließzeiten hin.

Für keinen der untersuchten Parameter zeigen die Tagesganglinien ein ausgeprägtes Verhalten, wie es zum Beispiel beim CSB typisch ist. Lediglich ein Anstieg der Konzentration über die betrachteten 24 h kann für die Parameter Amidotrizoesäure und Benzotriazol festgestellt werden. Wie bereits von Steinmetz und Kuch (2013) festgestellt, hat die Art der Probenahme mit Sicherheit einen Einfluss auf die Ergebnisse gehabt. Dadurch, dass kein Messsignal für eine volumenproportionale Probenahme vorhanden war, musste die Probenahme zeitproportional erfolgen. Hierdurch könnten Konzentrationspeaks einzelner Mikroschadstoffe der Probenahme entgangen sein.

4.1.4 Einfluss von Regenwetter und Schulferienzeit auf die Konzentrationen und Frachten

4.1.4.1 Einfluss von Regenwetter und Schulferienzeit auf die Standardparameter

Abbildung 4-8 zeigt die Konzentrationsverläufe des TOC und des DOC im Zulauf Ozonung sowie den Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab}). Abbildung 4-9 zeigt die Frachten der jeweiligen Parameter.

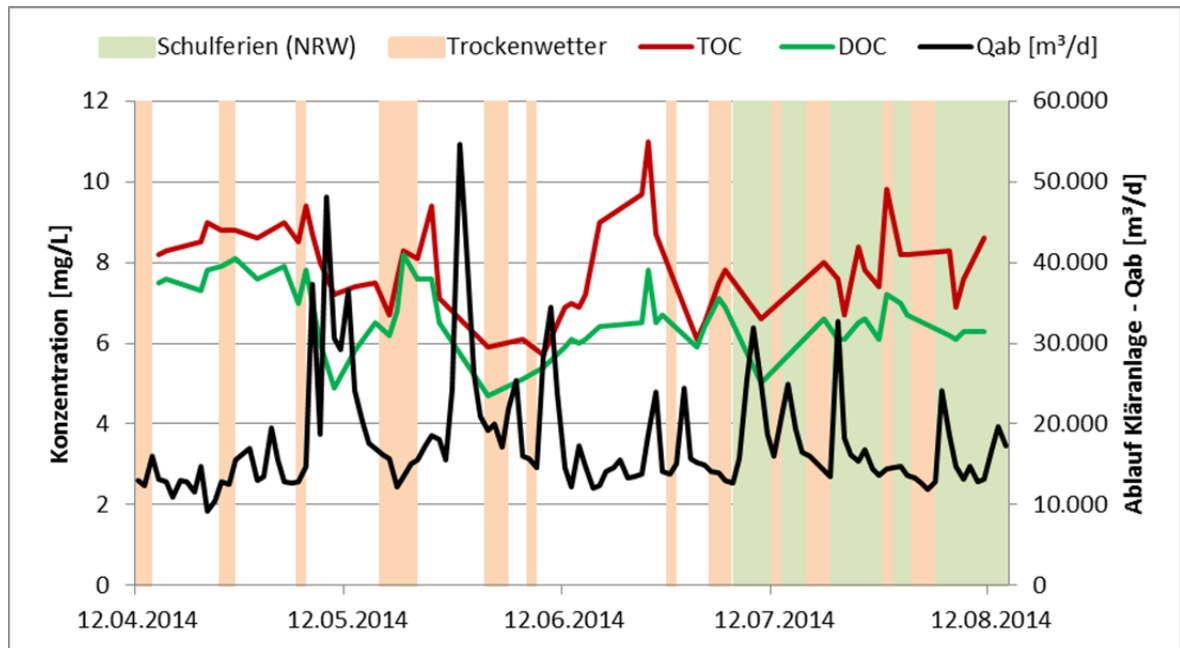


Abbildung 4-8: Konzentrationsverlauf von TOC und DOC im Zulauf Ozonung sowie den Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{ab})

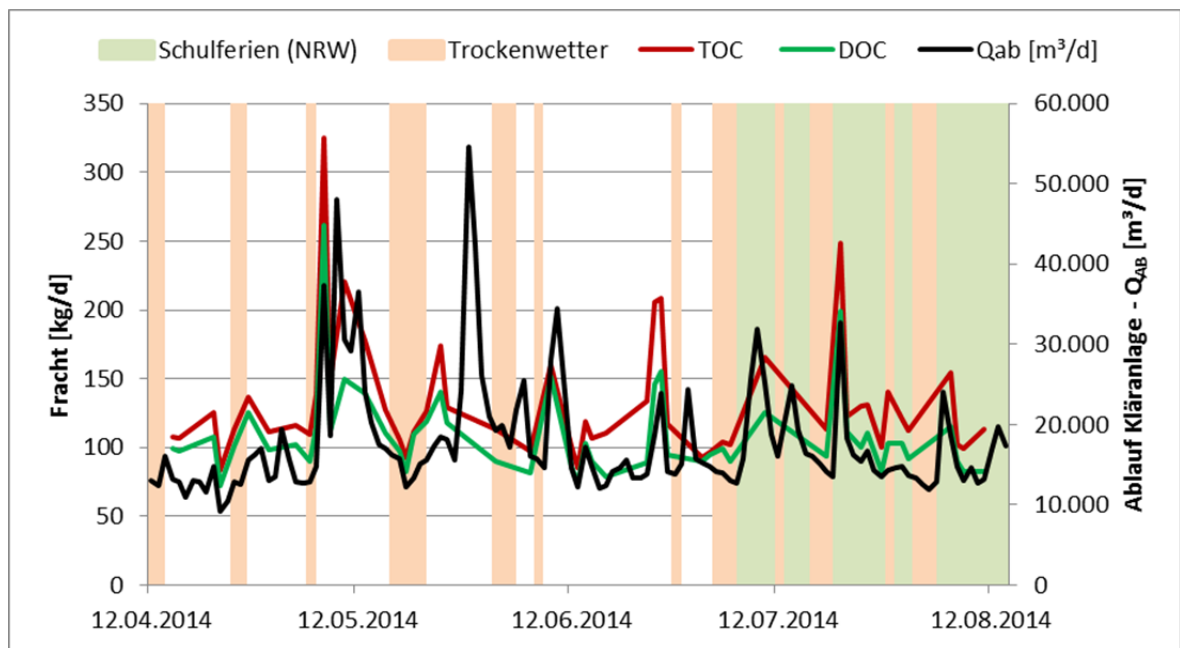


Abbildung 4-9: Frachten von TOC und DOC im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{ab})

Abbildung 4-8 zeigt den Verdünnungseffekt von Regenereignissen auf die Konzentrationen der betrachteten Parameter. Dieser Verdünnungseffekt ist mit Ausnahme für die abfiltrierbaren Stoffe für alle anderen betrachteten Standard-Abwasserparameter zu beobachten (siehe Anhang 1). Abbildung 4-9 ist zu entnehmen, dass die Frachten von DOC und TOC während Zeiten mit hohen Niederschlägen signifikant ansteigen. Dies kann in geringerem Maße auch für die anderen Standard-Abwasserparameter festgestellt werden (siehe Anhang 1). Einen Einfluss der Schulferienzeit auf die Konzentrationen der einzel-

nen Standard-Abwasserparameter konnte nur im Fall des $\text{NO}_3\text{-N}$ festgestellt werden. Hier kam es zu einem Konzentrationsrückgang während der Sommerferien.

4.1.4.2 Einfluss von Regenwetter und Schulferienzeit auf die Mikroschadstoffe

Abbildung 4-10 zeigt die Konzentrationsverläufe der Schmerzmittel Diclofenac, Phenazon und Naproxen im Zulauf Ozonung sowie den Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab}). Abbildung 4-11 zeigt analog dazu die Frachten der jeweiligen Parameter.

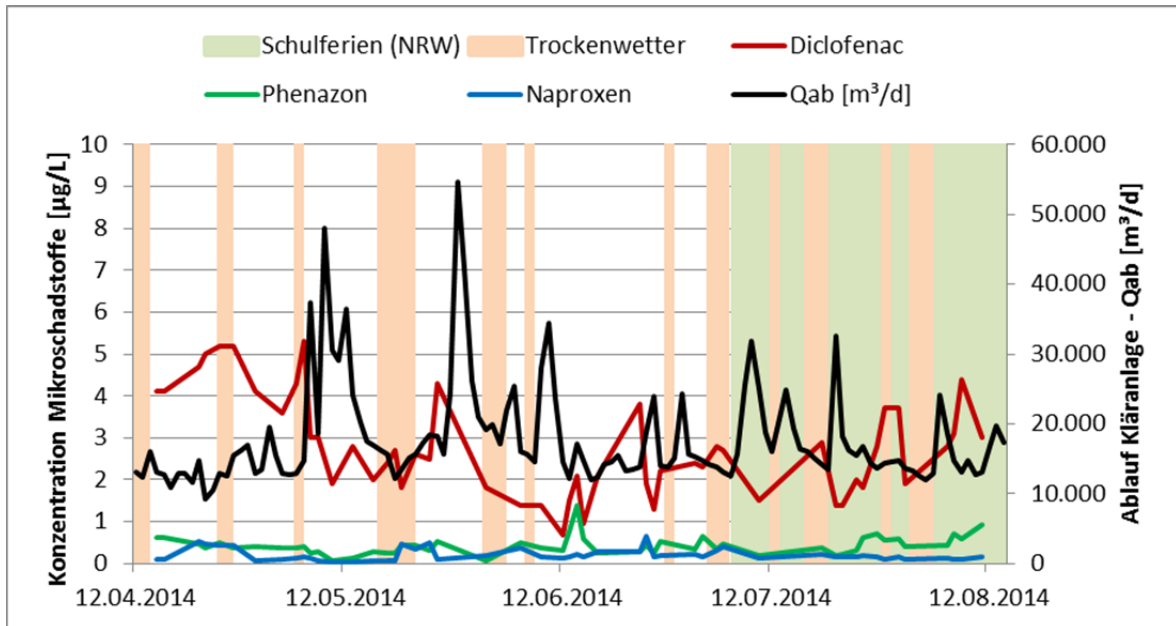


Abbildung 4-10: Konzentrationsverlauf der Schmerzmittel Diclofenac, Phenazon und Naproxen im Zulauf Ozonung sowie den Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

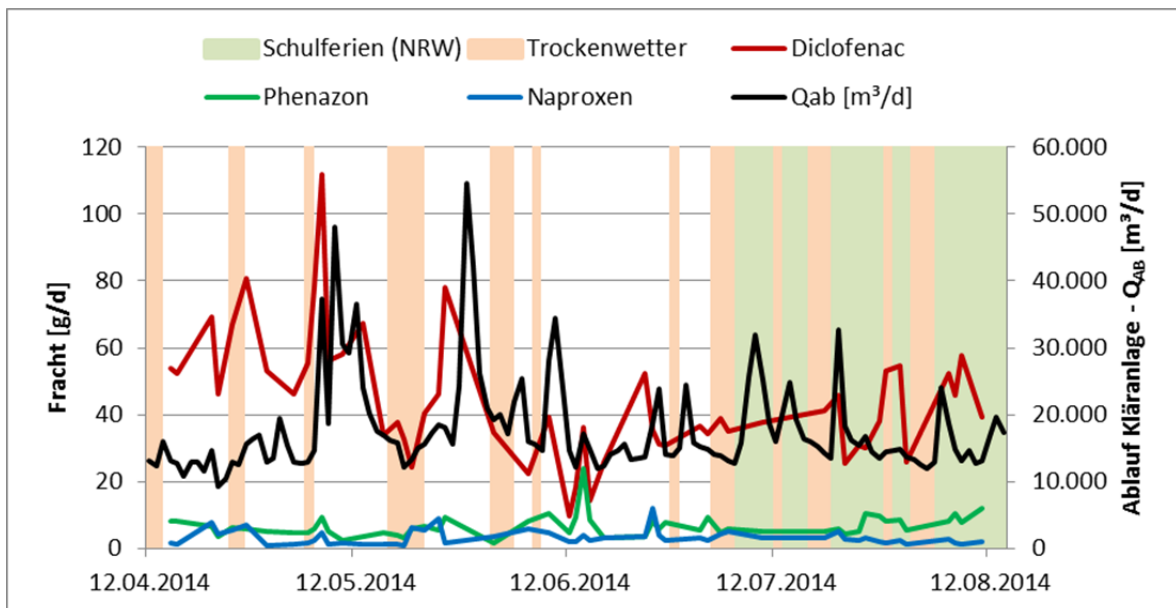


Abbildung 4-11: Frachten der Schmerzmittel Diclofenac, Phenazon und Naproxen im Zulauf Ozonung sowie den Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

Vor allem in Abbildung 4-10 ist der Verdünnungseffekt durch Regenereignisse auf den Parameter Diclofenac zu entnehmen. Dieser Verdünnungseffekt ist mit Ausnahme für das Terbutryn für alle anderen betrachteten Parameter zu erkennen (siehe Anhang 1). Beim Terbutryn kann während und nach Regenereignissen ein Anstieg der Konzentration nachgewiesen werden. Hierbei kann es sich vermutlich um einen Abwaschungseffekt von den umliegenden landwirtschaftlich genutzten Flächen handeln. Für die Parameter Phenazon, Naproxen, Sotalol und Bisoprolol ist der Verdünnungseffekt nicht eindeutig festzumachen, da diese Parameter in vergleichsweise geringen Konzentrationen im Zulauf der Ozonung vorkommen. Die in Abbildung 4-11 aufgeführten Frachten zeigen, dass diese mit den Regenereignissen abfallen und bei Trockenwetter ansteigen. Dies deutet auf einen relativ gleichbleibenden Verbrauch/Anfall hin und ist quasi auf alle Mikroschadstoffparameter übertragbar.

Abbildung 4-12 zeigt die Konzentrationsverläufe von Carbamazepin, Bezafibrat und Oxazepam im Zulauf der Ozonung sowie den Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab}). Abbildung 4-13 zeigt dazu die jeweiligen Frachten.

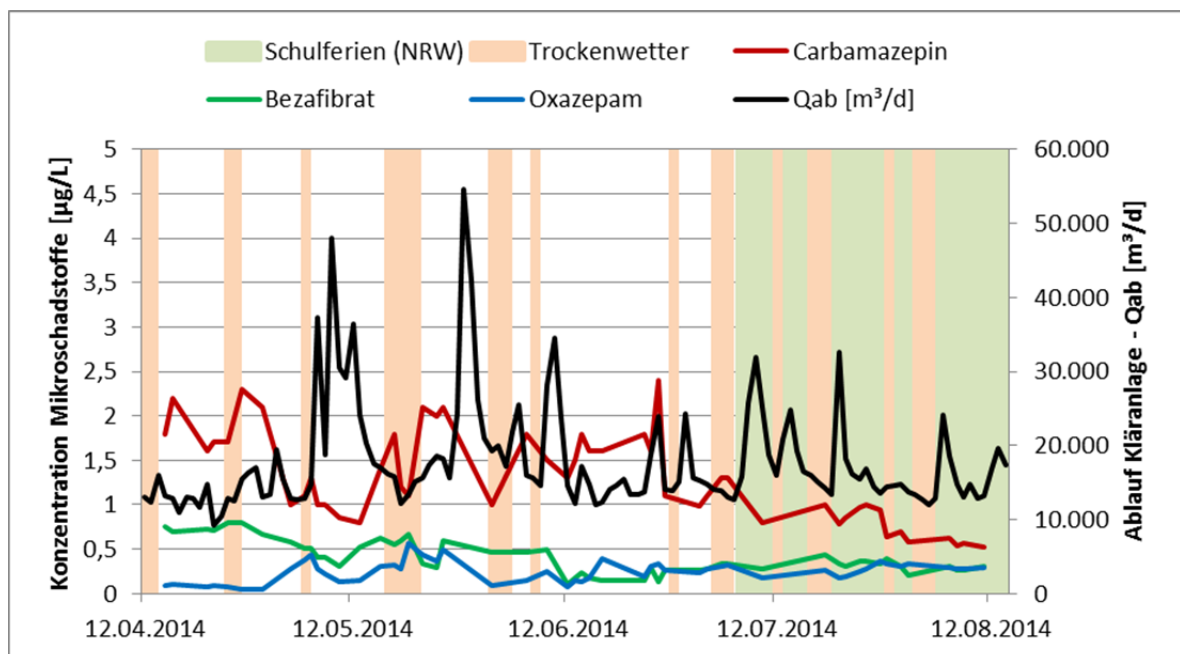


Abbildung 4-12: Konzentrationsverlauf von Carbamazepin, Bezafibrat und Oxazepam im Zulauf Ozonung sowie den Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

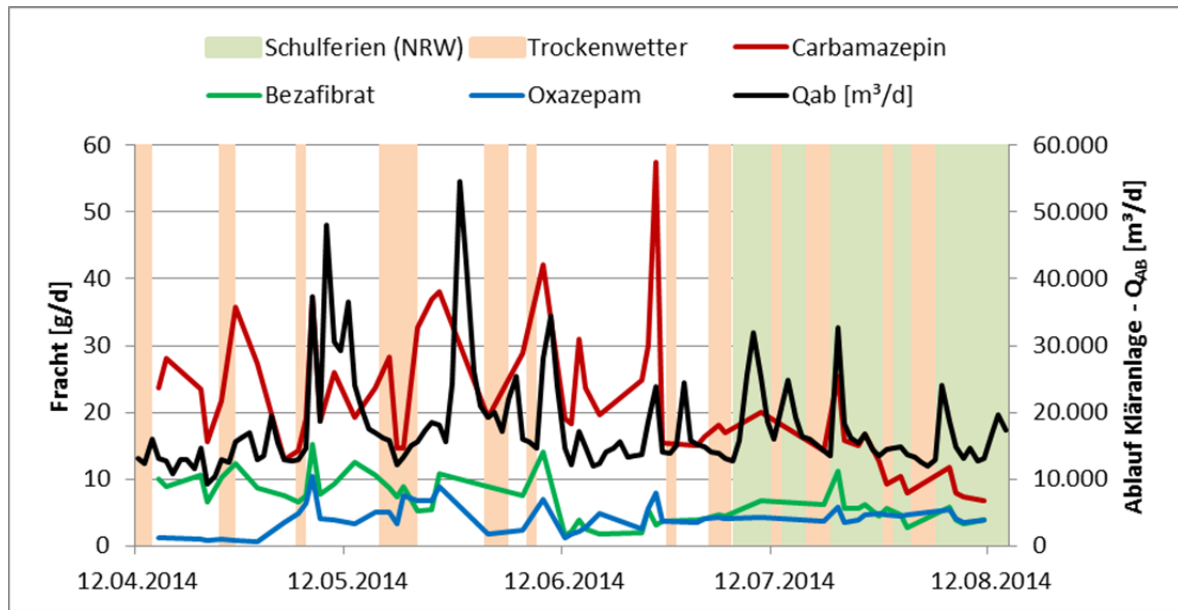


Abbildung 4-13: Frachten von Carbamazepin, Bezafibrat und Oxazepam im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

Der Rückgang der Konzentrationen und der Frachten von Carbamazepin zeigt eine Abhängigkeit von der Schulferienzeit und dem Vorkommen von Carbamazepin im Ablauf der ZKA Detmold. Carbamazepin ist ein Antiepileptikum und wird häufig bei Kindern und Jugendlichen zur Verhinderung von epileptischen Anfällen verschrieben. Die Vermutung liegt nahe, dass mit den Schulferien eine der Hauptkonsumentengruppen (Kinder und Jugendliche) den Einzugsbereich der ZKA Detmold verlassen haben. Diese Abhängigkeit konnte bei keinem der anderen betrachteten Parameter festgestellt werden.

Für alle im Abwasser der ZKA Detmold gefundenen Mikroschadstoffe wurde eine Korrelation von Konzentration im Zulauf der Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab}) ermittelt. Abbildung 4-14 zeigt beispielhaft die Korrelation von der Konzentration an Benzotriazol im Zulauf der Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab}). Die Grafiken für die restlichen Parameter sind im Anhang 2 zu finden.

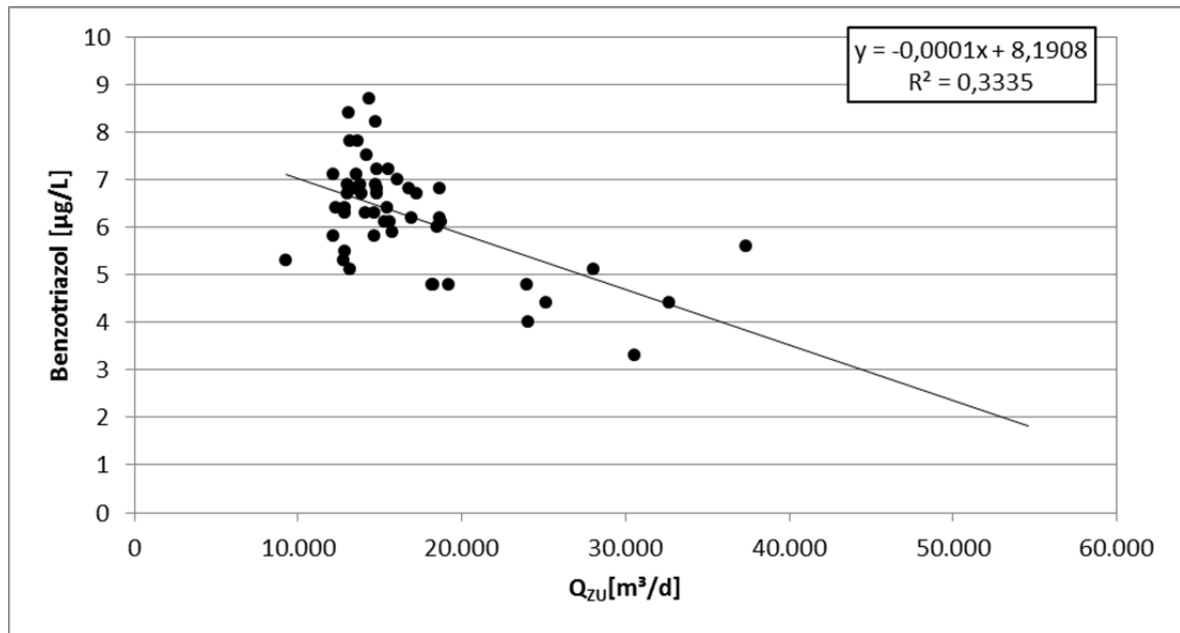


Abbildung 4-14: Korrelation zwischen der Konzentration an Benzotriazol im Zulauf der Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

Für die Bewertung des Korrelationskoeffizienten wurde folgende Bewertungsmatrix herangezogen (medistat.de, 2014):

$0,0 \leq r \leq 0,2 \Rightarrow$ kein bis geringer linearer Zusammenhang

$0,2 < r \leq 0,5 \Rightarrow$ schwacher bis mäßiger linearer Zusammenhang

$0,5 < r \leq 0,8 \Rightarrow$ deutlicher linearer Zusammenhang

$0,8 < r \leq 1,0 \Rightarrow$ hoher bis perfekter linearer Zusammenhang

Demnach besteht mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0,58$ ein deutlicher linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration an Benzotriazol im Zulauf der Ozonung und dem Ablaufvolumenstrom der Kläranlage.

Tabelle 4-6 zeigt die Bestimmtheitsmaße (R^2) und die jeweiligen Korrelationskoeffizienten (r) für alle betrachteten Mikroschadstoffparameter. Ebenfalls mit aufgeführt ist eine Bewertung des jeweiligen Korrelationskoeffizienten nach der oben gezeigten Bewertungsmatrix.

Tabelle 4-6: Bestimmtheitsmaße (R^2) und Korrelationskoeffizient (r) der einzelnen Mikroschadstoffparameter

Parameter	R^2	r	Bewertung, linearer Zusammenhang
Bezafibrat	0,022	0,15	kein bis gering
Diclofenac	0,1267	0,36	schwach bis mäßig
Naproxen	0,0414	0,20	schwach bis mäßig
Phenazon	0,151	0,39	schwach bis mäßig
Carbamazepin	0,0205	0,14	kein bis gering
Metoprolol	0,1562	0,40	schwach bis mäßig
Atenolol	0,0038	0,06	kein bis gering
Bisoprolol	0,0465	0,22	schwach bis mäßig
Sotalol	0,0711	0,27	schwach bis mäßig
Clarithromycin	0,0718	0,27	schwach bis mäßig
Sulfamethoxazol	0,0821	0,29	schwach bis mäßig
Oxazepam	0,0032	0,06	kein bis gering
Amidotrizoesäure	0,0793	0,28	schwach bis mäßig
Iomeprol	0,011	0,10	kein bis gering
Iopamidol	0,0566	0,24	schwach bis mäßig
Terbutryn	0,0468	0,22	schwach bis mäßig
Diuron	0,0064	0,08	kein bis gering
Benzotriazol	0,3335	0,58	deutlich

Für 11 der betrachteten Parameter kann ein schwacher bis mäßiger linearer Zusammenhang festgestellt werden. Für 6 Parameter besteht kein oder nur ein geringer linearer Zusammenhang zwischen Konzentration im Zulauf der Ozonung und dem Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab}). Dies wiederum rechtfertigt die Auswertung aller gewonnenen Daten, unabhängig davon, ob es sich um Proben eines Trocken- oder Regenwettertages handelt.

4.1.5 Fazit – Abwasserzusammensetzung im Zulauf Versuchsanlage

Die Ozonversuche im halbtechnischen Maßstab auf der ZKA Detmold erstreckten sich über einen Zeitraum von ca. 4 Monaten (April-August 2014). Insgesamt konnten 51 Proben jeweils im Zu- und Ablauf der Ozonanlage genommen werden. Diese wurden auf die Standard-Abwasserparameter und insgesamt 23 verschiedene Mikroschadstoffe untersucht.

Auffällig waren die vergleichsweise hohen Konzentrationen an AFS mit bis zu 27 mg/L (Mittelwert = 7,4 mg/L) und dem Phosphor mit bis zu 3,3 mg/L (Mittelwert = 1,6 mg/L) im Zulauf der Ozonung (Ablauf Nachklärung). Der DOC war mit Konzentrationen zwischen 4,7 und 8,2 mg/L im Zulauf der Ozonung vergleichsweise stabil.

Bei den Mikroschadstoffen lagen die Parameter Iopromid, Isoproturon, 17alpha-Ethinylestradiol, Estradiol (17beta-) und Estron durchgängig unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05 g/L. Der Parameter Atenolol konnte nur an 22 von 51 Messtagen mit einer Maximalkonzentration von 0,09 µg/L nachgewiesen werden. Damit konnten lediglich 17 der 23 Mikroschadstoffe genauer untersucht werden.

Bei dem Vergleich der mittleren Mikroschadstoffkonzentrationen an nur Trockenwettertagen (n = 10) mit denen an Trocken- und Regenwettertagen (n = 51) konnten deutliche höhere Konzentration an nur Trockenwettertagen bei den Parametern Diclofenac, Amidotrizoesäure, Diuron und Benzotriazol festgestellt werden. Bei den anderen Parametern gab es keine Unterschiede.

Bei einem Vergleich der mittleren Mikroschadstoffkonzentrationen mit den in MKULNV (2014) vorgeschlagenen Bewertungsgrundlagen (D4-Liste) konnte für 13 der 17 Parameter eine Überschreitung der Konzentration für Oberflächengewässer festgestellt werden. Besonders auffällig waren die Parameter Diclofenac (11-fache Überschreitung), Clarithromycin (30-fache Überschreitung) und Amidotrizoesäure mit einer mehr als 200-fachen Überschreitung.

Die mittleren Mikroschadstoffkonzentrationen der ZKA Detmold (n = 51) wurden mit denen von 7 anderen Kläranlagen (n = 3-10) verglichen. Demnach enthielt das Abwasser der ZKA Detmold die im Vergleich höchsten Konzentrationen an Bezafibrat (Lipidsenker), Metoprolol (Betablocker), Bisoprolol (Betablocker), Clarithromycin (Antibiotikum), Amidotrizoesäure (Röntgenkontrastmittel), Diuron (Pflanzenschutzmittel) und Benzotriazol (Korrosionsschutzmittel). Besonders hervor traten das Benzotriazol mit im Mittel 6,2 µg/L und die Amidotrizoesäure mit im Mittel 19,9 µg/L.

Als Leitparameter für eine spätere großtechnische Ozonanlage können die Parameter Diclofenac, Carbamazepin, Metoprolol und Benzotriazol herangezogen werden. Diese kamen immer und in ausreichend großen Konzentrationen im Abwasser vor. Aufgrund der vergleichsweise schlechten Ozonierbarkeit wird Amidotrizoesäure nicht als Leitparameter empfohlen.

Der Einfluss von Regenwetter und Schulferienzeit auf die Konzentrationen und Frachten der betrachteten Parameter zeigte, dass sowohl für die Standard-Abwasserparameter als auch für die Mikroschadstoffe ein Verdünnungseffekt durch Regenwasser festzustellen

war. Die einzige Ausnahme stellten die Parameter AFS und Terbutryn (Algizid in Fassadenputz) bei denen die Konzentrationen während und nach Regenereignissen anstiegen. Der Einfluss auf die Frachten war für die beiden betrachteten Parametergruppen unterschiedlich. Während für die Standard-Abwasserparameter ein Anstieg der Frachten bei oder nach Regenereignissen stattfand, konnte dies für die Mikroschadstoffe nicht einheitlich festgestellt werden. Einen Einfluss der Schulferienzeit konnte nur für das Carbamazepin (Antiepileptikum) und das $\text{NO}_3\text{-N}$ analytisch nachgewiesen werden. Hier sanken im Verlauf der Schulferien die Konzentrationen.

4.2 Versuchsergebnisse der halbtechnischen Versuche

4.2.1 Versuchsergebnisse – Standardparameter

Eine Detailübersicht über alle Analysenergebnisse für die Standard-Abwasserparameter ist in Anhang 3 einzusehen. Abbildung 4-1 zeigt die Eliminationsleistung der Ozonung für die Standard-Abwasserparameter bei einer Kontaktzeit von 10 Minuten und Ozondosen von 5, 7,5, 10 und 15 mg $\text{O}_3\text{/L}$. Abbildung 4-16 zeigt analog dazu die Eliminationsleistungen für Kontaktzeiten von 15 und 20 Minuten und Ozondosen von 5 und 7,5 mg $\text{O}_3\text{/L}$.

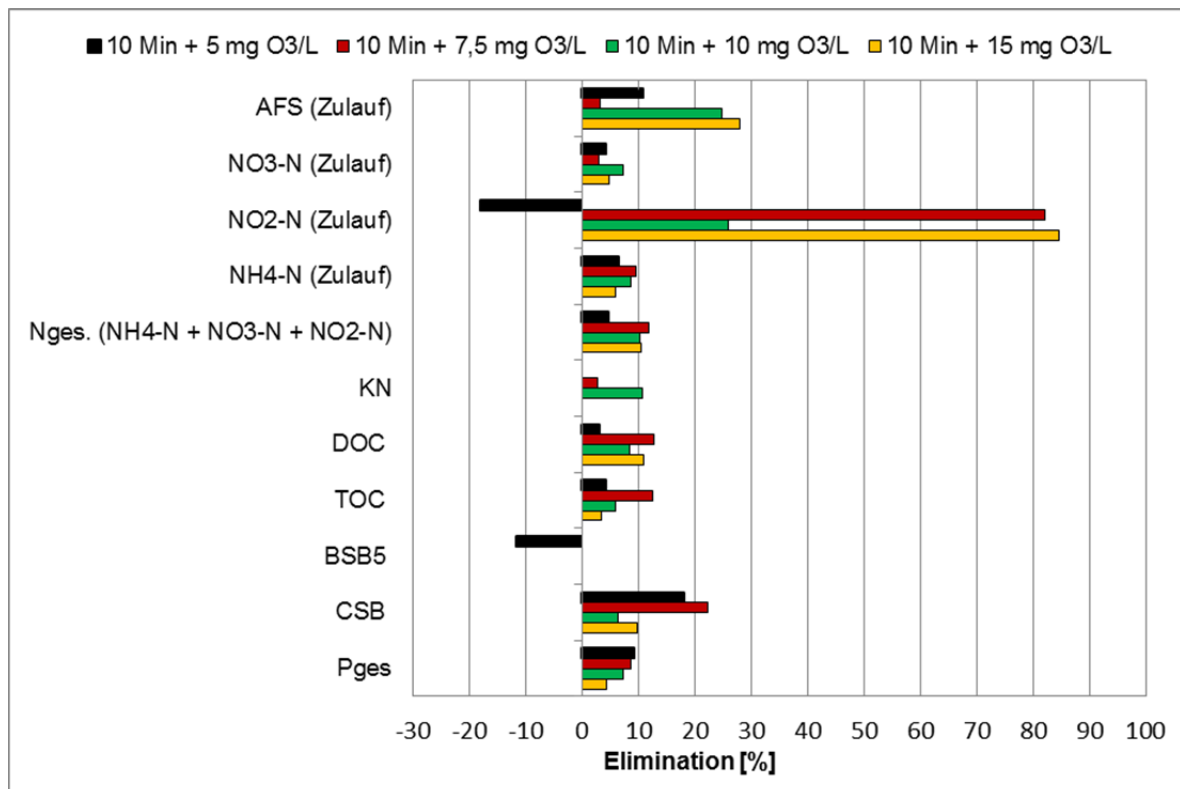


Abbildung 4-15: Eliminationsleistung für die Standard-Abwasserparameter – HRT = 10 Minuten und Ozondosen von 5, 7,5, 10 und 15 mg $\text{O}_3\text{/L}$

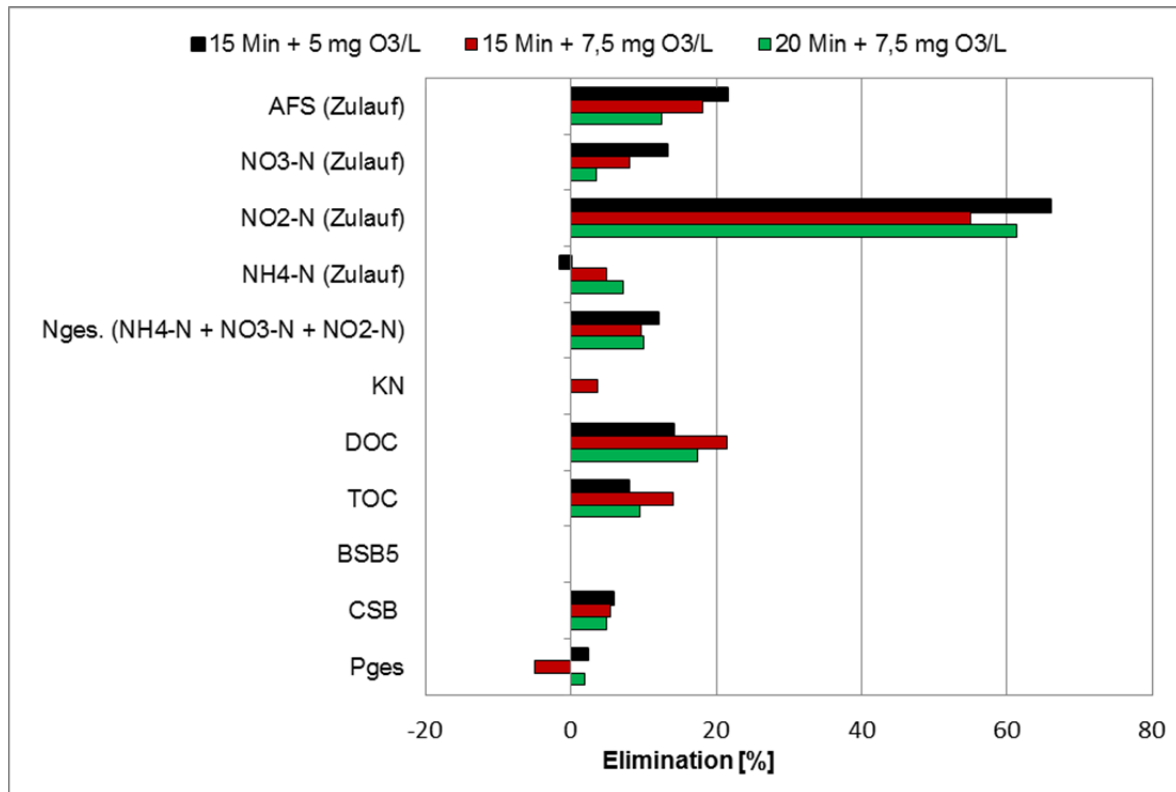


Abbildung 4-16: Eliminationsleistung für die Standard-Abwasserparameter – HRT = 15 und 20 Minuten und Ozondosen von 5 und 7,5 mg O₃/L

Abbildung 4-17 zeigt die AFS im Zu- und Ablauf der Versuchsanlage über den gesamten Versuchszeitraum (n = 51). Sie verdeutlicht, dass eine Elimination der AFS innerhalb der Ozonung stattfindet. Diese kann auf die Akkumulation der Feststoffe im Ozongenerator zurückgeführt werden. Der Ozongenerator war im gesamten System die erste Stelle, in dem sich das Abwasser entspannen konnte. Durch den Eintrag des feinperligen Sauerstoff/Ozon-Gemisches kam es hier zu einem Flotationseffekt und die im Abwasser enthaltenen Feststoffe sammelten sich in der im Reaktorkopf angebrachten Schaumfalle. Diese musste regelmäßig gesäubert werden. Dieses Problem wird mit aller Wahrscheinlichkeit in einer großtechnischen Ozonanlage wegen der größeren Fläche des Reaktionsraumes nicht auftreten. Dennoch muss dem erhöhten Feststoffaufkommen in planerischer Hinsicht Rechnung getragen werden.

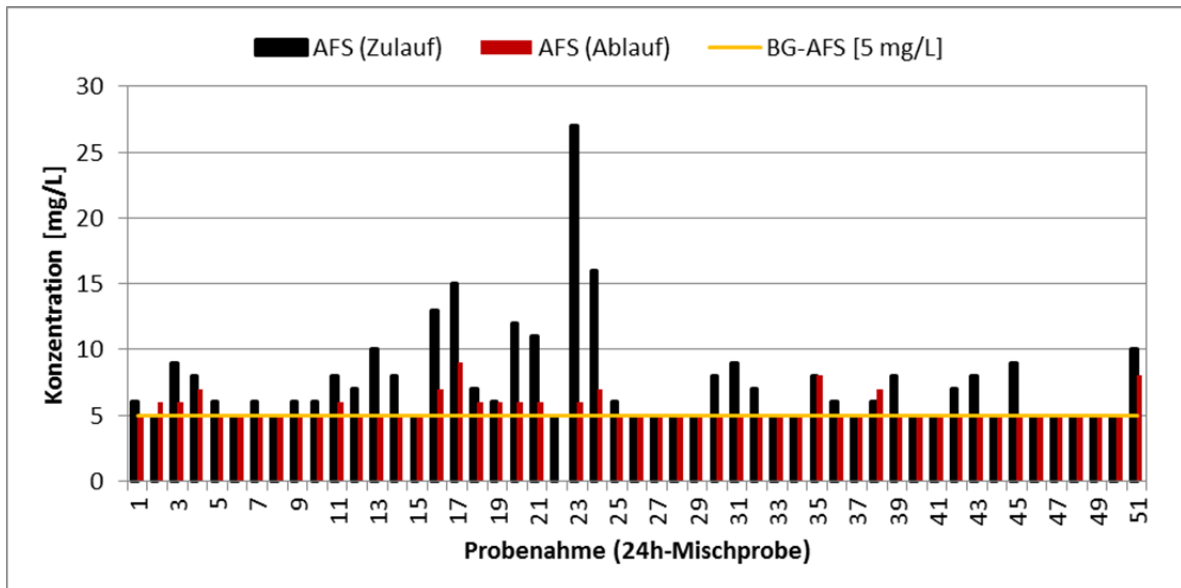


Abbildung 4-17: AFS im Zu- und Ablauf der Ozonung über den gesamten Versuchszeitraum (n = 51)

Abbildung 4-18 zeigt die Summenhäufigkeit des CSB im Ablauf der Ozonung (Zulauf Floccenfiltration) über den Gesamtversuchszeitraum mit den unterschiedlichen Ozondosen und Reaktionszeiten.

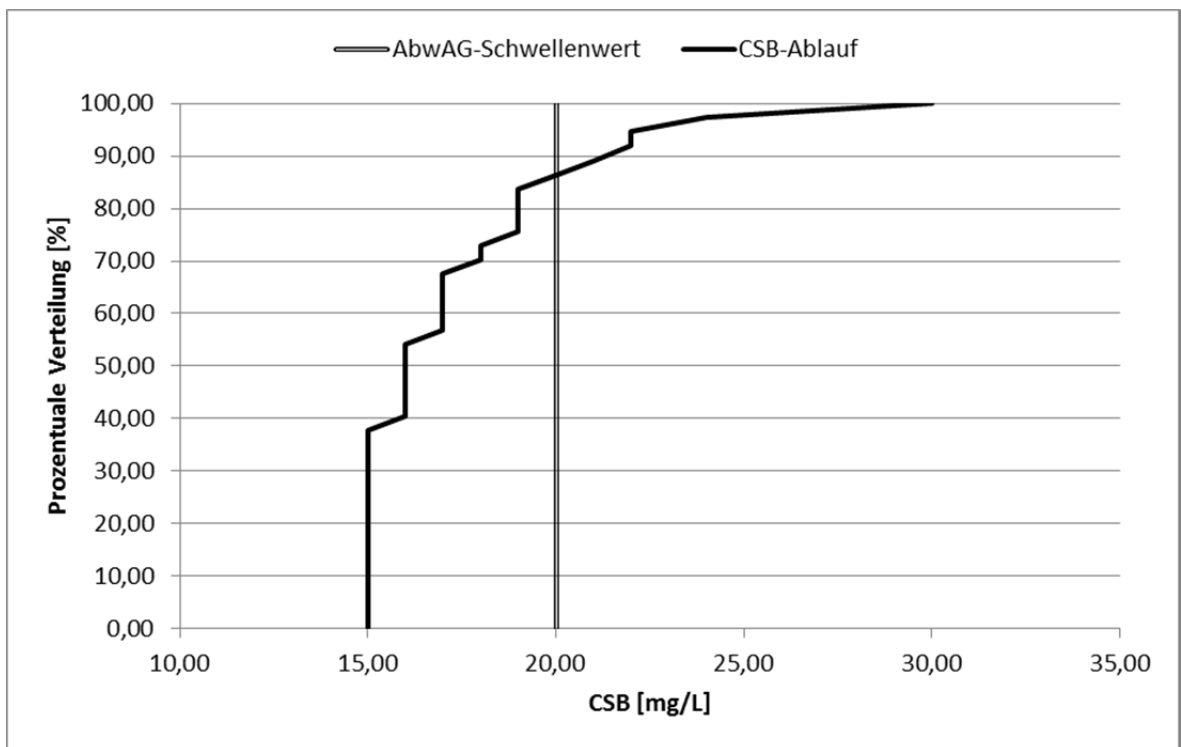


Abbildung 4-18: Summenhäufigkeit des CSB im Ablauf der Ozonung – Gesamtzeitraum über alle Versuchseinstellungen

Abbildung 4-18 zeigt, dass in 15 % aller Messungen der CSB oberhalb des Schwellenwertes des AbwAG von 20 mg/L liegt.

In Abbildung 4-21 sind die Summenhäufigkeiten des CSB im Zu- und Ablauf der Ozonung während der Versuchsphasen mit einer Ozondosis von 5 mg O₃/L dargestellt. Analog dazu zeigt Abbildung 4-20 die CSB-Summenkurven der Versuchsphasen mit einer Ozondosis von 7,5 mg O₃/L und Abbildung 4-21 die während der Versuchsphasen mit Ozondosen von 10 und 15 mg O₃/L.

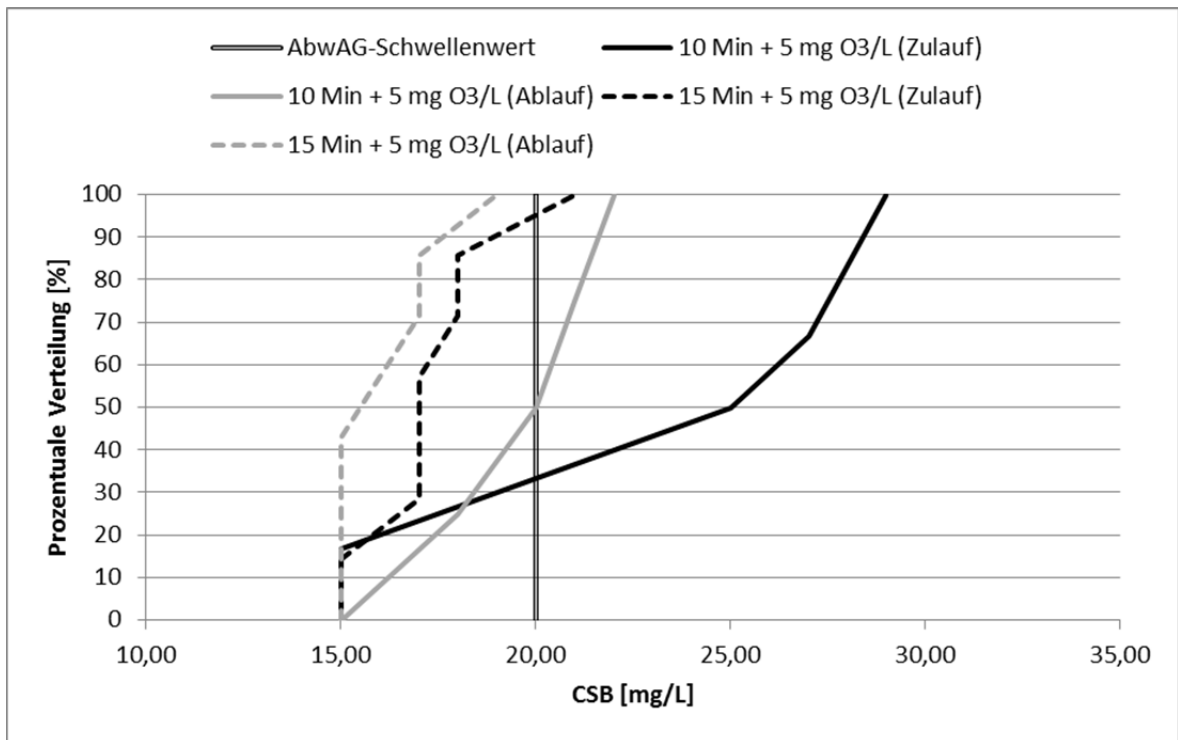


Abbildung 4-19: Summenhäufigkeit des CSB im Zu- und Ablauf der Ozonung während der Versuchsphasen mit einer Ozondosis von 5 mg O₃/L

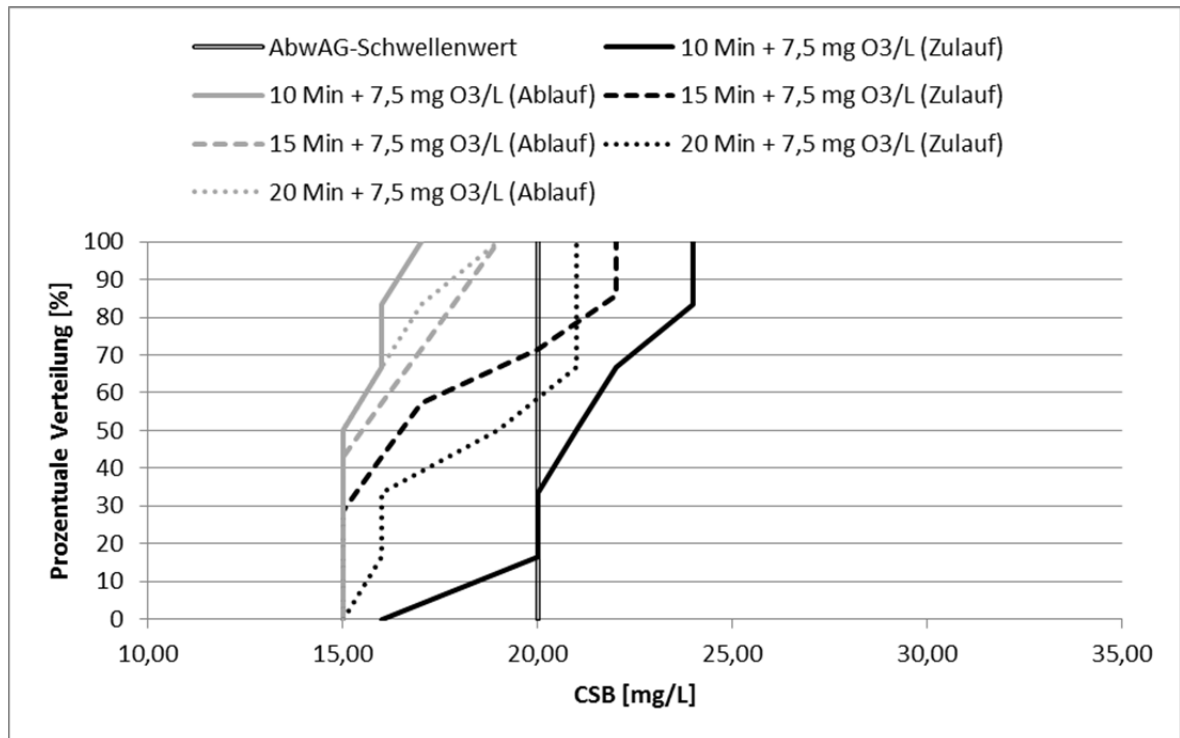


Abbildung 4-20: Summenhäufigkeit des CSB im Zu- und Ablauf der Ozonung während der Versuchsphasen mit einer Ozondosis von 7,5 mg O₃/L

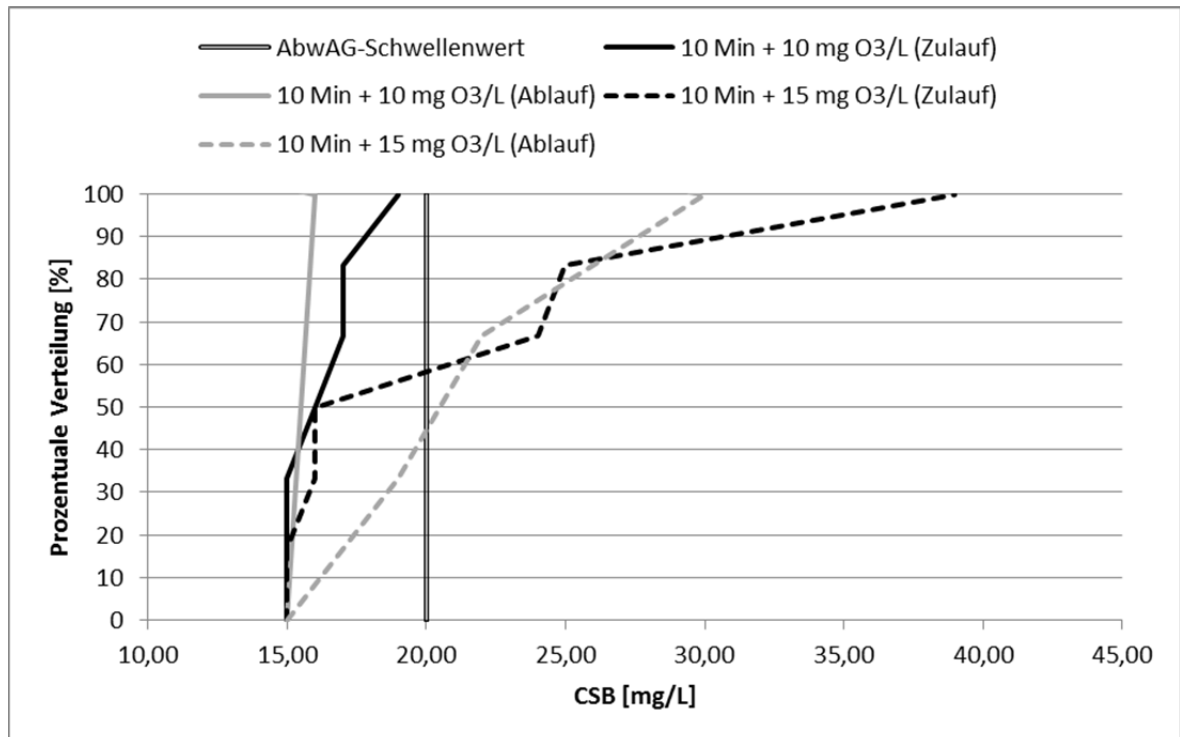


Abbildung 4-21: Summenhäufigkeit des CSB im Zu- und Ablauf der Ozonung während der Versuchsphasen mit einer Ozondosis von 10 und 15 mg O₃/L

Abbildung 4-20 und Abbildung 4-21 machen deutlich, dass die Überschreitungen des Schwellenwertes sowohl in der Versuchsphase mit 10 min + 5 mg O₃/L als auch in der Versuchsphase mit 10 min + 15 mg O₃/L vorkamen. In beiden Fällen war der CSB im Zu-

lauf der Ozonung deutlich höher als in den Fällen, in denen der Schwellenwert unterschritten wurde. Wie bereits von Seidel et al. (2014) beschrieben, ist von einer weiteren Mineralisierung des CSB in Kläranlagenabläufen durch den Einsatz von Ozon nur in einem geringen Maße auszugehen. Aus diesem Grunde und weil für eine spätere großtechnische Anlage eine Teilstrombehandlung (Trockenwetterzufluss) vorgesehen ist, ist die Schwellenwertbetrachtung hinsichtlich des Wegfalls der Abwasserabgabe überflüssig.

Mit zunehmender Ozondosis wurde der Nitrit-Stickstoff wie zu erwarten, stärker eliminiert. Die Elimination reicht bis zu 80 %. Dieses ist mit der für anorganische Verbindungen typischen schnellen Oxidation durch Ozon (Umwandlung von Nitrit zu Nitrat) zu erklären. Das als „Scavenger“ bekannte $\text{NO}_2\text{-N}$ bewirkt einen erhöhten Ozonverbrauch. Dabei werden pro mg $\text{NO}_2\text{-N}$ ca. 3,5 mg O_3 verbraucht (Lyko, 2014). Bei einer mittleren $\text{NO}_2\text{-N}$ -Konzentration von 0,3 mg/L (siehe Tabelle 4-1), kann von einem Ozonverbrauch, verursacht durch den Nitrit-Stickstoff, von ca. 0,7 mg $\text{O}_3\text{/L}$ ausgegangen werden. Die negative Elimination in der Versuchsphase mit 10 min HRT und 5 mg $\text{O}_3\text{/L}$ ist wahrscheinlich auf eine Bildung von Nitrit durch die Oxidation von Ammonium zurückzuführen. Gleiches gilt für den Parameter BSB_5 . Hier wird eine Aufspaltung des refraktären CSB hin zu einem biologisch zugänglichen CSB vermutet, der sich in dem erhöhten BSB_5 widerspiegelt.

Abbildung 4-22 zeigt die DOC-Elimination der Ozonung über den gesamten Versuchszeitraum ($n = 51$). Wie bereits festgestellt ist der DOC mit Werten zwischen 4,7 und 8,2 mg/L im Zulauf der Ozonung vergleichsweise stabil, (siehe Tabelle 4-1). Die Elimination des DOC liegt zwischen -10 bis 20 %. Wie bereits von Seidel et al. (2014) festgestellt wurde, findet auch bei Anwendung von höheren Ozondosen keine signifikante Reduktion des DOC statt. Sie begründen dies mit einer nur sehr geringen Mineralisation und der Bildung von unbekannten Oxidations- und Transformationsprodukten, die im DOC im Ablauf der Anlage wiederzufinden sind.

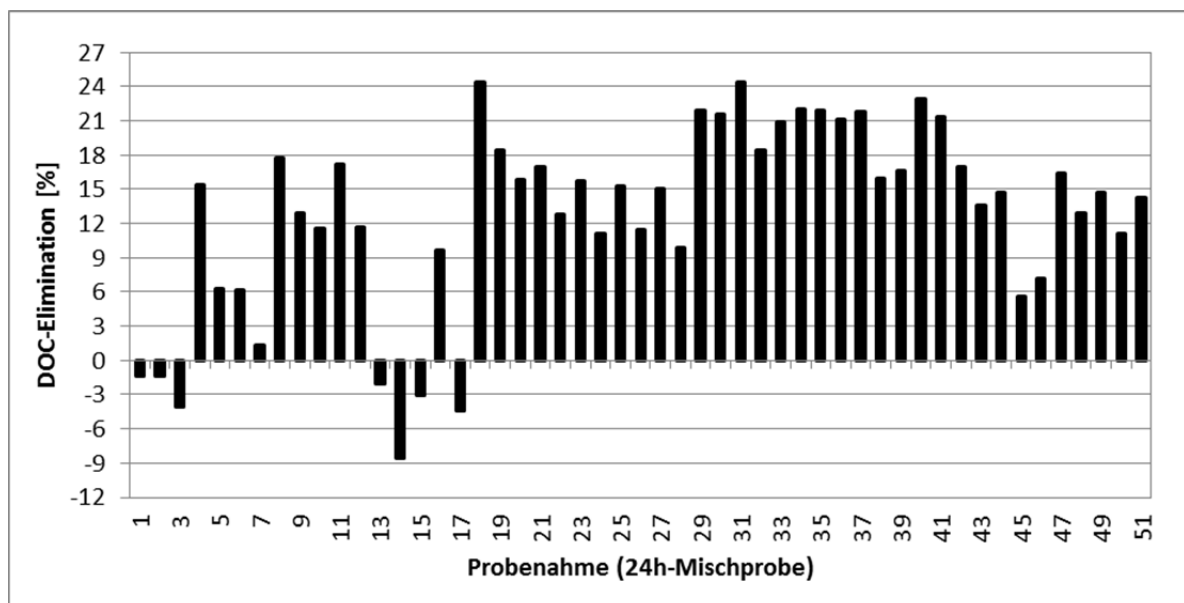


Abbildung 4-22: DOC-Elimination in der Ozonung über den gesamten Versuchszeitraum ($n = 51$)

Für die anderen Parameter konnte keine nennenswerte Eliminationsleistung durch die Ozonung beobachtet werden. Die erzielten Eliminationsleistungen lagen alle bei < 20 % und sind eher der Messungenauigkeit aufgrund der Analytik nahe dem Bereich der Bestimmungsgrenze zuzuschreiben.

4.2.2 Versuchsergebnisse - Mikroschadstoffe

Eine Detailübersicht über alle Analysenergebnisse für die Parameter Mikroschadstoffe ist in Anhang 4 gegeben.

Tabelle 4-7 zeigt die Betriebsparameter während der betrachteten Versuchseinstellungen als Mittelwerte. Für die einzelnen Ozondosis-Sollwerte (O_3 dosiert) wurden während der Probenahmen Konzentrationsschwankungen festgestellt. Aufgrund von DOC-Tageswerten während dieser Versuche schwankte die berechnete spezifische Ozonzehrung (Z_{spez}) ebenfalls. Tabelle 4-7 führt die Bandbreite der Schwankungen mit auf.

Tabelle 4-7: Betriebsparameter der Ozonung als Mittelwerte – HRT = 10, 15 und 20 Minuten und Ozondosen von 5, 7,5, 10 und 15 mg O_3 /L

Versuchsphase	Q_{zu} [L/h]	HRT [min]	O_3 dosiert [mg O_3 /L]			O_3 gelöst Ablauf [ppm]	O_3 - Offgas [g/Nm ³]	Z_{spez} [mg/mg]		
			Min	Max	Mittel			Min	Max	Mittel
10 Min + 5 mg O_3 /L	150	10	2,3	9,5	4,6	0,00	0,3	0,30	1,27	0,60
10 Min + 7,5 mg O_3 /L	147	10	0,2	13,0	7,5	0,22	0,4	0,03	1,94	1,15
10 Min + 10 mg O_3 /L	151	10	6,7	25,5	9,9	0,30	1,3	0,93	3,27	1,53
10 Min + 15 mg O_3 /L	159	9	2,2	24,2	14,1	0,69	2,3	0,27	3,60	2,01
15 Min + 5 mg O_3 /L	99	15	1,4	9,8	4,9	0,00	0,4	0,27	2,08	0,88
15 Min + 7,5 mg O_3 /L	96	15	3,8	9,9	7,5	0,26	0,4	0,53	1,48	1,12
20 Min + 7,5 mg O_3 /L	73	20	4,0	20,9	7,5	0,18	0,6	0,66	3,43	1,23

Tabelle 4-7 zeigt, dass bereits bei einer O_3 -Dosis von 10 mg O_3 /L eine Ozon-Überdosierung vorlag, da über den gesamten Zeitraum dieser Einstellung gelöstes Ozon im Ablauf nachgewiesen werden konnte. Die mittlere spezifische Ozonzehrung lag mit $Z_{spez} = 1,5$ mg O_3 /mg DOC über der zur Auslegung von Großanlagen üblicherweise angenommen 0,6-1,0 mg O_3 /mg DOC. Aus diesem Grund wurden für die nächsten Versuchseinstellungen Kontaktzeiten von 15 und 20 Minuten und Ozondosen um 5-7,5 mg O_3 /L gewählt.

Bei der Berechnung der Eliminationsleistung wurde für Ablaufkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) die Bestimmungsgrenze selbst als Rechenwert angenommen. In diesen Fällen wird damit eine rechnerische Mindestelimination ausgewiesen und durch * gekennzeichnet. Dies führt dazu, dass die Eliminationsleistung einiger Parameter bei höheren Ozondosen und einer Restkonzentration im Ablauf der Ozonanlage, wieder-

erwartend geringer ausfällt als bei Anwendung niedrigerer Ozondosen wo keine Restkonzentration im Ablauf der Ozonung oberhalb der BG vorlag.

Ebenfalls gilt es zu beachten, dass bei Ablaufkonzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze der rechnerische Eliminationsgrad zu einem großen Teil von der jeweiligen Zulaufkonzentration abhängig ist. Hier haben vor allem die Analytik nahe der Bestimmungsgrenze und die damit verbundene Messungenauigkeit einen großen Einfluss auf die Ergebnisse. Dies erklärt die Tatsache, dass für einige Stoffe geringere bzw. gleichbleibende Eliminationsgrade bei höheren Ozondosen oder Kontaktzeiten ermittelt werden konnten, als bei der Applikation einer geringeren Ozondosis oder kürzeren Aufenthaltszeiten. Dieser Umstand soll im Folgenden mathematisch bewiesen werden.

Die Ermittlung der Eliminationsleistung erfolgt nach der Formel:

$$Elimination [\%] = \frac{(C_{Zu} - C_{Ab})}{C_{Zu}} * 100 \quad \text{Formel 4-1}$$

mit: C_{Zu} = Konzentration des Parameters im Zulauf der Ozonung ($\mu\text{g/L}$)

C_{Ab} = Konzentration des Parameters im Ablauf der Ozonung ($\mu\text{g/L}$)

Tabelle 4-8 zeigt ein Rechenbeispiel für einen Parameter mit verschiedenen Zulaufkonzentrationen und der BG als rechnerische Ablaufkonzentration.

Tabelle 4-8: Rechenbeispiel für die Bestimmung der Eliminationsleistung mit Ablaufkonzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze

Zulaufkonzentration	Ablaufkonzentration = Bestimmungsgrenze	Elimination
$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	%
10	0,05	99,5
1	0,05	95
0,1	0,05	50
0,075	0,05	33
0,065	0,05	23
0,055	0,05	9

Die Annahme der halben Bestimmungsgrenze bzw. des Wertes 0 würde die Rechnungen gänzlich verfälschen. Vor allem bei Ablaufkonzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze würden hier unverhältnismäßig hohe Eliminationsleistungen erzielt werden.

Tabelle 4-9: Rechenbeispiel für die Annahme der halben Bestimmungsgrenze oder dem Wert 0 bei Ablaufkonzentrationen < Bestimmungsgrenze

Zulaufkonzentration	Ist-Ablaufkonzentration unterhalb Bestimmungsgrenze	Elimination
µg/L	µg/L	%
0,1	0,05	50
0,1	0,025	75
0,1	0	100

Zusätzlich wirkt sich die Art und Weise der Probenahme auf die Ermittlung der Eliminationsleistung aus (Steinmetz und Kuch, 2013). Dadurch, dass kein Messsignal für eine volumenproportionale Probenahme verfügbar war, musste die Probenahme volumenproportional erfolgen. Hierdurch könnten Tagesgänge oder Konzentrationsspitzen einzelner Mikroschadstoffe, die großen Konzentrationsschwankungen über den Tag unterliegen, der Probenahme entgangen sein und somit eine negative Elimination (Probenahme-Artefakt) erklärt werden.

Abbildung 4-23 und Abbildung 4-24 zeigen die Eliminationsleistung der Ozonung für die einzelnen Mikroschadstoffe bei einer Kontaktzeit von 10 Minuten und Ozondosen von 5, 7,5 und 10 mg O₃/L. Abbildung 4-25 und Abbildung 4-26 zeigen analog die Eliminationsleistungen für die Kontaktzeiten von 15 und 20 Minuten und Ozondosen von 5 und 7,5 mg O₃/L. Wie bereits weiter oben erwähnt, wurde bei der Berechnung der Eliminationsleistung für Ablaufkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze die Bestimmungsgrenze selbst als Rechenwert angenommen.

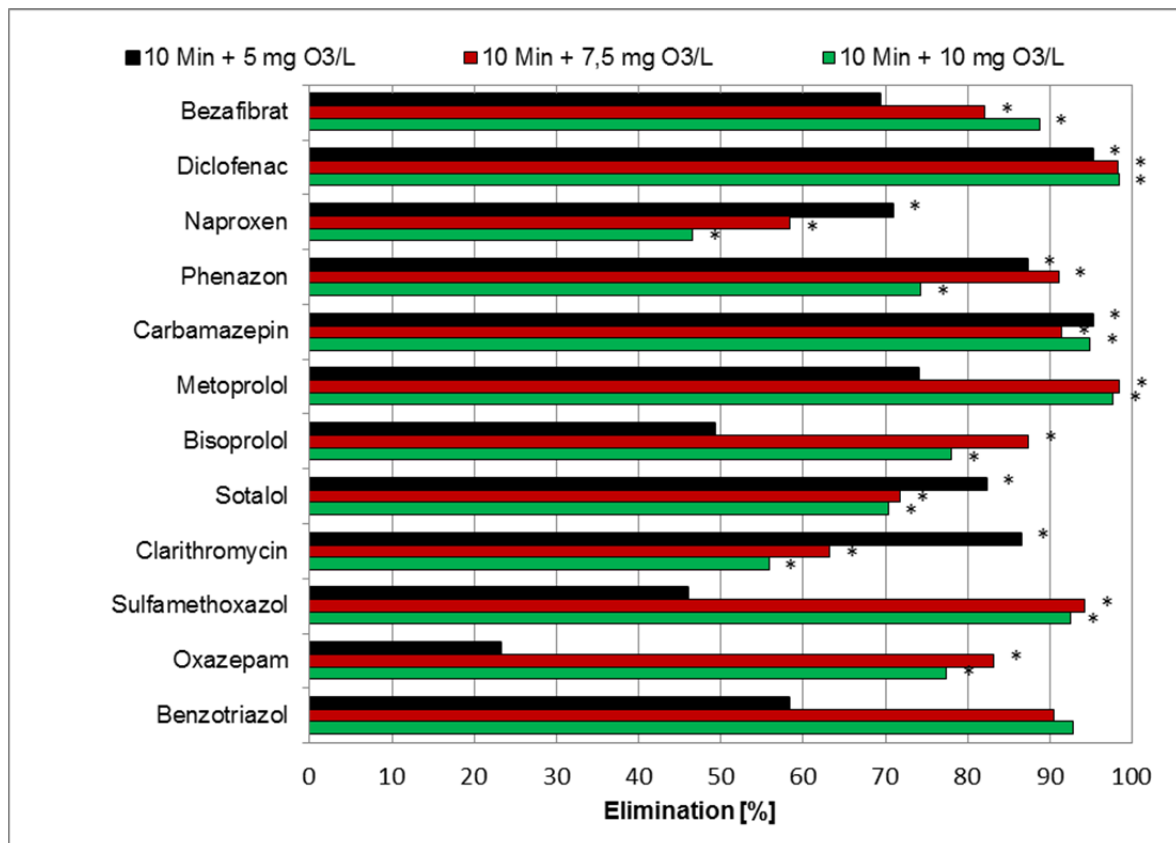


Abbildung 4-23: Eliminationsleistung der Ozonung für die leicht und mittel ozonierbaren Mikroschadstoffe – HRT = 10 Minuten und Ozondosen von 5, 7,5 und 10 mg O₃/L (* Mindestelimination)

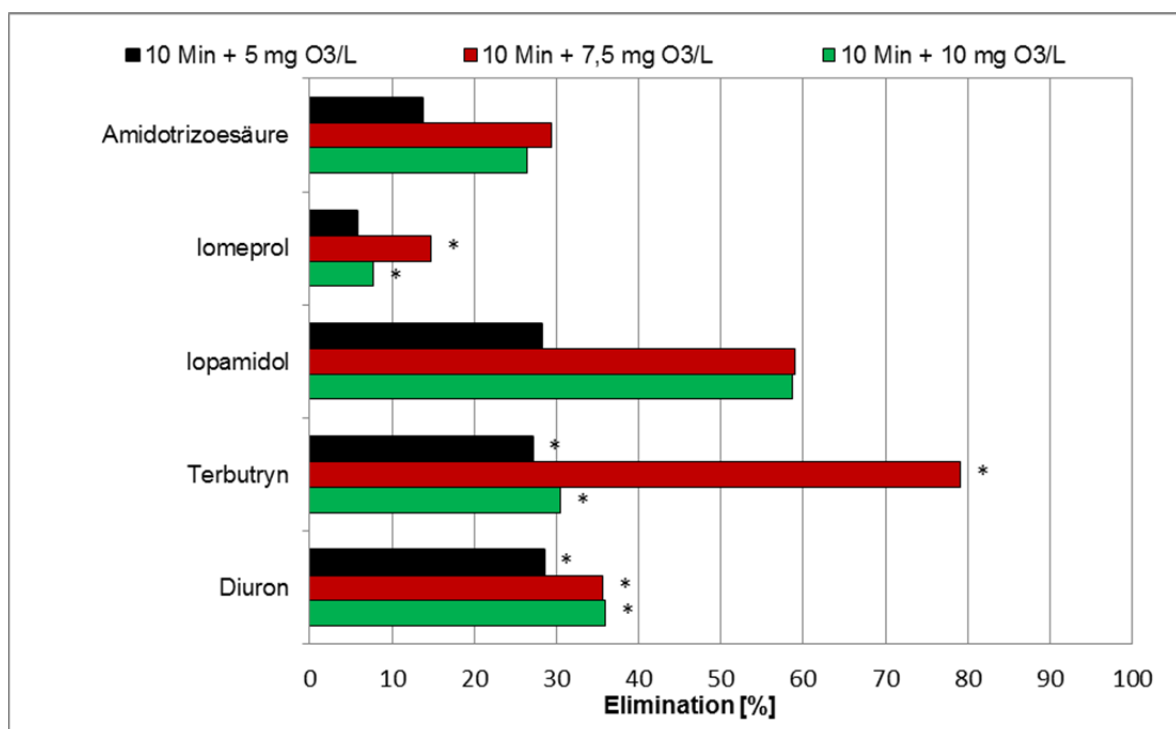


Abbildung 4-24: Eliminationsleistung der Ozonung für die schwer ozonierbaren Mikroschadstoffe – HRT = 10 Minuten und Ozondosen von 5, 7,5 und 10 mg O₃/L (* Mindestelimination)

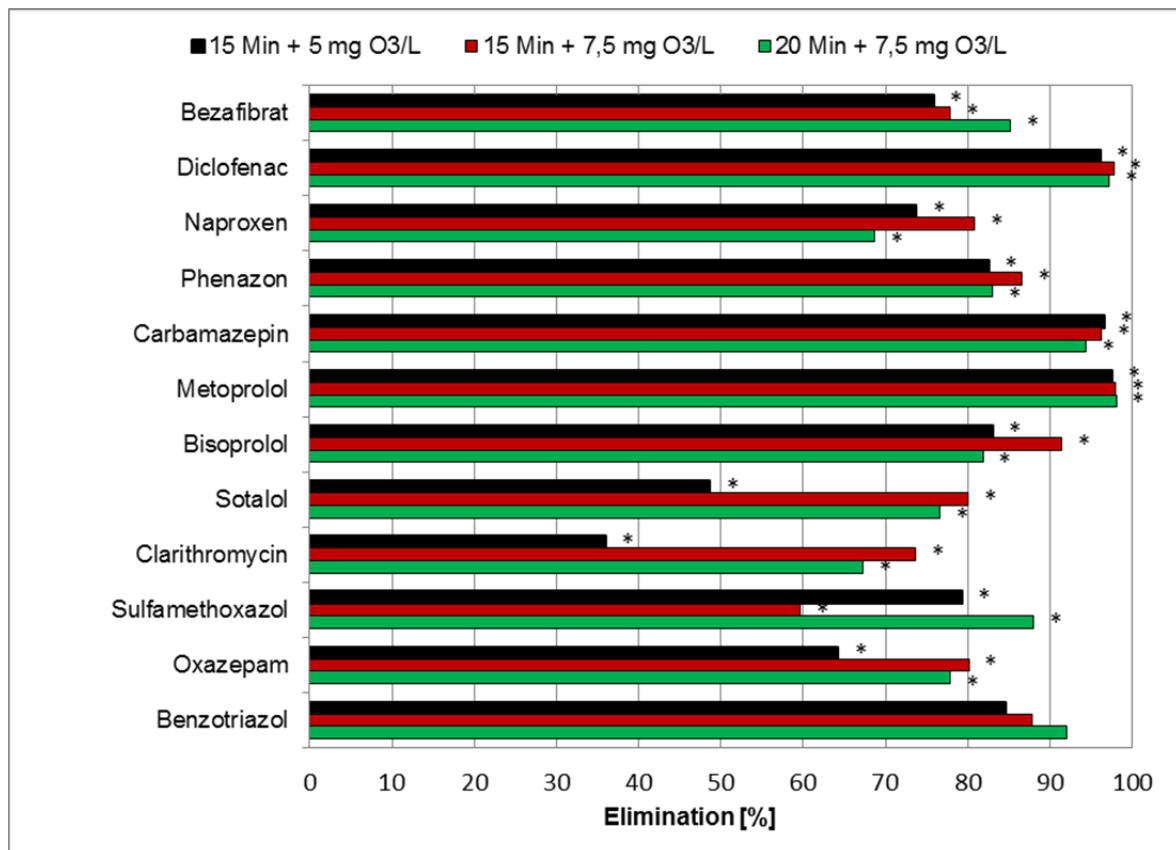


Abbildung 4-25: Eliminationsleistung der Ozonung für die leicht und mittel ozonierbaren Mikroschadstoffe – HRT = 15 und 20 Minuten und Ozondosen von 5 und 7,5 mg O₃/L (* Mindestelimination)

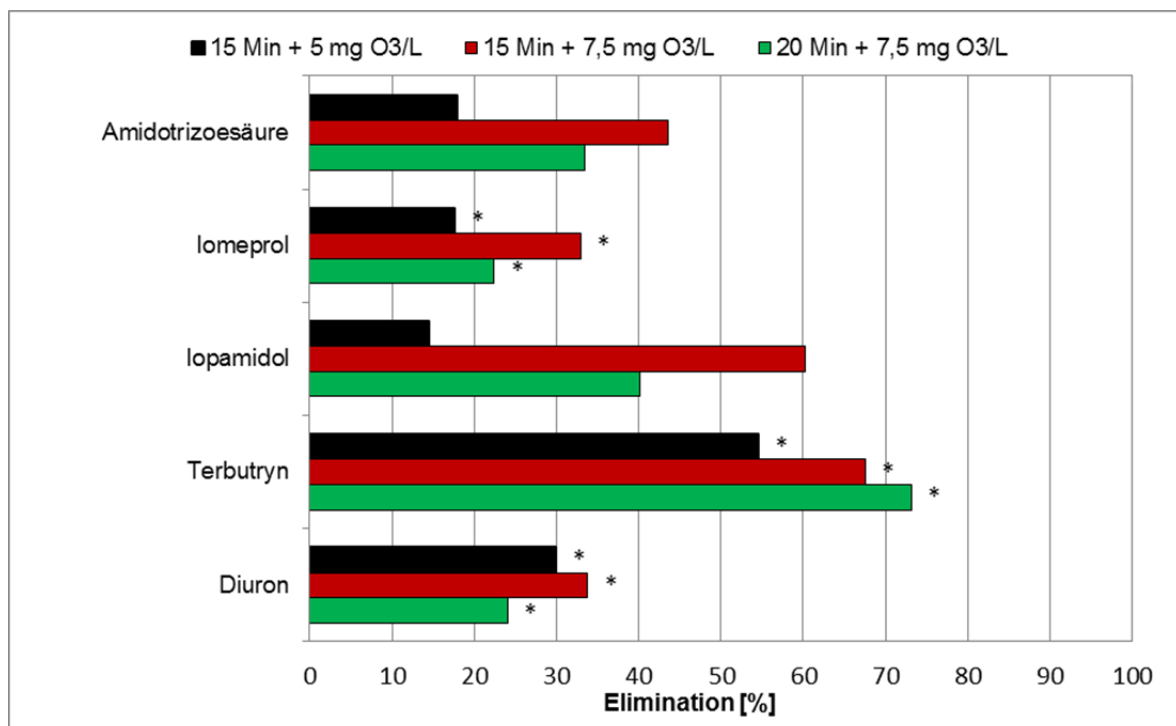


Abbildung 4-26: Eliminationsleistung der Ozonung für die schwer ozonierbaren Mikroschadstoffe – HRT = 15 und 20 Minuten und Ozondosen von 5 und 7,5 mg O₃/L (* Mindestelimination)

Die Parameter Diclofenac, Phenazon und Carbamazepin können wie erwartet bereits bei Ozondosen von 5 mg O₃/L und Kontaktzeiten von 10 Minuten mit einer Eliminationsleistung von > 90 % sehr gut eliminiert werden. Eine Steigerung der Elimination dieser Parameter durch eine Steigerung der Ozondosis oder Anheben der Kontaktzeit ist nur marginal. Diese Ergebnisse stimmen mit den Erkenntnissen von Seidel et al. (2014) überein.

Bei den Parametern Bezafibrat, Metoprolol, Bisoprolol, Sulfamethoxazol, Oxazepam und Benzotriazol kann bei einer Kontaktzeit von 10 Minuten und einer Erhöhung der Ozondosis von 5 auf 7,5 mg O₃/L bereits eine deutliche Steigerung der Eliminationsleistung von im Mittel 53 auf 89 % festgestellt werden. Eine Steigerung der Ozondosis von 7,5 auf 10 mg O₃/L brachte für Summe dieser Parameter keine Verbesserung der Eliminationsleistung. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Seidel et al. (2014) kann Sulfamethoxazol nur bei Einsatz von Ozondosen > 5 mg O₃/L mit einer Eliminationsleistung von > 90 % eliminiert werden. Metoprolol konnte bereits bei einer Ozondosis von 7,5 mg O₃/L fast vollständig (98 %) abgebaut werden. Dies konnten Seidel et al. (2014) erst bei einer Steigerung der Ozondosis auf 10 mg O₃/L feststellen.

Die Pflanzenschutzmittel Terbutryn und Diuron gelten erwiesenermaßen nur bedingt durch Ozon oxidierbar (Jekel und Dott, 2013). Die Ergebnisse dieser Untersuchung belegen dies. Bei einer Verlängerung der Kontaktzeit von 10 auf 15 Minuten betrug die Eliminationsleistungen des Terbutryns ca. 70 %. Die hohe Eliminationsleistung des Terbutryn bei 10 min HRT und 7,5 mg O₃/L ist auf den weiter oben beschriebenen Einfluss der niedrigen Zulaufkonzentrationen zurückzuführen.

Erwartungsgemäß liegen die Eliminationsleistungen für alle RKM bei allen Ozondosen verhältnismäßig niedrig. Mit einer Steigerung der Ozondosis oder der Kontaktzeit ist nur ein geringer Anstieg der Elimination zu beobachten. Für die Amidotrizoesäure, dem RKM mit der höchsten Konzentration im Abwasser der ZKA Detmold, ist die maximale Elimination von ca. 40 % bei einer Ozondosis von 7,5 mg O₃/L und einer Kontaktzeit von 15 Minuten festzustellen. Wie bei Seidel et al. (2014) ist für das RKM Iopamidol ein Anstieg der Elimination mit Erhöhung der Ozondosis und Kontaktzeit zu beobachten. Die Eliminationsleistung von maximal 60 % bei 7,5 mg O₃/L und einer Kontaktzeit von 15 Minuten liegt aber immer noch unter den erreichten 70 % von Seidel et al. (2014) die diese Leistung bereits bei Dosen von 5 mg O₃/L erreichen konnten. Dies ist zum Teil auf den Einfluss der niedrigen Zulaufkonzentrationen von Iopamidol zurückzuführen. Wie schon von Grünebaum et al. (2011) berichtet, wäre eine weitreichende Elimination der RKM nur mit unverhältnismäßig hohem technischem und energetischem Aufwand möglich.

Abbildung 4-27 zeigt die Eliminationsleistungen für die leicht und mittel ozonierbaren Mikroschadstoffe bei 10 Minuten hydraulischer Aufenthaltszeit und Ozondosen von 10 und 15 mg O₃/L. Abbildung 4-28 zeigt die Eliminationsleistungen für die schwer ozonierbaren Mikroschadstoffe bei dieser Versuchseinstellung. Den Abbildungen ist deutlich zu entnehmen, dass eine Steigerung der Ozondosis bei den meisten Parametern keinen signifikanten Anstieg der Eliminationsleistung bewirkt. Aus diesem Grund kommt die Ozondosis von 15 mg O₃/L für einen späteren Analgenbetrieb nicht in Frage.

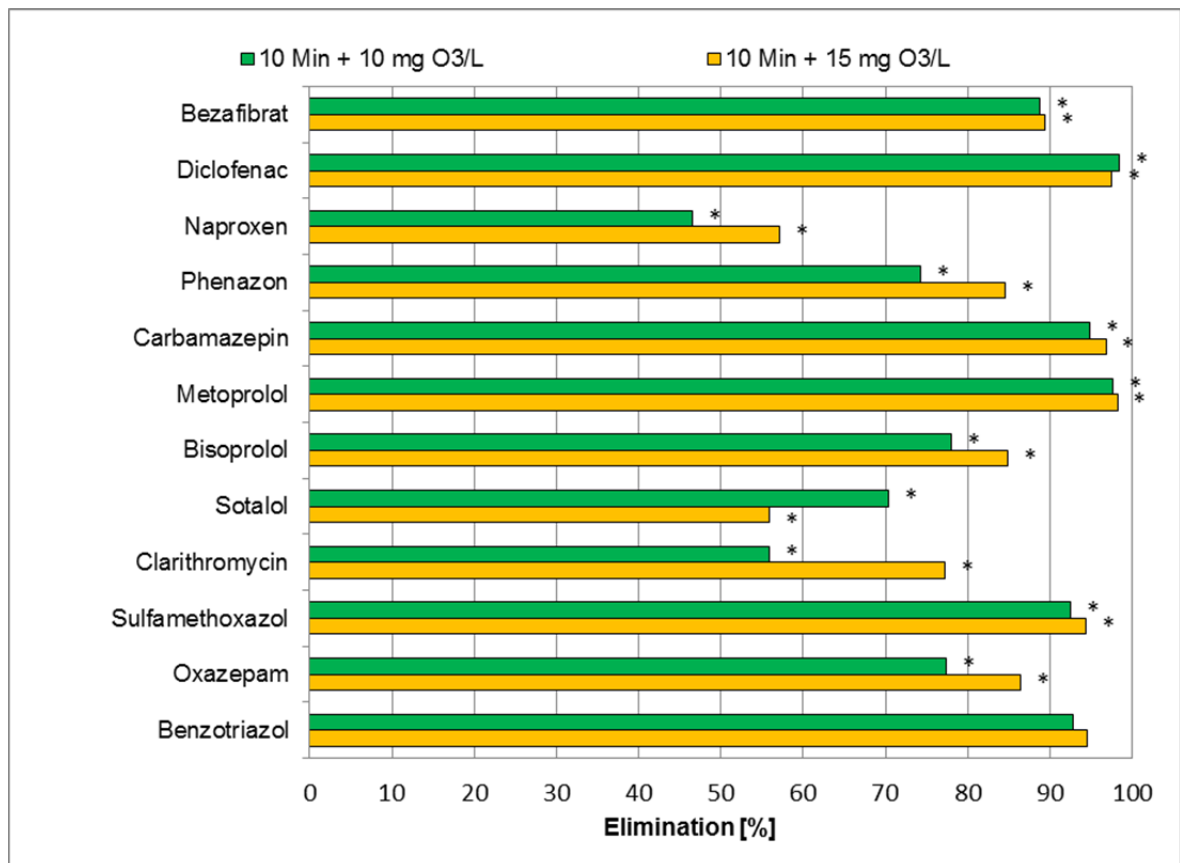


Abbildung 4-27: Eliminationsleistung der Ozonung für die leicht und mittel ozonierbaren Mikroschadstoffe – HRT = 10 Minuten und Ozondosen von 10 und 15 mg O₃/L (* Mindestelimination)

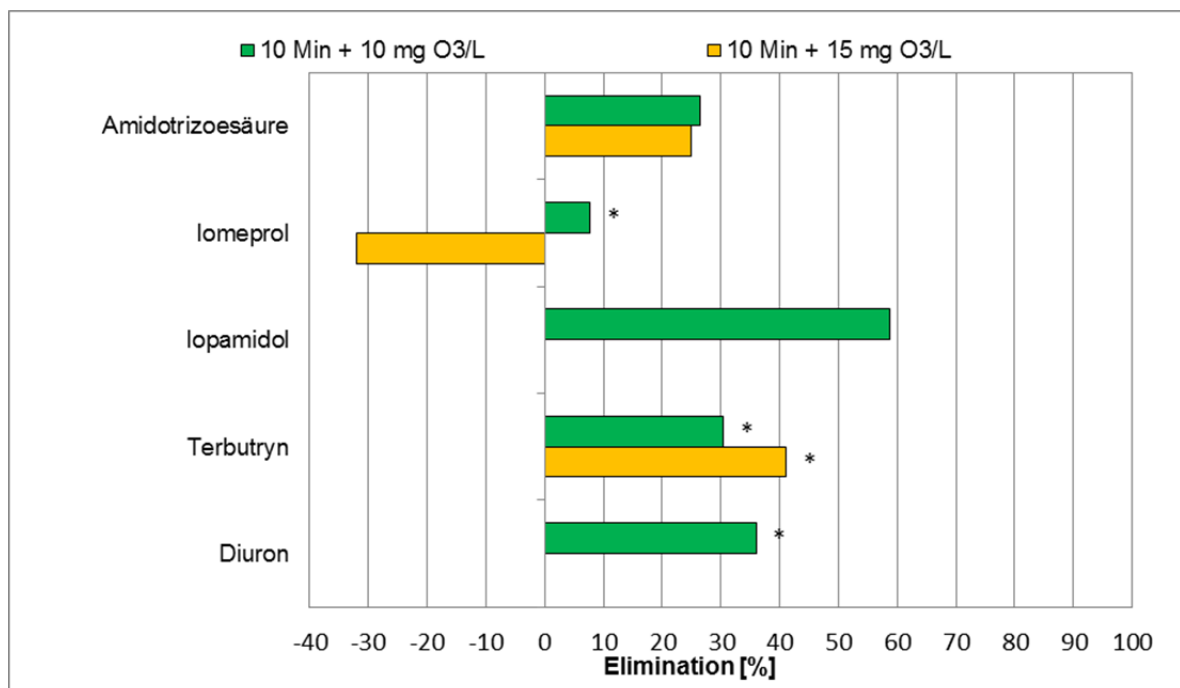


Abbildung 4-28: Eliminationsleistung der Ozonung für die schwer ozonierbaren Mikroschadstoffe – HRT = 10 Minuten und Ozondosen von 10 und 15 mg O₃/L (* Mindestelimination)

Tabelle 4-10 zeigt die Mittelwerte der Mikroschadstoffe im Ablauf der Ozonanlage während der einzelnen Versuchsphasen sowie die Bewertungskriterien nach dem Leitfaden Monitoring Oberflächengewässer Teil D (MKULNV, 2014).

Außer in der Versuchsphase 10 Min HRT + 5 mg O₃/L konnten für alle Parameter, mit Ausnahme der RKMs, die Bewertungskriterien nach dem Leitfaden Monitoring Oberflächengewässer Teil D (MKULNV, 2014) sicher eingehalten werden. Für die Amidotrizoesäure war es überhaupt nicht möglich, den Richtwert von 0,1 µg/L einzuhalten. Bei Iopamidol konnte der Richtwert von 0,1 µg/L nur in den Versuchsphasen 10 min HRT + 15 mg O₃/L und 15 min HRT + 5 mg O₃/L unterschritten werden.

Tabelle 4-10: Mittelwerte der Mikroschadstoffe im Ablauf der Ozonanlage während der einzelnen Versuchsphasen sowie die Bewertungskriterien nach dem Leitfaden Monitoring Oberflächengewässer Teil D (MKULNV, 2014)
 (* verbindliche Bewertungskriterien, orange = Bewertungskriterium überschritten, grün = Bewertungskriterium eingehalten)

Parameter	Einheit	Maximalkonzentrationen im Ablauf							MKULNV (2014)	
		10 Min + 5 mg O ₃ /L	10 Min + 7,5 mg O ₃ /L	10 Min + 10 mg O ₃ /L	10 Min + 15 mg O ₃ /L	15 Min + 5 mg O ₃ /L	15 Min + 7,5 mg O ₃ /L	20 Min + 7,5 mg O ₃ /L	Bewertung nach D4-Liste NRW (Jahresmittelwert)	PNEC
Bezafibrat	µg/L	0,22	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,1	
Diclofenac	µg/L	0,20	<0,050	<0,050	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	0,1	100
Naproxen	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,1	
Phenazon	µg/L	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	1,1	
Carbamazepin	µg/L	0,10	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,5	2,5
Metoprolol	µg/L	0,95	<0,050	<0,050	<0,050	0,06	0,05	<0,050	7,3	
Bisoprolol	µg/L	0,08	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,1	
Sotalol	µg/L	0,05	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,1	
Clarithromycin	µg/L	0,08	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,02	
Sulfamethoxazol	µg/L	0,37	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,15	
Oxazepam	µg/L	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	0,05	0,05	<0,050	0,1	
Amidotrizesäure	µg/L	18,16	19,14	12,87	12,87	10,44	10,19	14,21	0,1	
Iomeprol	µg/L	0,22	0,05	<0,050	0,05	0,07	0,06	0,06	0,1	
Iopamidol	µg/L	0,21	0,16	0,14	0,07	0,05	0,21	0,11	0,1	
Terbutryn	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,065	0,002
Diuron	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,2*	0,2*
Benzotriazol	µg/L	2,43	0,75	0,40	0,33	0,98	0,77	0,50	10	380

4.2.3 Spezifische Energieverbräuche

Tabelle 4-11 führt die spezifischen Energieverbräuche für die einzelnen Versuchsphasen auf. Bei der Bewertung der Ergebnisse muss beachtet werden, dass nur der Gesamtstromverbrauch der Versuchsanlage und nicht der Stromverbrauch der einzelnen Aggregate aufgenommen werden konnte. So ging der gesamte Stromverbrauch der Ozonerzeugung mit in die Bilanz ein, auch wenn nur ein Teilvolumenstrom des produzierten Ozons tatsächlich verwendet wurde. Gleiches gilt für die ROV, die Abwasserpumpen und die Kühlung. Im Vergleich zu einer großtechnischen Anlage ist der gemessene Stromverbrauch daher als zu hoch einzustufen.

Das tatsächlich genutzte Ozon (Teilvolumenstrom) lag im Mittel und je nach Versuchsphase bei nur ca. 4-13 % des tatsächlich produzierten Ozons. Tabelle 4-11 zeigt ebenfalls die mit dem realen Ozonverbrauch verrechneten spezifischen Energieverbräuche. Der Verrechnungsfaktor einer jeden Versuchsphase ergab sich aus dem Quotienten der Mittelwerte von genutztem Ozon (L/h) zum tatsächlich produzierten Ozon (L/h).

Tabelle 4-11: Spezifische Energieverbräuche der einzelnen Versuchsphasen

Versuchsphase	spezifische Gesamt-Energieverbräuche		spezifische Energieverbräuche unter Herausrechnung des nicht genutzten Ozons	
	kWh/m ³ AW	kWh/kg O ₃	kWh/m ³ AW	kWh/kg O ₃
10 Min + 5 mg O ₃ /L	15,4	170,7	0,76	8,45
10 Min + 7,5 mg O ₃ /L	16,0	165,4	1,29	11,44
10 Min + 10 mg O ₃ /L	15,6	137,7	2,03	19,08
10 Min + 15 mg O ₃ /L	15,4	144,6	0,98	7,57
15 Min + 5 mg O ₃ /L	26,6	206,7	1,41	10,08
15 Min + 7,5 mg O ₃ /L	26,8	191,1	1,78	10,61
20 Min + 7,5 mg O ₃ /L	40,1	239,6	1,24	12,86

Erwartungsgemäß liegt auch der unter Berücksichtigung des nicht genutzten Ozons errechnete spezifische Energieverbrauch pro m³ behandeltem Abwasser (kWh/m³ AW) über den Vergleichswerten mit 0,05-015 kWh/m³ AW (siehe Kapitel 2.4). Dieses ist vor allem den niedrigen Abwasser-Volumenströmen, die zum Erreichen der höheren Kontaktzeiten nötig war, zuzuschreiben. Für die spezifischen Energieverbräuche pro kg produziertem Ozon (kWh/kg O₃) kann eine sehr gute Übereinstimmung mit den Vergleichswerten gefunden werden. Die spezifischen Energieverbräuche pro kg Ozon decken sich mit den Literaturangaben. So hat Grontmij (2012) einen spezifischen Energieverbrauch von ca. 15 kWh/kg O₃, Pinnekamp et al. (2009) ca. 11 kWh/kg O₃ und Abegglen und Siegrist (2012) ca. 12,5 kWh/kg O₃ angegeben (siehe Kapitel 2.4).

4.2.4 Ergebnisse der hygienischen Untersuchungen

Tabelle 4-12 zeigt die Ergebnisse der drei durchgeführten Beprobungen auf die Parameter Escherichia Coli, Coliforme Keime und Enterokokken. Es wurden Probenahmen jeweils im Kläranlagenzulauf (Ablauf Rechen) der ZKA-Detmold und im Zu- und Ablauf der Ozonanlage durchgeführt.

Tabelle 4-12: Escherichia Coli, Coliforme Keime und Enterokokken für den Kläranlagenzulauf sowie, Zu- und Ablauf Ozonanlage

Probenahme (Versuchsphase)	Einheit	Zulauf Kläranlage	Zulauf Ozonanlage	Ablauf Ozonanlage
10.07.2014 (20 Min + 7,5 mg O₃/L)				
Escherichia coli in 100 mL	KBE	900	900	0
Coliforme Keime in 100 mL	KBE	900	900	0
Enterokokken in 100 mL	KBE	600	270	4
29.07.2014 (20 Min + 7,5 mg O₃/L)				
Escherichia coli in 100 mL	KBE	900	180	0
Coliforme Keime in 100 mL	KBE	900	180	0
Enterokokken in 100 mL	KBE	0	1	1
06.08.2014 (10 Min + 7,5 mg O₃/L)				
Escherichia coli in 100 mL	KBE	> 1000	900	0
Coliforme Keime in 100 mL	KBE	> 1000	900	0
Enterokokken in 100 mL	KBE	900	360	3

Seidel et al. (2014) berichten von einer Reduktion von 1-3 log₁₀ Einheiten für alle drei betrachteten Bakterienarten von Zulauf Belebung zu Zulauf Ozonung. Dies kann für die ZKA Detmold nicht festgestellt werden; die Reduktion beträgt nicht einmal 1 log₁₀ Einheit zwischen Zu- und Ablauf Belebung.

Tabelle 4-12 zeigt, dass im Ablauf der Ozonung Escherichia coli und Coliforme Keime zu keiner Zeit nachgewiesen wurden. Die Reduzierung der Keimzahlen betrug bis zu 3 log₁₀ Einheiten. Diese Reduzierung entspricht der in Seidel et al. (2014) angegebene Reduktion von 1-3 log₁₀ Einheiten durch eine der Nachklärung nachgeschalteten Ozonung.

Im Ablauf der Ozonung konnten die Grenzwerte für eine „ausgezeichnete Qualität“ nach EU-Badegewässerrichtlinie sicher eingehalten werden. Diese liegen für Escherichia coli bei 500 KBE/100mL und Enterokokken bei 200 KBE/100mL.

4.2.5 Fazit - halbtechnische Versuche

Die Elimination der Standard-Abwasserparameter lag zwischen 10-20 %.

Die Elimination der AFS kann mit einer Akkumulation der Feststoffe innerhalb des Ozonreaktors, verursacht durch einen Flotationseffekt, belegt werden.

Erwartungsgemäß wurde der Nitrit-Stickstoff mit zunehmender Ozondosis stärker eliminiert. Hier kam es zu dem sogenannten „Scavenger-Effekt“, der einen zusätzlichen Ozonverbrauch verursachte. Bei einem Ozonverbrauch von 3,5 mg O₃/mg NO₂-N und einer mittleren Konzentration von 0,3 mg NO₃-N/L wurden ca. 0,7 mg O₃/L nur für die Elimination des NO₂-N verbraucht.

Wie erwartet konnten die Parameter Diclofenac, Phenazon und Carbamazepin bei Ozondosen von 5 mg O₃/L und Kontaktzeiten von 10 Minuten mit einer Eliminationsleistung von > 90 % sehr gut eliminiert werden. Eine Steigerung der Ozondosis oder ein Anheben der Kontaktzeit brachte nur eine marginale Verbesserung der Eliminationsleistung.

Für die Parameter Bezafibrat, Metoprolol, Bisoprolol, Sulfamethoxazol, Oxazepam und Benzotriazol konnte bei einer Erhöhung der Ozondosis von 5 auf 7,5 mg O₃/L (HRT = 10 min) eine deutliche Steigerung der Eliminationsleistung von im Mittel 53 auf 89 % festgestellt werden. Eine Steigerung der Ozondosis auf 10 mg O₃/L brachte hingegen keine Verbesserung der durchschnittlichen Eliminationsleistung.

Die Pflanzenschutzmittel Terbutryn und Diuron gelten erwiesenermaßen nur bedingt durch Ozon oxidierbar (Jekel und Dott, 2013). Dieses konnte durch die eigenen Versuche bestätigt werden. Bei einer Verlängerung der Kontaktzeit von 10 auf 15 Minuten und einer Ozondosis von 5 mg O₃/L erhöhte sich die Eliminationsleistung von ca. 25 % auf ca. 65 %.

Erwartungsgemäß liegen die Eliminationsleistungen für alle RKMs bei allen Ozondosen verhältnismäßig niedrig. Durch die Steigerung der Ozondosis von 5 mg O₃/L auf bis zu 15 mg O₃/L und/oder der Verlängerung der Kontaktzeit auf bis zu 20 Minuten war nur ein geringer Anstieg der Elimination von ca. 10-20 % zu beobachten.

Eine Erhöhung der Ozondosis auf 15 mg O₃/L hatte bei keinem Mikroschadstoff eine erkennbare Steigerung der Eliminationsleistung zur Folge, was diese Ozondosis für einen späteren Anlagenbetrieb ausschließt.

Für alle Versuchsphasen wurden die spezifischen Energieverbräuche in kWh/m³ AW und kWh/kg O₃ berechnet. Aufgrund der vergleichsweise niedrigen Abwasser-Volumenströme lagen die spezifischen Energieverbräuche pro Kubikmeter behandeltem Abwasser mit 0,76-2,03 kWh/m³ AW deutlich über den Vergleichswerten der Literatur mit 0,05-0,15 kWh/m³ AW. Für den spezifischen Energieverbrauch pro kg eingesetztem Ozon mit 7,6-19,1 kWh/kg O₃ konnten jedoch größtenteils gute Übereinstimmungen mit Literaturwerten von 11-15 kWh/kg O₃ gefunden werden.

Die Ergebnisse der hygienischen Untersuchungen zeigten, dass die Ozonung mit einer Elimination von 1-3 log₁₀ Einheiten für Escherichia coli und Enterokokken den Angaben in

der Literatur entspricht. Escherichia coli und Coliforme Keime wurden in keiner der Ablaufproben nachgewiesen. Aus diesem Grund konnten die Grenzwerte für eine „ausgezeichnete Qualität“ nach EU-Badegewässerrichtlinie im Ablauf der Ozonung sicher eingehalten werden.

4.3 Ermittlung der Auslegungsparameter für eine großtechnischen Ozonanlage

4.3.1 Ermittlung der idealen Ozondosis

Wie bereits in Abbildung 4-27 dargestellt, kann bei Kontaktzeit von 10 min und einer Steigerung der Ozondosis von 10 auf 15 mg O₃/L kein weiterer Anstieg der Eliminationsleistung festgestellt werden. Die berechnete mittlere spezifische Ozonzehrung Z_{spez} von 2,0 mg O₃/mg DOC und das gelöste Restozon von 0,69 ppm im Ablauf der Versuchsanlage belegen zusätzlich, dass eine Dosierung von 15 mg O₃/L zu hoch ist (siehe Tabelle 4-7).

Abbildung 4-23 zeigt, dass mit einer Steigerung von 5 auf 7,5 mg O₃/L die mittlere Gesamtelimination der leicht und mittel ozonierbaren Mikroschadstoffe von 70 auf 84 % gesteigert werden kann. Vor allem bei den Parametern Bisoprolol, Sulfamethoxazol, Oxazepam und Benzotriazol kann mit der Steigerung der Ozondosis eine Verdopplung der Eliminationsleistung erzielt werden. Eine Steigerung der Ozondosis auf 10 mg O₃/L hingegen bewirkt bei Betrachtung der mittel und gut ozonierbaren Parameter keinen weiteren Anstieg der mittleren Gesamtelimination. Aus diesem Grund wird für die Auslegung einer großtechnischen Ozonanlage für die ZKA Detmold eine mittlere Ozondosis von 7,5 bis 10 mg O₃/L empfohlen. Dies entspricht einem Z_{spez} von ca. 1,15 bis 1,53 mg O₃/mg DOC. Eine Auslegung der Ozonerzeugung auf 10 mg O₃/L wird als sinnvoll erachtet, um im Falle einer hohen Belastung des Abwassers mit Mikroschadstoffen (Hochlastfall) genügend Reserven bereitstellen zu können. Zusätzlich gewährleistet die Ozondosis von 7,5 mg O₃/L ein Einhalten der in MKULNV (2014) vorgeschlagenen Bewertungskriterien mit Ausnahme der Röntgenkontrastmittel (siehe Tabelle 4-10). Den Empfehlungen von Lyko (2014) folgend, sollte im Sinne der Betriebssicherheit und der Energieeinsparmöglichkeiten im Falle einer geringeren Belastung des Abwassers mit Mikroschadstoffen (Schwachlastfall) die Möglichkeit geschaffen werden, die Ozondosis zu senken. Daher wird die Installation von zwei Generatoren mit jeweils 50 % der Maximalleistung empfohlen.

Es gilt zu beachten, dass im Mittel ca. 0,7 mg O₃/L durch das im Abwasser vorhandene NO₂-N verbraucht werden (siehe Kapitel 4.2.1). Bei einer mittleren Ozonkonzentration von 0,22 mg O₃/L im Ablauf der Ozonanlage (Versuchsphase 10 Min HRT und 7,5 mg O₃/L) und unter Vernachlässigung des Ozons im Offgas (ca. 0,4 g O₃/Nm³), beläuft sich der tatsächliche Ozonverbrauch für die Elimination der Mikroschadstoffe auf ca. 6,6 mg O₃/L. Der Z_{spez} würde damit ca. 1,0 mg O₃/mg DOC betragen.

4.3.2 Ermittlung der idealen Kontaktzeit

Abbildung 4-29 und Abbildung 4-30 zeigen die Eliminationsleistung der Ozonung bei einer Kontaktzeit von 10 und 15 Minuten und einer Ozondosis von jeweils 5 mg O₃/L.

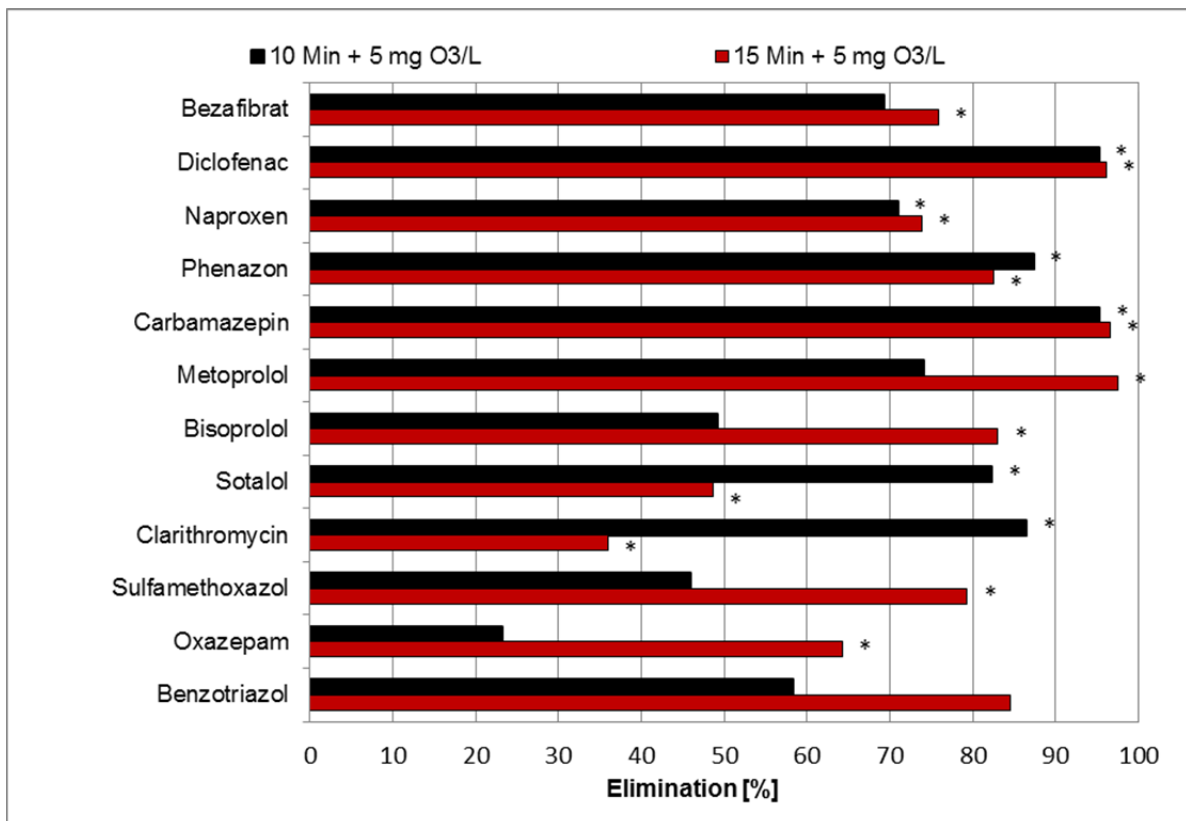


Abbildung 4-29: Leicht und mittel ozonierbare Mikroschadstoffe – Gegenüberstellung bei HRT = 10 und 15 Minuten und einer Ozondosis von 5 mg O₃/L (* Mindestelimination)

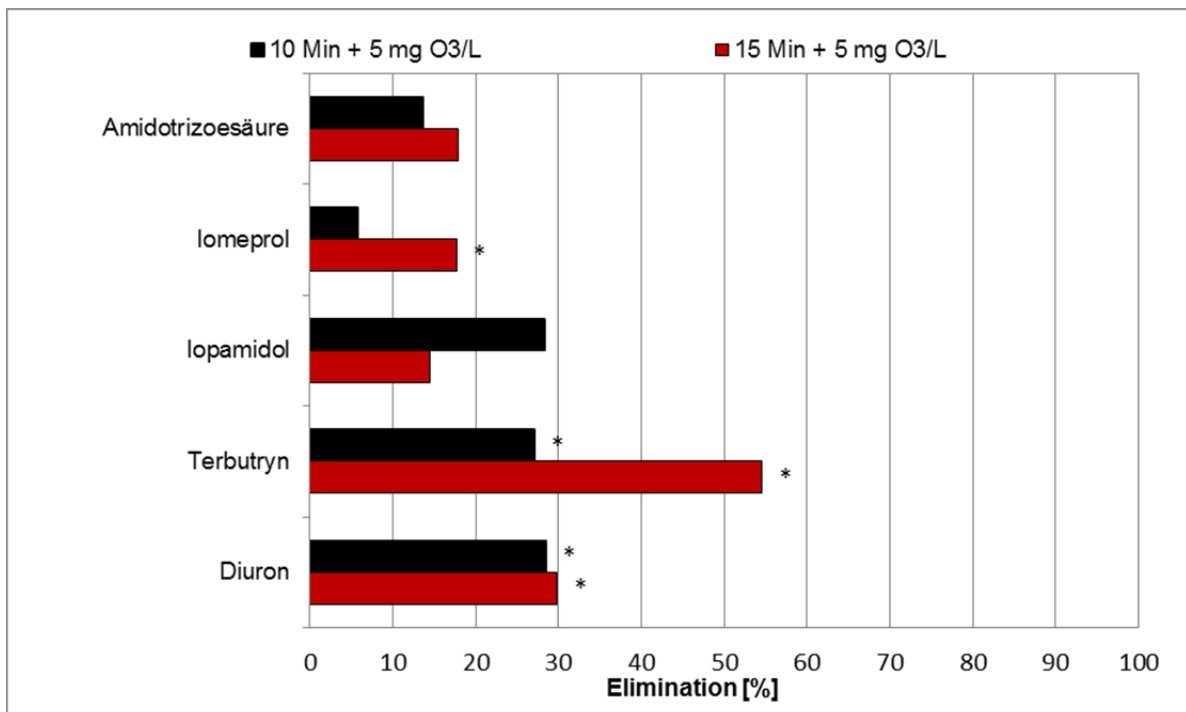


Abbildung 4-30: Schwer ozonierbare Mikroschadstoffe – Gegenüberstellung bei HRT = 10 und 15 Minuten und einer Ozondosis von 5 mg O₃/L (* Mindestelimination)

Demnach kann beim Einsatz von 5 mg O₃/L bei den Parametern Metoprolol, Bisoprolol, Sulfamethoxazol, Oxazepam und Benzotriazol eine deutliche Verbesserung der Eliminationsleistung auf > 80 % mit einer Verlängerung der Kontaktzeit von 10 auf 15 Minuten festgestellt werden. Beim Bisoprolol, Sulfamethoxazol und dem Oxazepam verdoppelt sich hierbei die Eliminationsleistung. Bei den schwer ozonierbaren Parametern Iomeprol und Terbutryn kann eine Steigerung der Eliminationsleistung von 5 % auf 17,5 % bzw. 25 % auf 55 % erzielt werden. Bei den Parametern Diclofenac, Naproxen, Phenazon und Carbamazepin kann hingegen keine Auswirkung beobachtet werden. Der Rückgang der Eliminationsleistung bei den Parametern Sotalol und Clarithromycin ist mit vergleichsweise geringen Zulaufkonzentrationen in der Versuchsphase mit 15 Minuten Kontaktzeit zu erklären.

Abbildung 4-31 und Abbildung 4-32 zeigen die Eliminationsleistung der Ozonung für die einzelnen Mikroschadstoffe bei einer Kontaktzeit von 10, 15 und 20 Minuten und einer Ozondosis von jeweils 7,5 mg O₃/L.

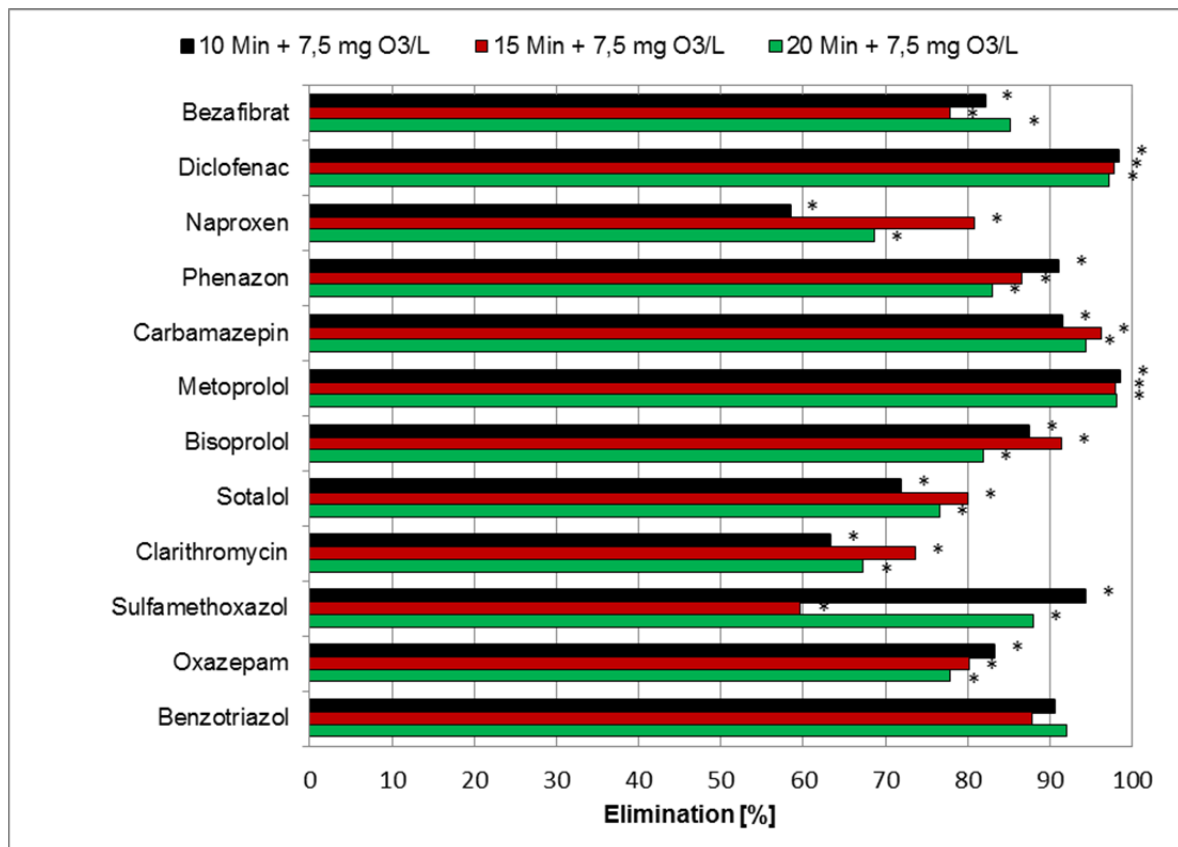


Abbildung 4-31: Leicht und mittel ozonierbare Mikroschadstoffe – Gegenüberstellung bei HRT = 10, 15 und 20 Minuten und einer Ozondosis von 7,5 mg O₃/L (* Mindestelimination)

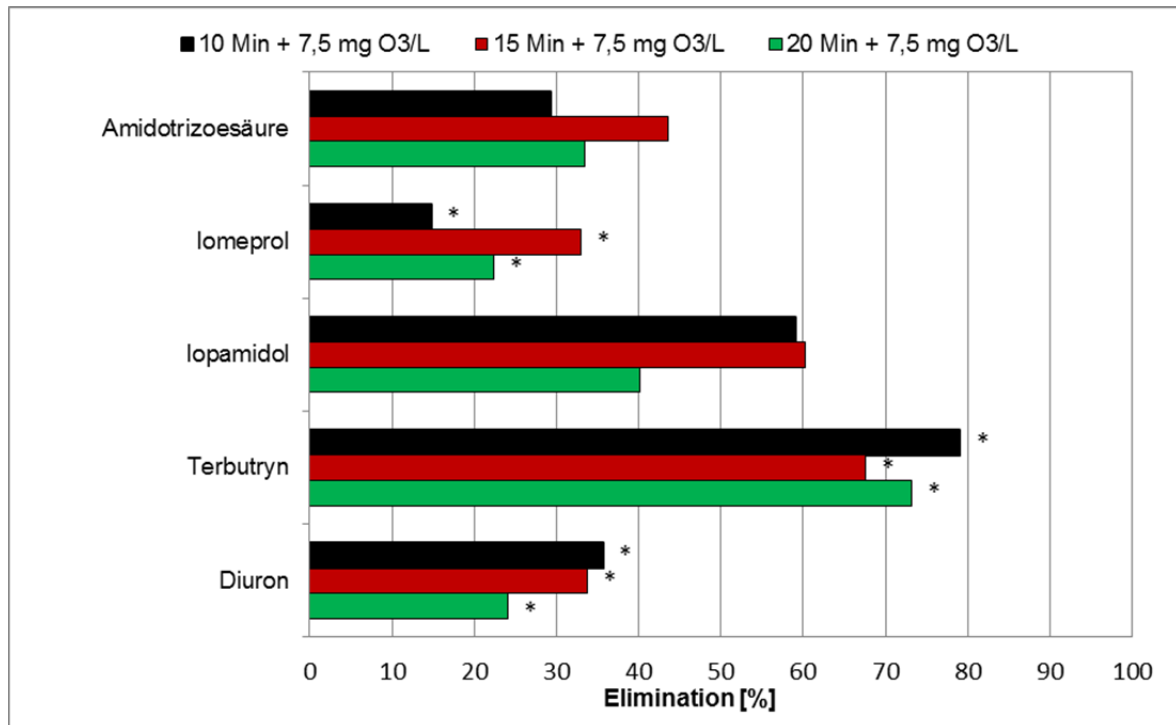


Abbildung 4-32: Schwer ozonierbare Mikroschadstoffe – Gegenüberstellung bei $t_{HRT} = 10, 15$ und 20 Minuten und einer Ozondosis von $7,5 \text{ mg O}_3/\text{L}$ (* Mindestelimination)

Die teilweise abnehmenden Eliminationsleistungen mit Erhöhung der Kontaktzeit auf 20 Minuten ist mit zum Teil niedrigeren Konzentrationen der jeweiligen Parameter in dieser Versuchsphase im Zulauf der Ozonanlage sowie der Berechnung der Eliminationsleistung mit der Bestimmungsgrenze, wenn der Messwert unterhalb der Bestimmungsgrenze lag, zu erklären (siehe dazu auch die Ausführungen in Kapitel 4.2.2).

Bei Betrachtung der Gesamteliminationsleistung der leicht und mittel ozonierbaren Mikroschadstoffe bei einer Ozondosis von $7,5 \text{ mg O}_3/\text{L}$ (Abbildung 4-31) liegt die mittlere Elimination bei allen drei Kontaktzeiten bei ca. 75% . Auch bei ausschließlicher Betrachtung der gut ozonierbaren Parameter (Diclofenac, Carbamazepin, Clarithromycin und Sulfamethoxazol) liegt die Eliminationsleistung bei allen Parametern mit ca. 85% , nahezu gleich. Lediglich bei den schwer ozonierbaren Stoffen ist bei der Amidotrizesäure und dem lomeprol eine Verbesserung der Eliminationsleistung um 15 bzw. 20% mit einer Erhöhung der Kontaktzeit von 10 auf 15 Minuten zu beobachten. Bei einem Vergleich der Ergebnisse von Abbildung 4-29 mit denen aus Abbildung 4-31 wird deutlich, dass die Elimination der meisten leicht und mittel ozonierbaren Parameter eher von der Ozondosis als von der Kontaktzeit abhängig ist. Nur in einem möglichen Schwachlastfall mit einer niedrigen Ozondosis ($< 7,5 \text{ mg O}_3/\text{L}$) kann eine Kontaktzeit von 15 Minuten die Eliminationsleistung der Parameter Metoprolol, Bisoprolol, Sulfamethoxazol, Oxazepam, Benzotriazol und Terbutryn auf $> 80 \%$ halten.

Wie Seidel et al. (2014) feststellten, ist die Ermittlung des Volumens des Ozonreaktors nur auf Basis der hydrodynamischen bzw. mittleren Verweilzeit nicht hinreichend, um dem Austrag von im Abwasser gelöstem Ozon oder ozonhaltigen Partikeln entgegenzuwirken.

Es gilt die Reaktorgeometrie, die Anzahl der Kaskaden und die gewählte Ozondosis bzw. Z_{spez} bei der Auslegung zu beachten, um einen frühzeitigen Austrag zu verhindern. Dieser Austrag kann mit einer Verweilzeit-Summenfunktion dargestellt werden (Seidel et al., 2014). Der Anteil bzw. die Häufigkeit der Moleküle, die den Reaktor vor Ablauf der mittleren Verweilzeit verlässt, wird mit der sogenannten Unterschreitungshäufigkeit (%) dargestellt.

Tabelle 4-7 zeigt, dass bei der gewählten Ozondosis von 7,5 mg/L und allen drei gefahrenen Kontaktzeiten (10, 15 und 20 Minuten) bereits Ozon im Ablauf des Reaktors vorlag. Dieser Umstand ist aller Wahrscheinlichkeit nach dem Aufbau der Versuchsanlage geschuldet. Durch die Kreislaufführung des Abwassers, die erforderlich war um die nötige Strömungsgeschwindigkeit für einen Injektorbetrieb zu generieren, und in Kombination mit den schlechten hydraulischen Verhältnissen, kann es zu einem direkten Austrag von ozonhaltigem Abwasser gekommen sein.

Für eine großtechnische Ozonanlage auf dem ZKA Detmold wird demnach ein Kontaktbecken für eine Kontaktzeit von mindestens 15 Minuten empfohlen. Nur so kann auch in Schwachlastzeiten beim Einsatz von $< 7,5 \text{ mg O}_3/\text{L}$ eine Eliminationsleistung von ca. 80 % für die leicht und mittel ozonierbaren Mikroschadstoffe sichergestellt werden. Im Normalbetrieb kann die Elimination der schwer ozonierbaren Parameter, vor allem der Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure und Iomeprol, auf einem möglichst hohen Niveau gehalten werden. Wie von Seidel et al. (2014) beschrieben, sollte das Kontaktbecken mit mindestens 6 Kaskadenstufenausgestattet werden. Dies wird als ausreichend erachtet um die angestrebte Eliminationsleistung für die Mikroschadstoffe zu erreichen und die Unterschreitungshäufigkeit von Ozon im Ablauf des Reaktors auf $\leq 5 \%$ der zugeführten Ozonkonzentration zu halten.

4.3.3 Empfehlungen für die Anlagensteuerung

Die Anlagensteuerung einer späteren großtechnischen Anlage kann über die DOC-Fracht, den Zulaufvolumenstrom oder die Ozonkonzentration im Ablauf erfolgen (eawag, 2009). Notwendig sind hierfür eine DOC-Onlinemessung, eine Durchflussmessung und O_3 -Analyser im Ablauf. Im Falle der ZKA Detmold wird eine Kombination von Messung der DOC-Fracht im Zulauf und der Ozonkonzentration im Ablauf empfohlen.

Um dem Anlagenpersonal eine Möglichkeit der Prozesskontrolle und der Überwachung der Eliminationsleistung für die Parameter Mikroschadstoffe mit einem möglichst geringen Analysenaufwand zu ermöglichen, wird die Installation einer SAK_{254} -Messung im Zu- und Ablauf der Ozonanlage empfohlen. So kann, wie von Jekel und Dott (2013) beschrieben, eine Korrelation zwischen Abnahme SAK_{254} und Mikroschadstoffelimination ermittelt werden, das dem Anlagenpersonal zur Selbstüberwachung dienen kann (siehe Kapitel 2.5). Basierend auf den Erfahrungen von der eawag (2013) wird empfohlen, den SAK-Sonden jeweils einen rückspülbaren Filter mit einer Porengröße von $50 \mu\text{m}$ vorzuschalten. Demnach werden im Zulauf der Ozonung ein Reinigungsintervall der Messzelle von 1-2 x wöchentlich und ein Filterwechsel alle 2 Monate erwartet. Im Ablauf der Ozonung werden diese Intervalle kürzer sein.

4.3.4 Auswahl von Leitparametern für die ZKA Detmold

Analog zu den in Jekel und Dott (2013) und Seidel et al. (2014) beschriebenen Indikatoren konnten für die ZKA Detmold die Parameter Carbamazepin, Diclofenac und Benzotriazol als Leitparameter für die Überwachung der Ozonung ermittelt werden. Alle drei Parameter kamen über den gesamten Zeitraum der Versuche in verhältnismäßig hohen Konzentrationen ($0,52\text{--}8,7\text{ }\mu\text{g/L}$, $n = 51$) im Abwasser vor. Wie in Seidel et al. (2014) bereits beschrieben, kann auch der Parameter Metoprolol, aufgrund der vergleichsweise hohen Zulaufkonzentrationen von ($1\text{--}4,8\text{ }\mu\text{g/L}$), als Leitparameter herangezogen werden.

Wie von Lyko (2014) beschrieben, kann mit der Messung der Abnahme des SAK_{254} eine kontinuierliche und vergleichsweise technisch einfache Prozesssteuerung einer Ozonanlage installiert werden. Bedingungen dafür sind eine regelmäßige Wartung der SAK Sonden (wöchentlich) und ein ozonfreier Ablauf (keine Ozonüberdosierung). Wie bereits in Kapitel 2.5 beschrieben, geben Jekel und Dott (2013) an, dass bei einer SAK_{254} -Abnahme von 50-60 % mit einer Abnahme von $> 80\%$ an Benzotriazol oder Metoprolol zu rechnen ist. Bei einer SAK_{254} Abnahme von 30-40 % entspräche dies einer $> 80\%$ Elimination von Carbamazepin oder Diclofenac. Aus diesem Grund wird der Einbau einer SAK_{254} -Messung im Zu- und Ablauf der zu errichtenden Ozonung empfohlen.

4.3.5 Fazit – Auslegungsparameter für eine großtechnische Ozonanlage

Für die Auslegung einer großtechnischen Ozonanlage für die ZKA Detmold wird daher eine mittlere Ozondosis von 7,5 bis 10 $\text{mg O}_3/\text{L}$ empfohlen (Z_{spez} ca. 1,15 bzw. 1,53 $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$). Eine Auslegung der Ozonerzeugung auf 10 $\text{mg O}_3/\text{L}$ wird als sinnvoll erachtet, um im Falle einer hohen Belastung des Abwassers mit Mikroschadstoffen (Hochlastfall) genügend Reserven bereitstellen zu können.

Den Empfehlungen von Lyko (2014) folgend, sollte im Sinne der Betriebssicherheit und der Energieeinsparmöglichkeiten im Falle einer geringeren Belastung des Abwassers mit Mikroschadstoffen (Schwachlastfall) die Möglichkeit geschaffen werden, die Ozondosis zu senken. Daher wird die Installation von zwei Generatoren mit jeweils 50 % der Maximalleistung empfohlen.

Für eine großtechnische Ozonanlage auf dem ZKA Detmold wird ein Kontaktbecken für eine Kontaktzeit von mindestens 15 Minuten empfohlen. Nur so kann auch in Schwachlastzeiten beim Einsatz von $< 7,5\text{ mg O}_3/\text{L}$ eine Eliminationsleistung von ca. 80 % für die leicht und mittel ozonierbaren Mikroschadstoffe sichergestellt werden. Das Kontaktbecken sollte mit mindestens 6 Kaskadenstufen ausgestattet werden. Dies wird als ausreichend erachtet, um die angestrebte Eliminationsleistung für die Mikroschadstoffe zu erreichen und die Unterschreitungshäufigkeit von Ozon im Ablauf des Reaktors auf $\leq 5\%$ der zugeführten Ozonkonzentration zu halten.

Für eine Analgensteuerung werden die Kontrolle der DOC-Fracht und die Ozonkonzentration im Ablauf empfohlen. Zusätzlich wird die Überwachung der Elimination des SAK_{254} empfohlen. Dieser bietet für das Klärwerkspersonal eine vergleichsweise einfache Möglichkeit der Überwachung der Mikroschadstoffelimination.

5 Großtechnische Auslegung

5.1 Anpassung der Planung für eine großtechnische Ozonanlage für die ZKA Detmold

Die am 14.08.2012 von Hydro-Ingenieure GmbH vorgelegte Planung (Hydro-Ingenieure, 2012) enthielt eine erste Auslegung der entscheidenden Anlagenkomponenten für drei Varianten zur Spurenstoffelimination auf der ZKA Detmold. Für die dort als Variante 3 bezeichnete Variante mit einer der Nachklärung nachgeschalteten Ozonierungsanlage ist nunmehr die Planung auf Basis der Ergebnisse des Pilotversuches anzupassen.

Maßgebend für die Größe der Kontaktbecken ist die notwendige Kontaktzeit des eindosierten Ozons mit den Abwasserinhaltsstoffen. Im Rahmen der Planung 2012 wurden als Kontaktzeit 10 min für die Bemessung angesetzt. Das erforderliche Volumen betrug somit 120 m³.

Die Ergebnisse des Pilotversuches zeigen, dass bei einer höheren Kontaktzeit von 15 min und 20 min eine höhere Spurenstoffeliminationsrate für eine Vielzahl der Stoffe erzielt werden kann. Besonders deutlich wurde dies bei der Versuchsreihe mit einer Dosierrate von 5 mg Ozon/l. Bei den Versuchsreihen mit 7,5 mg O₃/L und 10 mg O₃/L ist eine deutliche Verbesserung für die schwer ozonierbaren Stoffe, wie Amidotrizoesäure, lomeprol und lopamidol, festgestellt worden. Wegen der geringen Konzentration der Spurenstoffe während der Versuchsphase mit 20 min. Kontaktzeit ist hier keine eindeutige Aussage möglich.

Es wird deshalb, auch unter Berücksichtigung der neusten Erkenntnisse aus den schon länger in Betrieb befindlichen Anlagen in Bad Sassendorf und Duisburg-Vierlinden empfohlen, die Großanlage auf der ZKA Detmold mit einer Kontaktzeit von 15 min zu bemessen. Damit ergibt sich ein erforderliches Volumen des Kontaktbeckens von 180 m³ und damit nur vergleichsweise geringfügig höheren Investitionskosten.

Im Rahmen der Detailplanung der Großanlage ist ebenfalls die Anzahl und Größe der Ozonreaktoren unter Berücksichtigung der Redundanz und der Regelmöglichkeit (min. – max.) und damit eine zielgenaue Dosierung festzulegen.

Im jetzigen Planungsstand ist 1 Ozongenerator für die Dosierleistung von 10 mg O₃/L berücksichtigt. Alternativ kann auch eine Auslegung mit 2 Ozongeneratoren für je 5 mg O₃/L sinnvoll sein. Dies wird nach Abschluss des folgenden Pilotprojektes definiert. Da die im Pilotversuch als optional festgestellte mittlere Dosiermenge von 7,5 mg O₃/L exakt der in der Kostenberechnung der Vorplanung zugrunde gelegten Dosierleistung entspricht, ändern sich die Betriebskosten hierfür nicht.

Die angepasste klärtechnische Berechnung für Variante 3 liegt als Anhang 6 bei.

5.2 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Basierend auf den klärtechnischen Berechnungen der Anlage 3 der Vorplanung vom August 2012 (Hydro-Ingenieure, 2012) wurden die Investitionskosten für die verschiedenen

Lösungsvarianten des Einsatzes von pulverisierter Aktivkohle, von granulierter Kohle und Ozonung abgeschätzt. Hierbei wurden die Kosten für Bau-, Maschinen- und EMSR-Technik unterschieden.

Unter Berücksichtigung einer Betriebskostenberechnung sowie separat durchgeführter Sensitivitätsbetrachtung ergaben sich die Jahreskosten unter Berücksichtigung folgender Randbedingungen:

- Betrachtungszeitraum: 40 Jahre
- Nutzungsdauer Bau: 40 Jahre
- Nutzungsdauer Maschinentechnik: 20 Jahre
- Nutzungsdauer EMSR-Technik: 10 Jahre
- kalkulatorischer Zinssatz: 5 %
- Energiekosten: 12,3 Cent/kWh
- Facharbeiter: 40.000,00 €/a

Unter Berücksichtigung des etwas größeren Kontaktbeckens sowie der Preissteigerung im Zeitraum 2012 - 2014 ergeben sich nunmehr die in nachfolgender Tabelle aufgeführten Kosten:

Tabelle 5-1: Kostenschätzung in €/a der Varianten 1 bis 3 - Preisindex gemäß der Angabe des Amtes für Statistik (Bauwirtschaft und gewerbl. Erzeugnisse, Stand: November 2014)

		Jan 12	Aug 14	Differenz
	Brückenbau (Tiefbau)	104,4%	107,9%	3,5%
	Elektronische Ausrüstung	102,3%	104,1%	1,8%
	Maschinen	103,3%	106,6%	3,3%

Pos.	Kurztext	Variante 1 PAK mit Kontakt- und Absetzbecken	Variante 2 nachgeschaltete Druckkessel	Variante 3 Ozon
1	Bau	1.456.917,54 €	396.005,90 €	386.118,62 €
2	Maschinentechnik	536.031,80 €	678.615,74 €	543.886,90 €
3	EMSR-Technik	356.300,00 €	254.500,00 €	168.988,00 €
	Investitionskosten (netto)	2.349.249,34 €	1.329.121,64 €	1.098.993,52 €
	+ 19 % MwSt.	446.357,37 €	252.533,11 €	208.808,77 €
	Investitionskosten (brutto)	2.795.606,71 €	1.581.654,75 €	1.307.802,29 €
	Prozente	103%	58%	48%

Eine detaillierte Berechnung der Investitionskosten findet sich für Variante 3 in der Anhang 7. Die Jahreskosten ergeben sich für die 3 Varianten wie folgt:

Tabelle 5-2: Jahreskosten in €/a der Varianten 1 bis 3

	Variante 1 PAK mit Kontakt- und Absetzbecken €/a		Variante 2 nachgeschaltete Druckkessel €/a		Variante 3 Ozon €/a	
Kapitalkosten						
1. Anteil Bau						
Investitionskosten (€)	1.456.918 €	84.906 €/a	396.006 €	23.078 €/a	386.119 €	22.502 €/a
Abschreibungsdauer (Jahre)	40		40		40	
Verzinsung (%)	5,0		5,0		5,0	
Kapitalwiedergewinnungsfaktor	0,0583		0,0583		0,0583	
2. Anteil Maschinentechnik						
Investitionskosten (€)	536.032 €	43.013 €/a	678.616 €	54.454 €/a	543.887 €	43.643 €/a
Abschreibungsdauer (Jahre)	20		20		20	
Verzinsung (%)	5,0		5,0		5,0	
Kapitalwiedergewinnungsfaktor	0,0802		0,0802		0,0802	
3. Anteil EMSR-Technik						
Investitionskosten (€)	356.300 €	46.142 €/a	254.500 €	32.959 €/a	168.988 €	21.885 €/a
Abschreibungsdauer	10		10		10	
Verzinsung (%)	5,0		5,0		5,0	
Kapitalwiedergewinnungsfaktor	0,1295		0,1295		0,1295	
Summe Investitionskosten (€)	2.349.249 €		1.329.122 €		1.098.994 €	
Summe Kapitalkosten		174.062 €/a		110.491 €/a		88.030 €/a
Betriebskosten Gesamt		189.678 €/a		127.392 €/a		146.821 €/a
Jahreskosten (netto)		363.740 €/a		237.883 €/a		234.851 €/a
+ 19 % MwSt.		69.111 €/a		45.198 €/a		44.622 €/a
Jahreskosten (brutto)		432.850 €/a		283.081 €/a		279.473 €/a
		100%		65%		65%

Als Anhang 8 ist der überarbeitete Lageplan für die Variante 3 Ozonung mit den vergrößerten Ozonbecken beigefügt.

6 Zusammenfassung

Als Mikroschadstoffe werden anthropogene Stoffe des täglichen Gebrauchs bezeichnet, die bereits in Spuren im Abwasser nachgewiesen werden können. Zu diesen Stoffen zählen zum Beispiel Medikamenten- und Chemikalienrückstände aus Privathaushalten, Rückstände aus Gewerbe und Industrie sowie der Landwirtschaft. Allen gemein ist, dass sie die Eigenschaften von Wasser nachhaltig negativ beeinflussen können. Die Elimination dieser Mikroschadstoffe in einer vierten Reinigungsstufe in kommunalen Kläranlagen, ist deswegen in den letzten Jahren immer mehr in die Diskussion gekommen. Zur Anwendung kommenden die Adsorption an Aktivkohle sowie die Ozonung. Die Stadt Detmold stellt ebenfalls Überlegungen für eine mögliche Nachrüstung der kommunalen Kläranlage, der Zentralkläranlage Detmold (ZKA Detmold, 135.000 EW), an. Bereits im Vorfeld hat die Hydro-Ingenieure Planungsgesellschaft für Siedlungswasserwirtschaft mbH, Düsseldorf, eine Vorplanungsstudie erstellt. In dieser Vorplanung stellte sich heraus, dass die Anwendung von Ozon die wirtschaftlichste Methode zur Elimination von Mikroschadstoffen für die ZKA Detmold ist.

Um den Einsatz von Ozon vor Ort zu testen und eine großtechnische Ozonanlage für die ZKA Detmold auslegen zu können, sollten im Rahmen eines Forschungsvorhabens Pilotversuche mit einer Ozonanlage im halbtechnischen Maßstab durchgeführt werden. Die Projektleitung erfolgt durch die Hydro-Ingenieure GmbH, Düsseldorf. Für die Durchführung der Versuche und den Anlagenbetrieb vor Ort wurde das Labor für Siedlungswasserwirtschaft der Hochschule OWL beauftragt.

Zum Einsatz kam eine Ozon-Versuchsanlage im halbtechnischen Maßstab. Die Versuche erstreckten sich über einen Zeitraum von ca. 4 Monaten (April-August 2014). In mehreren Versuchsreihen konnten verschiedene Kombinationen von Ozondosen und Kontaktzeiten getestet werden, um so die für die ZKA Detmold ideale Betriebseinstellung für eine spätere großtechnische Ozonung zu ermitteln. Insgesamt konnten 51 Proben jeweils im Zu- und Ablauf der Ozonanlage genommen werden. Diese wurden auf die Standard-Abwasserparameter und insgesamt 23 verschiedene Mikroschadstoffe untersucht.

Im Zulauf der Flockenfiltration und damit der Zulauf der Ozonung waren die vergleichsweise hohen Konzentrationen an AFS mit bis zu 27 mg/L (Mittelwert = 7,4 mg/L) und Phosphor mit bis zu 3,3 mg/L (Mittelwert = 1,6 mg/L) auffällig. Der DOC war mit Konzentrationen zwischen 4,7 und 8,2 mg/L im Zulauf der Ozonung vergleichsweise sehr stabil.

Die Konzentrationen der Mikroschadstoffe Iopromid, Isoproturon, 17alpha-Ethinylestradiol, Estradiol (17beta-) und Estron lagen durchgängig unterhalb der Bestimmungsgrenze. Der Parameter Atenolol konnte nur an 22 von 51 Messtagen mit einer Maximalkonzentration von 0,09 µg/L nachgewiesen werden. Somit wurden lediglich 17 der insgesamt 23 Parameter genauer untersucht. Beim Vergleich der mittleren Mikroschadstoffkonzentrationen an reinen Trockenwettertagen (n = 10) mit denen an Trocken- und Regenwettertagen (n = 51) konnten deutlich höhere Konzentrationen an nur Trockenwettertagen festgestellt werden. Bei den Parametern Diclofenac, Amidotrizoesäure, Diuron und Benzotriazol waren die Differenzen zwischen nur Trocken- zu Trocken- und Regenwettertagen besonders

hoch. Keine Abweichungen hingegen konnten bei den Parametern Metoprolol, Clarithromycin und Iomeprol festgestellt werden

Bei einem Vergleich der mittleren Mikroschadstoffkonzentrationen des Rohabwassers (Ablauf Nachklärung) mit denen im Leitfaden Monitoring Oberflächengewässer Teil D (MKULNV, 2014) vorgeschlagenen Bewertungsgrundlagen konnten für 13 der 17 Parameter eine Überschreitung der Konzentration festgestellt werden. Besonders auffällig waren die Parameter Diclofenac (11-fache Überschreitung), Clarithromycin (30-fache Überschreitung) und Amidotrizoesäure mit einer mehr als 200-fachen Überschreitung. Zusätzlich wurden die mittleren Mikroschadstoffkonzentrationen der ZKA Detmold ($n = 51$) mit denen von 7 anderen Kläranlagen ($n = 3-10$) verglichen. Demnach wies das Abwasser der ZKA Detmold die im Vergleich höchsten Konzentrationen an Bezafibrat (Lipidsenker), Metoprolol (Betablocker), Bisoprolol (Betablocker), Clarithromycin (Antibiotikum), Amidotrizoesäure (Röntgenkontrastmittel), Diuron (Pflanzenschutzmittel) und Benzotriazol (Korrosionsschutzmittel) auf. Besonders hervor traten die mittleren Konzentrationen des Benzotriazols mit $6,2 \mu\text{g/L}$ und der Amidotrizoesäure mit $19,9 \mu\text{g/L}$.

Der Einfluss von Regenwetter und Schulferienzeit auf die Konzentrationen und Frachten der betrachteten Parameter wurde ebenfalls untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass sowohl für die Standard-Abwasserparameter als auch für die Mikroschadstoffe ein Verdünnungseffekt durch Regenwasser festzustellen war. Die einzige Ausnahme stellten die Parameter AFS und Terbutryn (Algizid in Fassadenputz) bei denen die Konzentrationen während und nach Regenereignissen anstiegen. Der Einfluss auf die Frachten war für die beiden betrachteten Parametergruppen unterschiedlich. Während für die Standard-Abwasserparameter ein Anstieg der Frachten bei oder nach Regenereignissen stattfand, konnte dies für die Mikroschadstoffe nicht einheitlich festgestellt werden. Einen Einfluss der Schulferienzeit konnte nur für das Carbamazepin (Antiepileptikum) und $\text{NO}_3\text{-N}$ analytisch nachgewiesen werden. Hier sanken im Verlauf der Schulferien die Konzentrationen.

Die Elimination der Standard-Abwasserparameter lag zwischen 10-20 %. Die Ausnahmen waren die AFS und $\text{NO}_2\text{-N}$. Die AFS wurden im Kopfteil des Ozonreaktors durch einen Flotationseffekt, verursacht durch den feinperligen Sauerstoff-/Ozongaseintrag, akkumuliert. Der Nitrit-Stickstoff konnte mit zunehmender Ozondosis stärker eliminiert werden. Hier kam es zu dem sogenannten „Scavenger-Effekt“. Der hierdurch verursachte zusätzliche Ozonverbrauch betrug im Mittel ca. $0,7 \text{ mg O}_3/\text{L}$.

Erwartungsgemäß wurden die Parameter Diclofenac, Phenazon und Carbamazepin bei Ozondosen von $5 \text{ mg O}_3/\text{L}$ und Kontaktzeiten von 10 Minuten mit einer Eliminationsleistung von $> 90 \%$ sehr gut eliminiert. Die Steigerung der Ozondosis oder das Anheben der Kontaktzeit hatten nur marginale Auswirkungen auf die Eliminationsleistung dieser Parameter. Für die Parameter Bezafibrat, Metoprolol, Bisoprolol, Sulfamethoxazol, Oxazepam und Benzotriazol konnte bei einer Erhöhung der Ozondosis von 5 auf $7,5 \text{ mg O}_3/\text{L}$ (HRT = 10 min) bereits eine deutliche Steigerung der Eliminationsleistung von im Mittel 53 auf 89 % festgestellt werden. Eine Steigerung der Ozondosis auf $10 \text{ mg O}_3/\text{L}$ brachte für keinen Parameter eine Verbesserung der Elimination. Erwartungsgemäß lag die Elimination für alle Röntgenkontrastmittel bei allen Ozondosen und Kontaktzeiten verhältnis-

mäßig niedrig. Mit einer Steigerung der Ozondosis oder der Kontaktzeit war nur ein geringer Anstieg der Elimination von ca. 10-20 % zu beobachten. Bei einer Ozondosis von 7,5 mg O₃/L und einer Kontaktzeit von 15 Minuten lag die maximale Elimination von Amidotrizoesäure bei ca. 40 %. Eine Erhöhung der Ozondosis von 10 auf 15 mg O₃/L hatte bei keinem Mikroschadstoff eine erkennbare Steigerung der Eliminationsleistung zur Folge. Aus diesem Grund kommt eine Ozondosis von 15 mg O₃/L für einen späteren Anlagenbetrieb nicht in Frage.

Durch Steigerung der Ozondosis von 5 auf 7,5 mg O₃/L stieg die mittlere Elimination der leicht und mittel ozonierbaren Mikroschadstoffe von im Mittel 70 auf 84 %. Bei einer weiteren Ozondosissteigerung auf 10 mg O₃/L war hingegen bei keinem Parameter eine Verbesserung der Eliminationsleistung zu beobachten. Deswegen wird für die Auslegung einer großtechnischen Ozonanlage eine mittlere Ozondosis von 7,5 bis 10 mg O₃/L (Z_{spez} = ca. 1,15 bzw. 1,53 mg O₃/mg DOC) empfohlen. Eine Auslegung der Ozonerzeugung auf 10 mg O₃/L wird als sinnvoll erachtet, um im Falle einer hohen Belastung des Abwassers mit Mikroschadstoffen (Hochlastfall), genügend Reserven bereitstellen zu können. Die Ozondosis von 7,5 mg O₃/L gewährleistet ein Einhalten der in MKULNV (2014) vorgeschlagenen Bewertungskriterien mit Ausnahme der Röntgenkontrastmittel. Den Empfehlungen von Lyko (2014) folgend, sollte im Sinne der Betriebssicherheit und der Energieeinsparmöglichkeiten im Falle einer geringeren Belastung des Abwassers mit Mikroschadstoffen (Schwachlastfall) die Möglichkeit geschaffen werden, die Ozondosis zu senken. Daher wird die Installation von zwei Generatoren mit jeweils 50 % der Maximalleistung empfohlen.

Bei der Anwendung der Ozondosen 5 und 7,5 mg O₃/L wurden drei Kontaktzeiten (10, 15 und 20 Minuten) untersucht. Bei Einsatz von 7,5 mg O₃/L war bei allen gefahrenen Kontaktzeiten, auch bei Betrachtung einzelner Schadstoffgruppen, die Gesamteliminationsleistung der Mikroschadstoffe mit ca. 75-80 % annähernd identisch. Hier brachte eine Verlängerung der Kontaktzeit keine weitere Steigerung der Eliminationsleistung. Die Elimination der meisten leicht und mittel ozonierbaren Parameter war den Ergebnissen nach eher von der Ozondosis als von der Kontaktzeit abhängig. Lediglich bei der Amidotrizoesäure und dem Iomeprol war eine Verbesserung der Eliminationsleistung um 15 bzw. 20 % mit einer Erhöhung der Kontaktzeit von 10 auf 15 Minuten zu beobachten. Nur in einem Schwachlastfall, in der die Konzentration an Mikroschadstoffen im Abwasser niedrig ist und deswegen eine niedrige Ozondosis (< 7,5 mg O₃/L) zur Anwendung kommt, kann durch eine Verlängerung der Kontaktzeit von 10 auf 15 Minuten die Eliminationsleistung der Parameter Metoprolol, Bisoprolol, Sulfamethoxazol, Oxazepam und Benzotriazol sicher auf > 80 % gehalten werden. Bei Bisoprolol, Sulfamethoxazol und Oxazepam verdoppelte sich hierbei die Eliminationsleistung. Bei den schwer ozonierbaren Parametern Iomeprol und Terbutryn konnte die Elimination von 5 % auf 17,5 % bzw. 25 % auf 55 % gesteigert werden.

Für eine großtechnische Ozonanlage auf der ZKA Detmold wird demnach ein Kontaktbecken für eine Kontaktzeit von mindestens 15 Minuten empfohlen. Nur so kann auch in Schwachlastzeiten beim Einsatz von < 7,5 mg O₃/L eine Eliminationsleistung von ca. 80 % für die leicht und mittel ozonierbaren Mikroschadstoffe sichergestellt werden. Auch

kann so im Normalbetrieb die Elimination der schwer ozonierbaren Parameter, vor allem der Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure und Iomeprol, auf einem möglichst hohen Niveau gehalten werden. Wie von Seidel et al. (2014) beschrieben, sollte das Kontaktbecken mit mindestens 6 Kaskadenstufen ausgestattet werden. Dies wird als ausreichend erachtet, um die angestrebte Eliminationsleistung für die Mikroschadstoffe zu erreichen und die Unterschreitungshäufigkeit von Ozon im Ablauf des Reaktors auf $\leq 5\%$ der zugeführten Ozonkonzentration zu halten.

Als Leitparameter für eine spätere großtechnische Ozonanlage können die Parameter Diclofenac, Carbamazepin, Metoprolol und Benzotriazol herangezogen werden. Diese kamen immer und in ausreichend großen Konzentrationen im Abwasser vor. Für eine Analgensteuerung wird Kontrolle der DOC-Fracht und die Ozonkonzentration im Ablauf empfohlen. Zusätzlich wird die Überwachung der Elimination des SAK₂₅₄ empfohlen, um dem Kläranlagenpersonal eine vergleichsweise einfache Möglichkeit der Überwachung der Mikroschadstoffelimination zu bieten.

Für alle Versuchsphasen wurden die spezifischen Energieverbräuche aufgenommen. Aufgrund der vergleichsweise niedrigen Abwasser-Volumenströme lagen die spezifischen Energieverbräuche pro m³ behandeltem Abwasser mit 0,76-2,03 kWh/m³ AW deutlich über den Vergleichswerten in der Literatur mit 0,05-0,15 kWh/m³ AW. Für den spezifischen Energieverbrauch pro kg eingesetztem Ozon mit 7,6-19,1 kWh/kg O₃ konnten jedoch größtenteils gute Übereinstimmungen mit Literaturwerten von 11-15 kWh/kg O₃ gefunden werden.

Die Ergebnisse der hygienischen Untersuchungen zeigten, dass die Ozonung mit einer Elimination von 1-3 log₁₀ Einheiten für Escherichia coli und Enterokokken den Angaben in der Literatur entspricht. Im Ablauf der Ozonung konnten Escherichia Coli und Coliforme Keime nicht mehr nachgewiesen werden, so dass die Grenzwerte für eine „ausgezeichnete Qualität“ nach EU-Badegewässerrichtlinie sicher eingehalten wurden.

Basierend auf den klärtechnischen Berechnungen der Vorplanung (Hydro-Ingenieure, 2012) wurde für den Standort der ZKA Detmold im Kapitel 5 eine großtechnische Ozonanlage ausgelegt. In der Vorplanung wurde die Kontaktzeit mit 10 Minuten angesetzt. Aufgrund der Versuchsergebnisse wurde die Kontaktzeit auf 15 Minuten erhöht. Die Ozondosis von 10 mg O₃/L wurde beibehalten.

Die Investitionskosten belaufen sich auf 1.098.994 € netto. Diese betragen lediglich 48 % der Kosten für die betrachtete Variante einer Pulveraktivkohleadsorptionsstufe mit separatem Absetzbecken, die mit rund 2,5 Mio. € netto die teuerste der drei betrachteten Varianten war. Die Jahreskosten als Summe der Kapitalkosten und Betriebskosten betragen 234.851 €/a netto. Damit liegen die Jahreskosten um ca. 35 % niedriger als die der Variante mit Pulveraktivkohle.

7 **Ausblick**

Die vorliegenden Ergebnisse haben gezeigt, dass der Bau einer Ozonung als vierte Reinigungsstufe auf der ZKA Detmold im Rahmen der Wirtschaftlichkeit möglich ist.

Parallel zu den laufenden Versuchen ergab sich die Frage, ob sich eine Kombination von Ozonung mit einer nachgeschalteten Aktivkohlefiltration (GAK-Adsorber) nicht nur positiv auf die Bandbreite der Elimination von Mikroschadstoffen, sondern insbesondere positiv auf die Betriebskosten einer großtechnischen Anlage auswirken würde. Zusätzlich könnte sich die nachgeschaltete Aktivkohlefiltration positiv auf die Ökotoxizität des mit Ozon behandelten Abwassers auswirken.

Die Kombination von beiden Techniken in einer Hybrid-Verfahrensstufe hat möglicherweise mehrere Vorteile. Für eine reine Ozonung zur Elimination von Mikroschadstoffen werden heutzutage Ozondosen von ca. 5-10 mg O₃/L und hydraulische Aufenthaltszeiten von > 15 Minuten angesetzt (Lyko, 2014). Wird die Ozonung zum Beispiel einer Flockungsfiltration nachgeschaltet, ist eine Verringerung der Ozonzehrung und der intrinsisch gebildeten OH-Radikale aufgrund des verwendeten feststofffreien Abwassers zu erwarten, so dass eine geringere spezifische Ozondosiermenge für einen bestimmten Transformationsgrad eines Spurenstoffs zu erwarten ist. Bei einer Kombination von Ozonung mit nachgeschalteter Aktivkohlefiltration könnte die vorgeschaltete Ozonung mit einer weiteren Verringerung der Ozondosis von 2-5 mg O₃/L und einem kleineren Reaktorvolumen und einer damit verbundenen kürzeren Aufenthaltszeit von < 10 Minuten ausgelegt werden. Denkbar ist auch eine noch geringere Ozondosis von z.B. 2-3 mg O₃/L, die für verschiedene Spurenstoffparameter bereits einen Vorabbau ermöglichen. Durch geringere spezifische Ozonverbräuche sinken die Betriebskosten. In der Ozonung könnten die leicht oxidierbaren Mikroschadstoffe, wie z.B. Carbamazepin oder Diclofenac, zu einem großen Teil eliminiert werden, andere Mikroschadstoffe könnten „vorgecrackt“ werden. Das vorgereinigte Abwasser kann dann in einem nachgeschalteten GAK-Adsorber weiter gereinigt werden. Hier könnten dann weniger gut oxidierbare Mikroschadstoffe, wie z.B. Benzotriazol, eliminiert werden. Es wird hier eine Verlängerung der Standzeit der Aktivkohleadsorber durch den in der Ozonung bereits geleisteten Vorabbau und „Vorcracken“ der Mikroschadstoffe, erwartet.

Auch ist vorstellbar, dass sich durch die längere Standzeit der GAK ein biologisch aktiver GAK-Filter entwickelt, der die in der Ozonung entstehenden Transformationsprodukte abbaut, ohne dabei die Beladungskapazität der GAK negativ zu beeinflussen. Damit ließe sich die Ökotoxizität des gereinigten Abwassers im Vergleich zu einer reinen Ozonung deutlich verbessern.

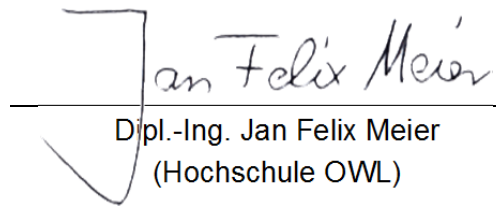
Im Gesamtkontext der Kombination von Ozon mit einer GAK Filtration gilt es zu prüfen, inwieweit sich die gesamte Leistungsfähigkeit der hintereinander geschalteten Verfahren optimieren und im Hinblick auf die Betriebskosten reduzieren lässt (geringerer Energieeintrag der Ozonung verbunden mit einer verlängerten Standzeit der granulierten Aktivkohle). Diese Fragestellungen gilt es in einem weiteren Forschungsvorhaben zu beantworten.

Vor allem im Hinblick auf den geplanten Bau einer großtechnischen Ozonung auf der ZKA Detmold, des möglichen Einsparpotentials und der bereits gesammelten Daten würde sich ein weiteres Forschungsvorhaben auf dem Gelände der ZKA Detmold anbieten. Aufgrund der hohen Feststoffgehalte im Ablauf der Nachklärung bietet sich eine Installation einer Versuchsanlage im Ablauf der Flockenfiltration an. Sollten die Versuchsergebnisse positiv ausfallen könnte diese interessante Verfahrensalternative Beispielcharakter für weitere Kläranlagen in Deutschland und darüber hinaus haben.

Detmold, den 03.12.2014



Prof. Dr.-Ing. Ute Austermann-Haun
(Hochschule OWL)



Dipl.-Ing. Jan Felix Meier
(Hochschule OWL)



Dipl.-Ing. Klaus Alt
(Hydro-Ingenieure GmbH)



Dipl.-Ing. Silke Kuhlmann
(Hydro-Ingenieure GmbH)

Kapitelbearbeitung

Kapitel 1	Dipl.-Ing. Jan Felix Meier Prof. Dr.-Ing. Ute Austermann-Haun
Kapitel 2	Dipl.-Ing. Jan Felix Meier Prof. Dr.-Ing. Ute Austermann-Haun
Kapitel 3	Dipl.-Ing. Jan Felix Meier Prof. Dr.-Ing. Ute Austermann-Haun
Kapitel 4	Dipl.-Ing. Jan Felix Meier Prof. Dr.-Ing. Ute Austermann-Haun
Kapitel 5	Dipl.-Ing. Silke Kuhlmann Dipl.-Ing. Klaus Alt
Kapitel 6	Dipl.-Ing. Jan Felix Meier Prof. Dr.-Ing. Ute Austermann-Haun
Kapitel 7	Dipl.-Ing. Jan Felix Meier Prof. Dr.-Ing. Ute Austermann-Haun
Gesamtredaktion	Dipl.-Ing. Jan Felix Meier Prof. Dr.-Ing. Ute Austermann-Haun

Literaturverzeichnis

- Abegglen, C.** **2009** Spurenstoffe eliminieren: Kläranlagentechnik, EA-WAG News 67d, Juni 2009, Seiten: 25-27
- Abegglen, C.;**
Eschwer, B.;
Hollender, J.;
Siegrist, H.;
von Gunten, U.;
Zimmermann, S.;
Hänger, A.;
Ort, C.;
Schärer, M. **2010** Ozonung von gereinigtem Abwasser zur Elimination von organischen Spurenstoffen: Großtechnischer Pilotversuch Regensdorf (Schweiz), KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 02 (57), Seiten: 155–160
- Abegglen, C.;**
Siegrist, H. **2012** Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser - Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen, Bundesamt für Umwelt (BAFU), Bern, Schweiz
- AOL-Abwasserverband** **2011** CSB- und Spurenstoffadsorption am Aktivkohlefestbett, Abschlussbericht des AOL-Abwasserverbandes Obere Lutter, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
- ATV-DVWK-A 198** **2003** Vereinheitlichung und Herleitung von Bemessungswerten für Abwasseranlagen, Arbeitsblatt der Deutschen Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (DWA), Hennef
- Bahr, C.;**
Ernst, M.;
Jekel, M.;
Heinzmann, B.;
Luck, F.;
Ried, A. **2007** PILOTOX – Pilotuntersuchungen zur kombinierten oxidativ-biologischen Behandlung von Klärwerksabläufen für die Entfernung von organischen Spuren- und Wirkstoffen und zur Desinfektion, Schriftenreihe Kompetenzzentrum Wasser Berlin, Band 5, Seiten: 1.2004 ff.
- Bartels, P.;**
Tümping, W.v.;
Schmitt-Jansen, J.;
Hartmann, J. **2006** Photochemische Transformation von Diclofenac & Toxizität der Transformationsprodukte, 12. Magdeburger Gewässerschutzseminar, ČeskýKrumlov, Tschechische Republik
- BLAC** **2003** Arzneimittel in der Umwelt – Auswertung der Untersuchungsergebnisse, Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC), 61. Umweltministerkonferenz (UMK) am 19./20. November 2003, Hamburg

- | | | |
|---|-------------|--|
| Bolle, F.-W.;
Pinnekamp, J. | 2011 | Energiebedarf von Verfahren zur Elimination von organischen Spurenstoffen - Phase I, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen |
| Boxall, A.B.A;
Sinclair, C.J.;
Fenner, K.;
Kolpin, D.;
Maund, S.J. | 2004 | When synthetic chemicals degrade in the environment. Environmental Science & Technology 38, pp. 368A–375A |
| Buffle, M.O. | 2005 | Mechanistic Investigation of the Initial Phase of Ozone Decomposition in Drinking Water and Wastewater, Dissertation an der ETH, Zürich, Schweiz, No. 16266 |
| DIN 38409-2 | 1987 | Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes H ₂ , Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin |
| Dodd, M. | 2008 | Characterization of Ozone-Based Oxidative Treatment as a Means of Eliminating the Target-Specific Biological Activities of Municipal Wastewater-Borne Antibacterial Compounds, Dissertation an der ETH, Zürich, Schweiz, No. 17934 |
| Dowzanski, B. | 2014 | Persönliche Mitteilung durch den Geschäftsführer der Detmolder Abwasser GmbH, Herrn Bernhard Dowzanski, am 12.05.2014 |
| DVGW-W 225 | 2002 | Ozonung in der Wasseraufbereitung, Technische Regel, DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfachs e.V., Bonn |
| DVGW | 2004 | Wasseraufbereitung – Grundlagen und Verfahren, Lehr- und Handbuch Wasserversorgung Bd. 6, DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfachs e.V., Bonn |
| eawag | 2009 | Ozonung von gereinigtem Abwasser, Schlussbericht Pilotversuche Regensdorf, Studie für das Bundesamt für Umwelt (BAFU) und das Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft (AWEL) des Kantons Zürich, Schweiz |

eawag	2013	UV-Messung zur Regelung der Ozondosis und Überwachung der Reinigungsleistung Labor- und halbtechnische Pilotversuche, Eawag, Bundesamts für Umwelt BAFU, Schweiz
Eurofins GmbH	2014	Angebot zur Durchführung von Abwassertechnischen Untersuchungen, Angebot vom 30.03.2014, Eurofins GmbH, Wesseling
Fenner, K.	2011	Transformationsprodukte von organischen Mikroverunreinigungen, Untersuchung von Auftreten und Wirkung im Gewässer, GWA Gas, Wasser, Abwasser, 5/2011, Seiten: 335-345
Fahlenkamp, H.; Nöthe, T.; Nowotny, N.	2006	Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Abschlussbericht Teil 2, , gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
Fahlenkamp, H.; Nöthe, T.; Nowotny, N.; Launer, M.,	2008	Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Abschlussbericht Teil 3, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
GBA mbH	2014	Angebot zur Durchführung von Analytik auf Mikroschadstoffe, Angebot vom 13.02.2014, GBA mbH, Hildesheim
Golloch, A.; von Sonntag, C.; Nöthe, T.	2005	Einsatz oxidativer Verfahren (vornehmlich von Ozon) bei der Nachbehandlung von Abwasser aus kommunalen Kläranlagen – Chemische Aspekte, Literaturstudie, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
google maps	2014	Website des Onlinedienstes von google maps, Bilder © 2014 GeoContent, Kartendaten © 2014 GeoBasis-DE/BKG (©2009), google, https://www.google.de/maps , aufgerufen am 22.09.2014
Gottschalk, C.; Libra, J. A.; Saupe, A.	2000	Ozonation of Water and Wastewater, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany
Grontmij	2012	InfraStruktur Neuss - Einbindung einer Anlage zur Spurenstoffelimination mittels Aktivkohle in die Ab-

- wasserfiltration der Kläranlage Neuss Ost, Machbarkeitsstudie, Grontmij mbH, Köln
- Grontmij** **2013** Spurenstoffelimination auf der Kläranlage Warburg, Machbarkeitsstudie, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
- Grünebaum, T.** **2011** Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen, Abschlussbericht zur Phase 1, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
- Heberer, T.** **2002** Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, Toxicology Letters 131, pp. 5–17
- Herbst, H.;**
Kauffmann, M.;
Türk, J.;
Launer, M. **2011** Abwasserozonierung Kläranlage Duisburg-Vierlinden - Auslegung - Bau - erste Betriebsergebnisse, Innovation und Flexibilität – Systemoptimierung und Systemerweiterung, Tagungsband der 25. Karlsruher Flockungstage, Verlag Siedlungswasserwirtschaft, Karlsruhe
- Hollender, J.** **2009** Spurenstoffe eliminieren – Erfolgskontrolle, Vortrag, Anthropogene Spurenstoffe im Wasser Effekte – Risiken – Maßnahmen, Eawag-Infotag 2009, Schweiz
- Huber, M.M.** **2004** Elimination of pharmaceuticals during oxidative treatment of drinking water and wastewater: application of ozone and chlorine dioxide, Dissertation an der ETH, Zürich, Schweiz, No. 15768
- Huber, M.;**
Göbel, A.;
Joss, A.;
Hermann, N.;
Löffler, D.;
Mcardell, C.;
Ried, A.;
Siegrist, H.;
Ternes, T.;
von Gunten, U. Oxidation of Pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study, Environ, Sci. Technol. 39 (11), pp. 4.290–4.299

Hydro-Ingenieure	2012	Zentralkläranlage Detmold, Einsatz von Aktivkohle / Alternative Verfahrenstechniken, Vorplanung, Hydro-Ingenieure Planungsgesellschaft für Siedlungswasserwirtschaft mbH, Düsseldorf, Stadt Detmold
IKSR	2010	Auswertungsbericht Röntgenkontrastmittel, Bericht Nr. 187, Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR), Koblenz
Jekel, M.; Dott, W.	2013	Leitfaden, Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf Ergebnisse des Querschnittsthemas, Indikatorsubstanzen, NaWaM – RiSKWa, Bundesministerium für Bildung und Forschung, Dechema e.V., Frankfurt am Main
KMS.NRW	2013	Projektsteckbriefe zur Mikroschadstoffelimination, Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW, Umwelttechnologien.NRW, Köln
Knollmann	2013	Stadt Rietberg, Abwasserbetrieb: Ertüchtigung der Zentralkläranlage Rietberg zur Elimination von Spurenstoffen - Variantenbetrachtung, Machbarkeitsstudie, Ingenieurgesellschaft Dr. Knollmann mbH, Hannover
Kowal, S.	2012	Weitergehende Abwasserbehandlung, Spurenstoffe, Transformationsprodukte und toxikologische Bewertung, ARGE „Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon“, Informationstag Abwasser (25.01.2012), Essen
Kowal, S.	2013	Detektion und Toxizitätsbewertung von Transformationsprodukten nach weitergehender Ozonung auf kommunalen Kläranlagen, Fachvortrag, 10. Langerauer Wasserforum am 12. November 2013, Langerau
Kraus, M.; Longrée, P.; Dorusch, F.; Ort, C.; Hollender, J.	2009	Occurrence and removal of N-nitrosamines in wastewater treatment plants. Water Research 43(17), pp. 4.381-4.391.
Kümmerer, K.; Schuster, A.; Längin, A.; Happel, O.	2009	Identifizierung und Bewertung ausgewählter Arzneimittel und ihrer Metaboliten (Ab- und Umbauprodukte) im Wasserkreislauf, Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und

- Thoma, A.;**
Schneider, K.;
Haussauer, M.;
Gartiser, S.;
Hafner, C.
- Reaktorsicherheit, Forschungskennzahl 206 61 202,
UBA-FB 001513, Umweltbundesamt Texte 46/2011
- Langlais, B.;**
Reckhow, D. A.;
Bbrink, D. R.
- 1991** Ozone in Water Treatment: Applications and Engineering, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, USA
- LANUV**
- 2007** Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt – Literaturstudie, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, Fachbericht 2, Recklinghausen
- Lyko, S.**
- 2014** Aktuelle Erkenntnisse bei Planung Betrieb von Ozonanlagen, Fachvortrag beim Praxisseminar „Strategien zur Spurenstoffelimination auf Kläranlagen“ des DWA-Landesverbandes NRW am 21.05.2014 in Köln
- medistat.de**
- 2014** http://medistat.de/statistikberatung-glossar-artikel.php?id=Korrelationskoeffizient_nach_Pearson, aufgerufen am 01.09.2014
- MKULNV**
- 2014** Leitfaden Monitoring Oberflächengewässer Teil D, Bewertungsgrundlagen für den zweiten Monitoringzyklus 2009 bis 2011, Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, http://www.flussgebiete.nrw.de/index.php/Leitfaden_Monitoring_Oberfl%C3%A4chengew%C3%A4sser_Teil_D/_Anlage_4, aufgerufen am 22.09.2014
- MUNLV**
- 2003** Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Abschlussbericht Teil 1, Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
- MURL**
- 1991** Verwaltungsvorschrift zur Ermittlung der Jahres-schmutzwassermenge bei Einleitung von mit Niederschlagswasser vermischem Schmutzwasser, RdErl. d. Ministeriums für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft -IV B 6 - 031 003 0101/IV B 5 - 676/5-28728 v. 4.2.1991

- Neumann, K.-D.;
Merkel, W.;
Schmidt, T. C.** **2011** Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon, Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren, Abschlussbericht, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
- OWL-Umweltanalytik** **2013** Angebot zur Durchführung von hygienischen Untersuchungen, Angebot vom 24.10.2013, OWL-Umweltanalytik, Leopoldshöhe
- Pinnekamp, J.;
Merkel, W.** **2008a** Senkung des Anteils organischer Spurenstoffe in der Ruhr durch zusätzliche Behandlungsstufen auf kommunalen Kläranlagen – Gütebetrachtungen und Kostenbetrachtungen, Abschlussbericht, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
- Pinnekamp, J.;
Merkel, W.** **2008b** Weitergehende Reinigung in kommunalen Kläranlagen mittels MBR-Technologie, Abschlussbericht, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
- Pinnekamp, J.;
Beier, S.;
Cramer, C.;
Schröder, H. Fr.;
Mauer, C.;
Selke, D.** **2009** Eliminierung von Spurenstoffen aus Krankenhausabwässern mit Membrantechnik und weitergehenden Behandlungsverfahren – Pilotprojekt Kreiskrankenhaus Waldbröl, Abschlussbericht, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
- RiSKWa** **2014** Website des BMBF Verbundvorhabens RiSKWa: <http://www.bmbf.riskwa.de/>, aufgerufen am 30.07.2014
- Schmidt, C.K.;
Brauch, H.J.** **2008** N,N-dimethosulfamide as precursor for Nnitrosodimethylamine (NDMA) formation upon ozonation and its fate during drinking water treatment. Environmental Science & Technology 42 (17), pp. 6.340-6.346.
- Schmitt-Jansen M.;
Bartels P.;
Adler N.;
Altenburger R.** **2007** Phytotoxicity assessment of diclofenac and its photo-transformation products, Anal Bioanal Chem (2007) 387, pp. 1.389–1.396

- | | | |
|---|-------------|--|
| Schumacher, J. | 2006 | Ozonung zur weitergehenden Aufbereitung kommunaler Kläranlagenabläufe, Dissertation an der Technischen Universität Berlin, Fakultät III – Prozesswissenschaft |
| Seidel, O.;
Grünebaum, T.;
Stenzel, N.;
Högel, C.;
Ludger Rath, L.;
Thöle, D. | 2014 | Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen, Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren, Abschlussbericht Phase 2, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen |
| Steinmetz, H.;
Kuch, B. | 2013 | Problematik bei Probenahme und Analytik von Anthropogenen Spurenstoffen, Spurenstoffelimination auf Kläranlagen, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V., Hennef |
| Ternes, T.;
Stüber, J.;
Herrmann, N.;
McDowell, D.;
Ried, A.;
Kampmann, M.;
Teiser, M. | 2003 | Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? Water Research, Nr. 37 (2003), pp. 1.976-1.982 |
| Ternes, T.A.,
Joss, A. | 2006 | Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances - The challenge of micropollutants in urban water management, IWA publishing, London, ISBN 9781843390930 |
| TrinkwV | 2001 | Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV 2001) vom 21. Mai 2001, http://bundesrecht.juris.de/bundesrecht/trinkwv_2001/gesamt.pdf , aufgerufen am 13.10.2014 |
| von der Ohe, P. C.;
Kuhne, R.;
Ebert, R. U.;
Altenburger, R.;
Liess, M.;
Schuurmann, G. | 2005 | Structural alerts - A new classification model to discriminate excess toxicity from narcotic effect levels of organic compounds in the acute daphnid assay. Chemical Research in Toxicology 18, (3), pp. 536–555. |

-
- | | | |
|--|--------------|---|
| von Gunten, U. | 2003a | Ozonation of drinking water: Part I: Oxidation kinetics and product formation, Water Research 37, pp. 1.443-1.467 |
| von Gunten, U. | 2003b | Ozonation of drinking water: Part II, Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine, Water Research 37, pp. 1.469-1.487 |
| Wahl, M.,
Huber, A. | 2005 | Ionenchromatographische Verfahren zur Bromatbestimmung in Trink- und Mineralwässern. GIT Labor-Fachzeitschrift 10/2005, Sonderteil Biotechnologie, Seiten 2-4 |
| Waermer, F.;
Gantner, K.;
Austermann-Haun, U.;
Knollmann, C.;
Meier, J. F.;
Brandt, B.-J. | 2014 | Elimination von Mikroschadstoffen auf der Kläranlage Barntrup durch Pulveraktivkohle und anschließender Abtrennung der Feststoffe unter Einsatz des Fuzzy Filter, Machbarkeitsstudie, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen |

Anhang 1

Konzentrationen und Frachten der Standard-Abwasserparameter im Zulauf Ozonung

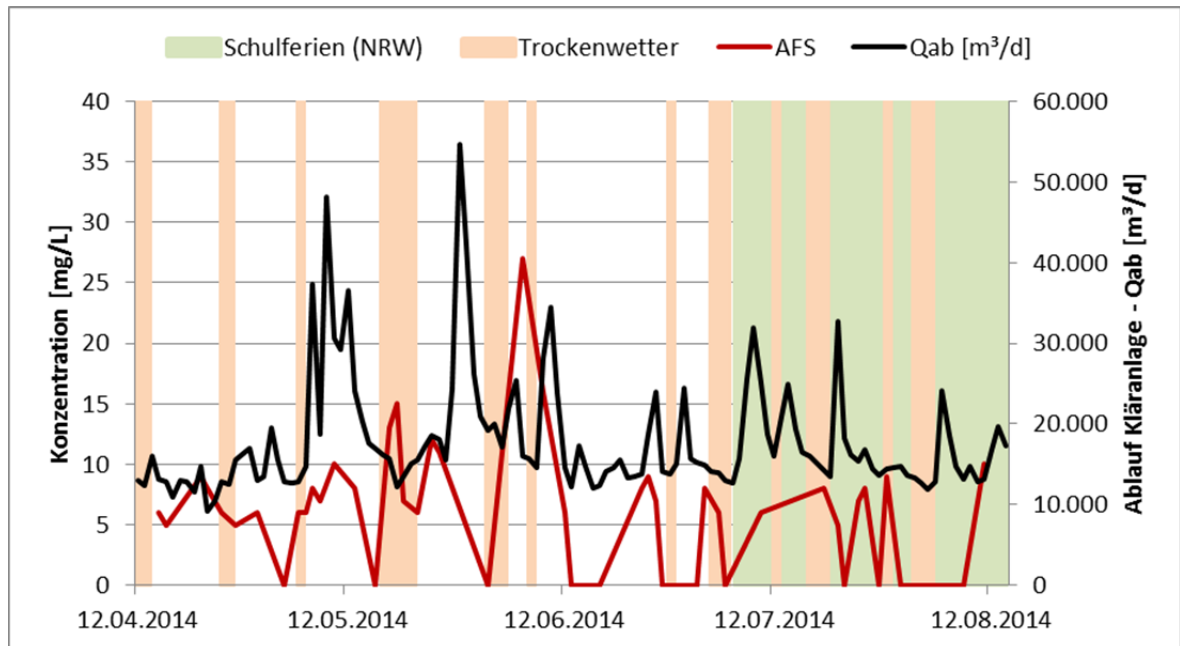


Abbildung A1-1: Konzentrationsverlauf der AFS im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{ab})

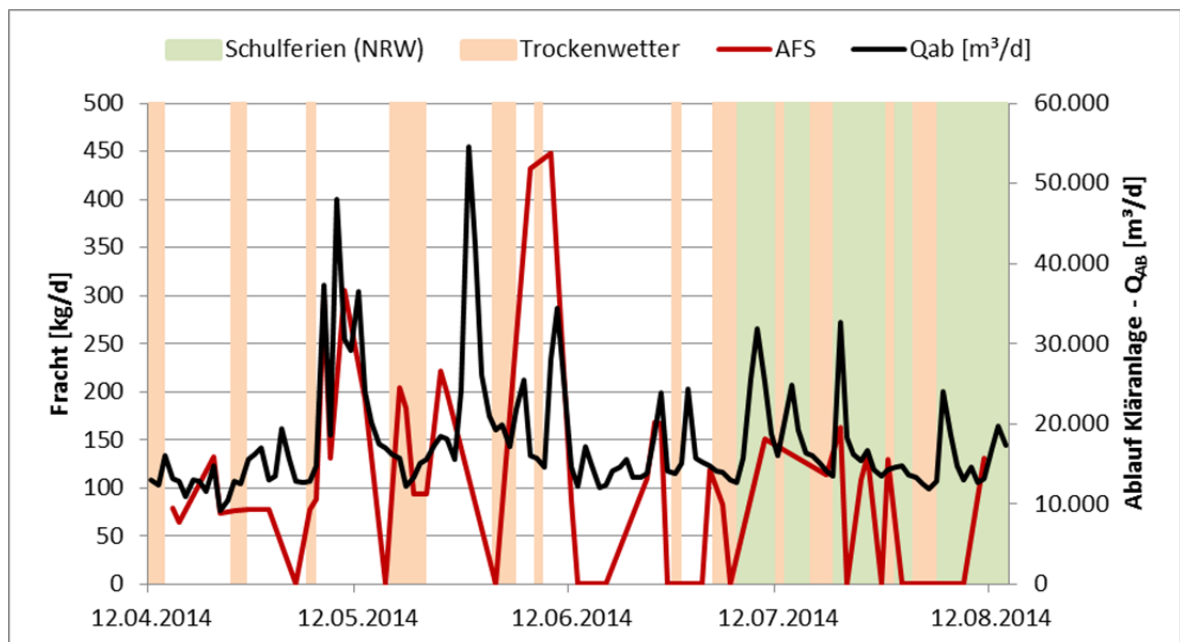


Abbildung A1-2: Frachten der AFS im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{ab})

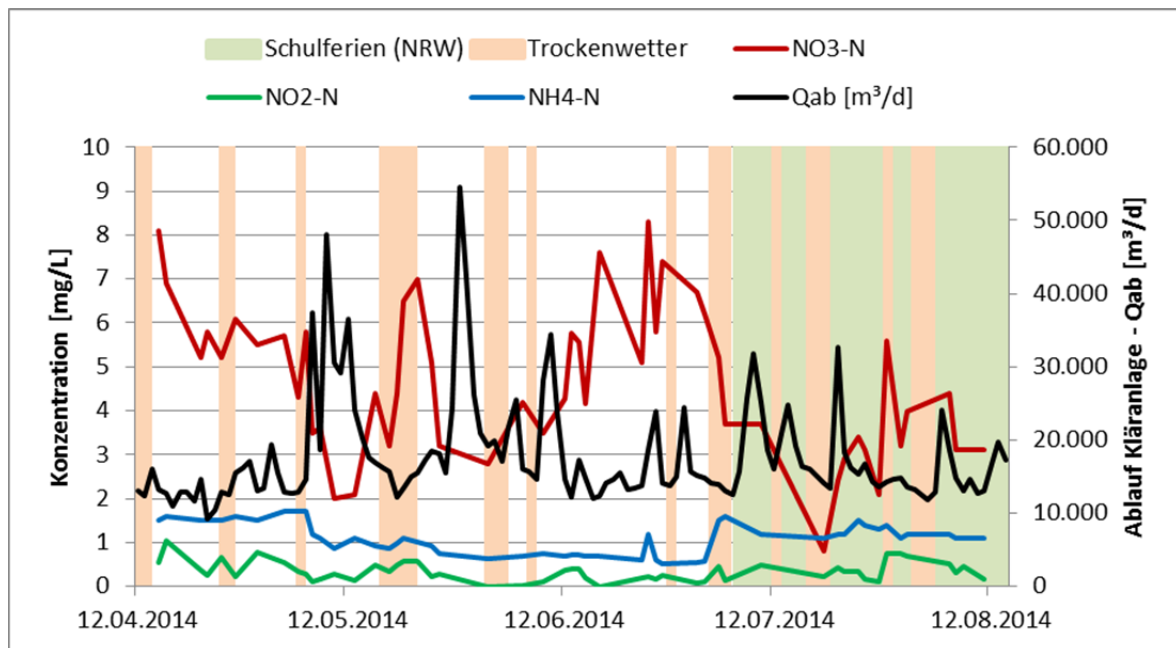


Abbildung A1-3: Konzentrationsverlauf von NO₂-N, NO₃-N und NH₄-N im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{ab})

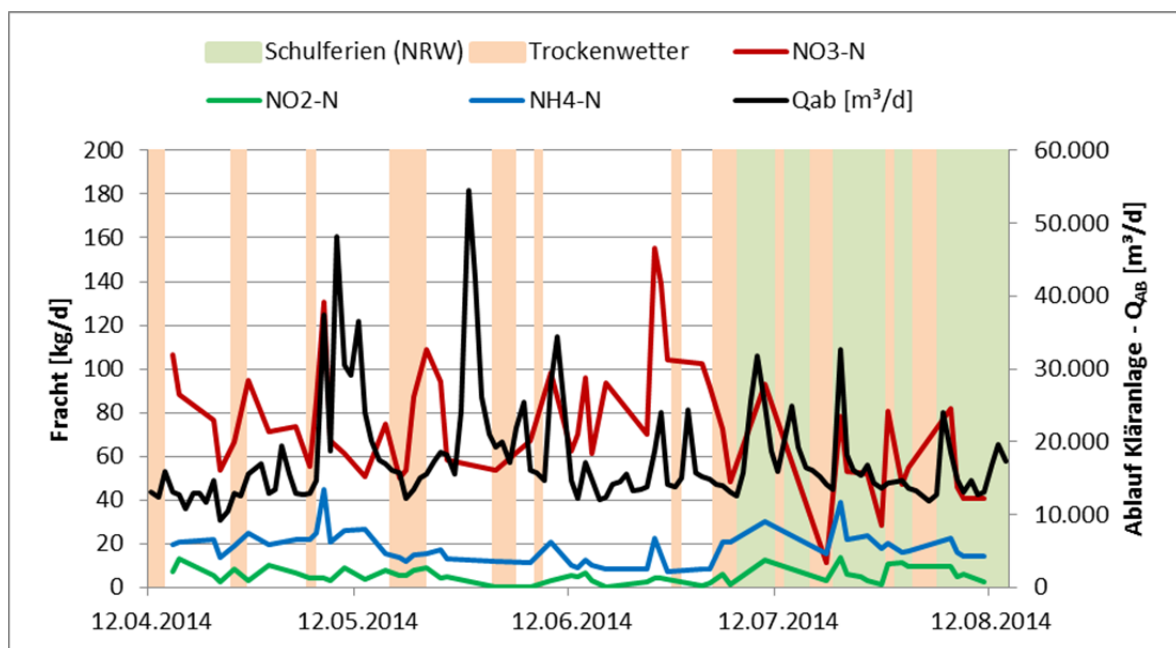


Abbildung A1-4: Frachten von NO₂-N, NO₃-N und NH₄-N im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{ab})

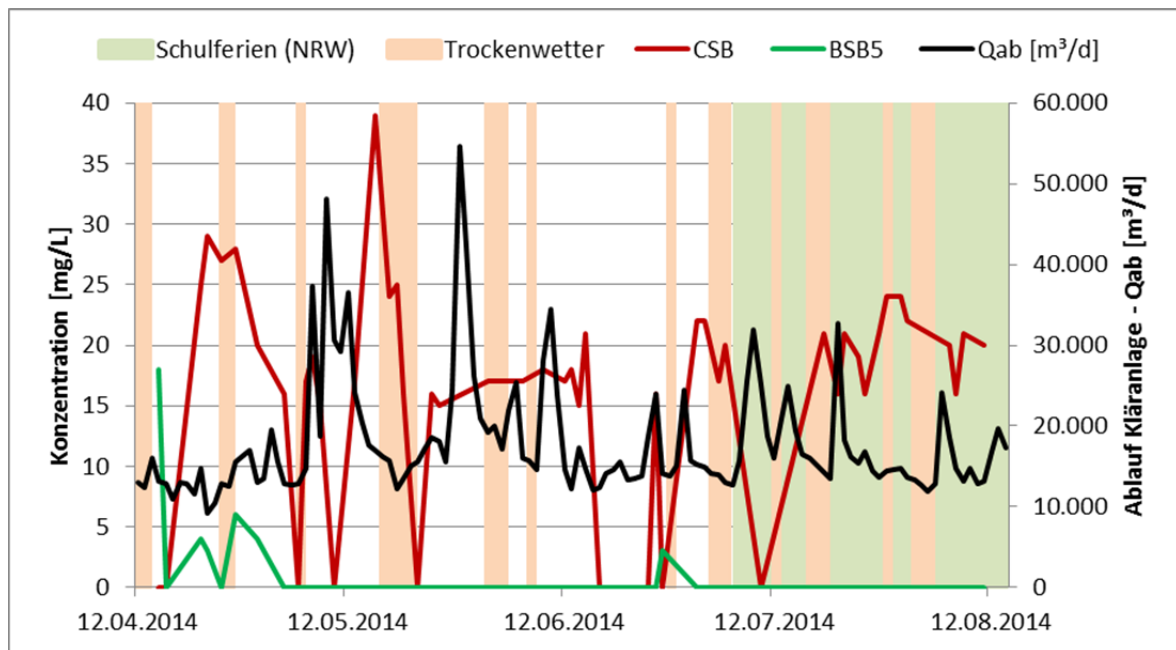


Abbildung A1-5: Konzentrationsverlauf von CSB und BSB₅ im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{ab})

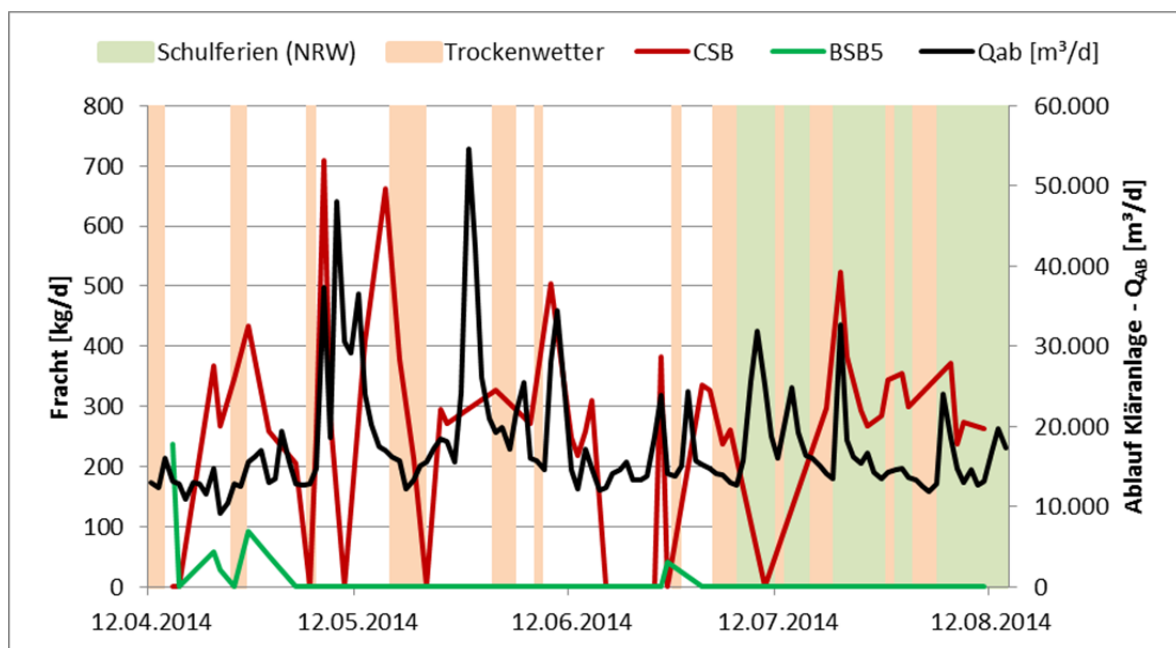
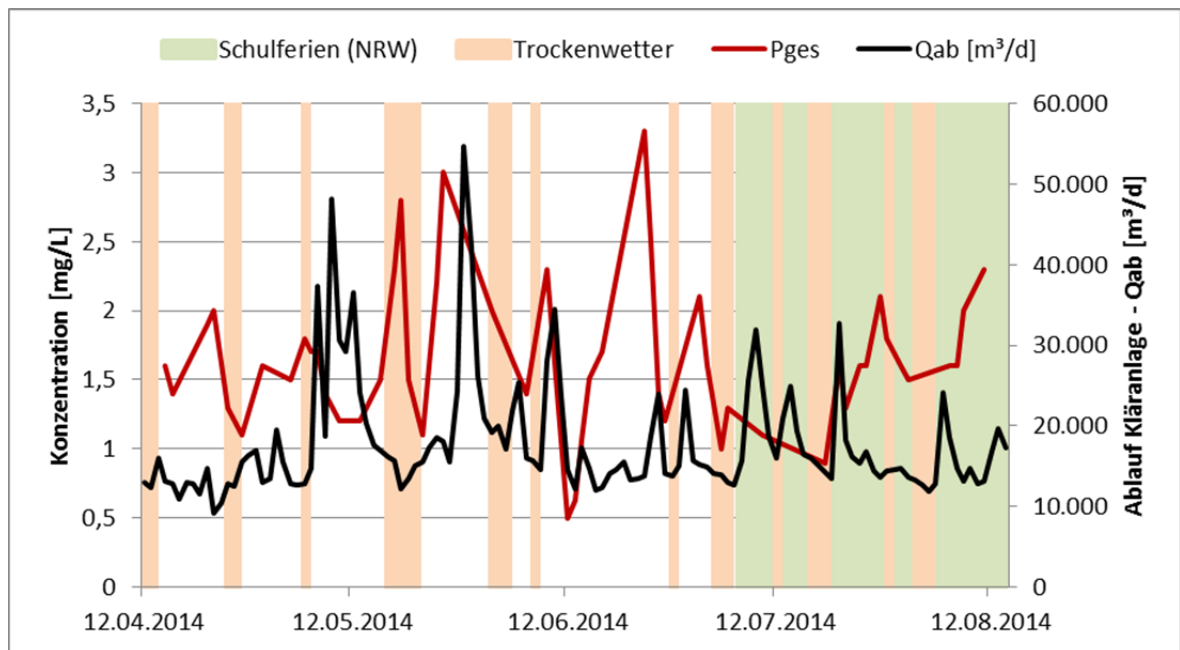
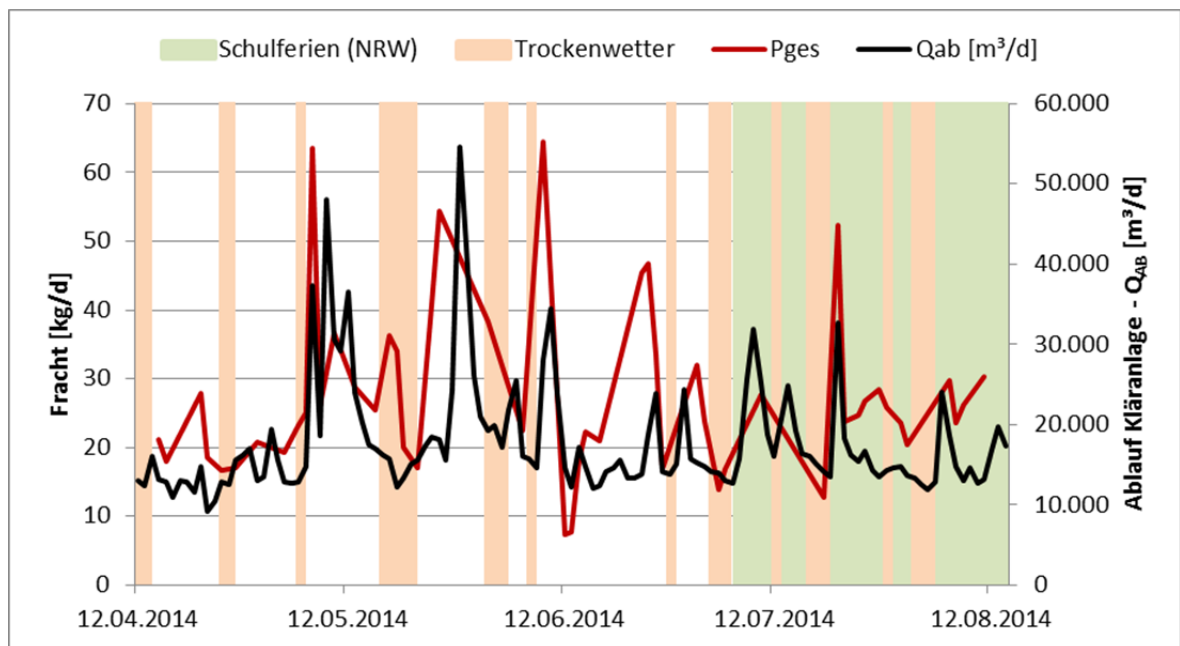


Abbildung A1-6: Frachten von CSB und BSB₅ im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{ab})



Abbildungung A1-7: Konzentrationsverlauf von P_{ges} im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})



Abbildungung A1-8: Frachten von P_{ges} im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

Konzentrationen und Frachten einzelner Mikroschadstoffe im Zulauf Ozonung

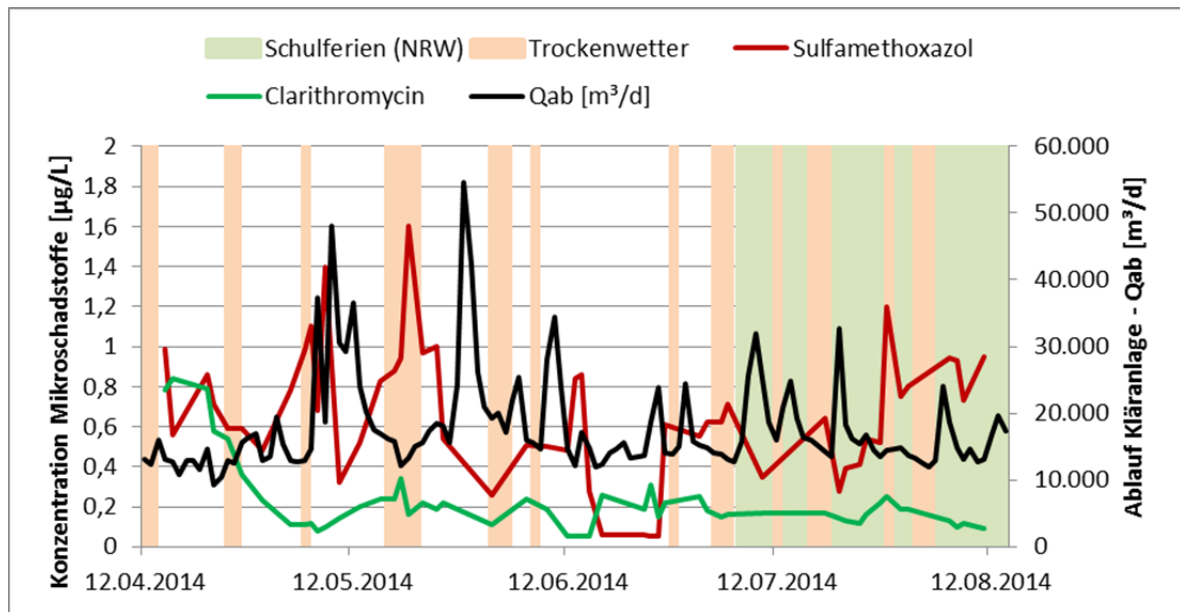


Abbildung A1-9: Konzentrationsverlauf der Antibiotika Sulfamethoxazol und Clarithromycin im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{ab})

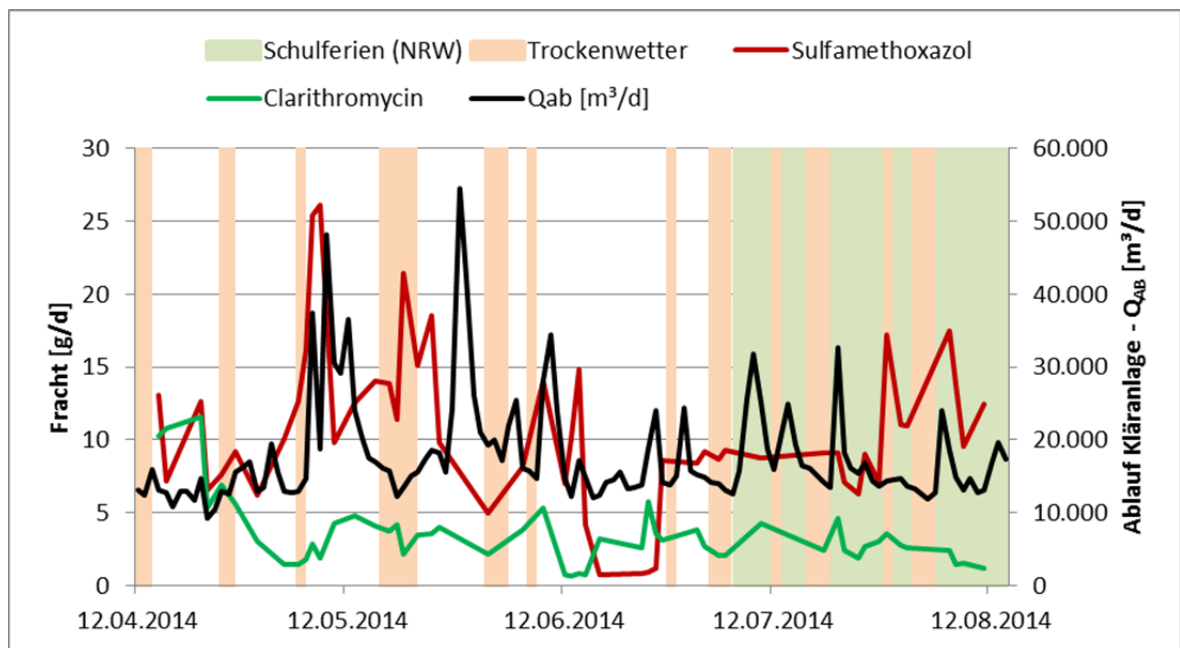


Abbildung A1-10: Frachten der Antibiotika Sulfamethoxazol und Clarithromycin im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{ab})

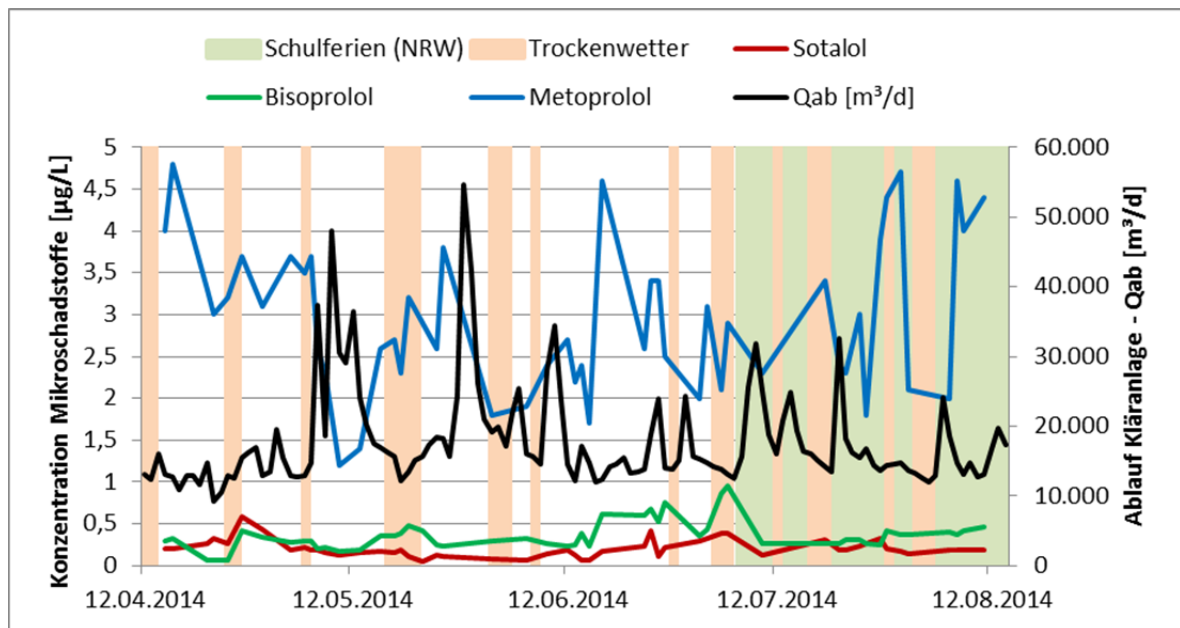


Abbildung A1-11: Konzentrationsverlauf der Betablocker Sotalol, Bisoprolol und Metoprolol im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{ab})

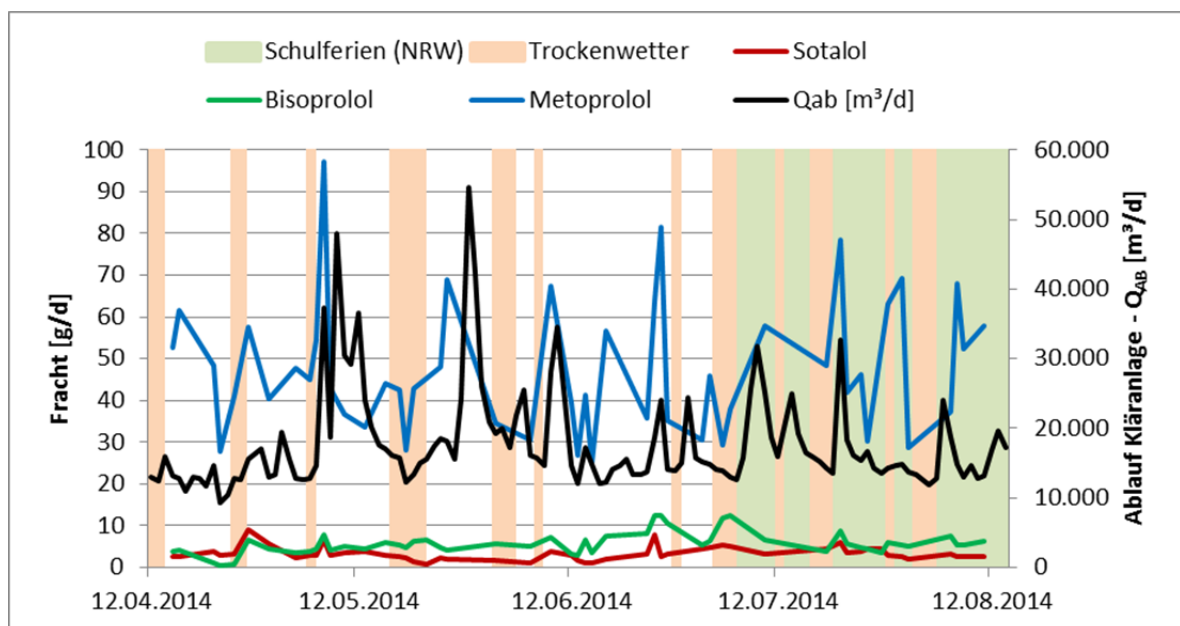


Abbildung A1-12: Frachten der Betablocker Sotalol, Bisoprolol und Metoprolol im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{ab})

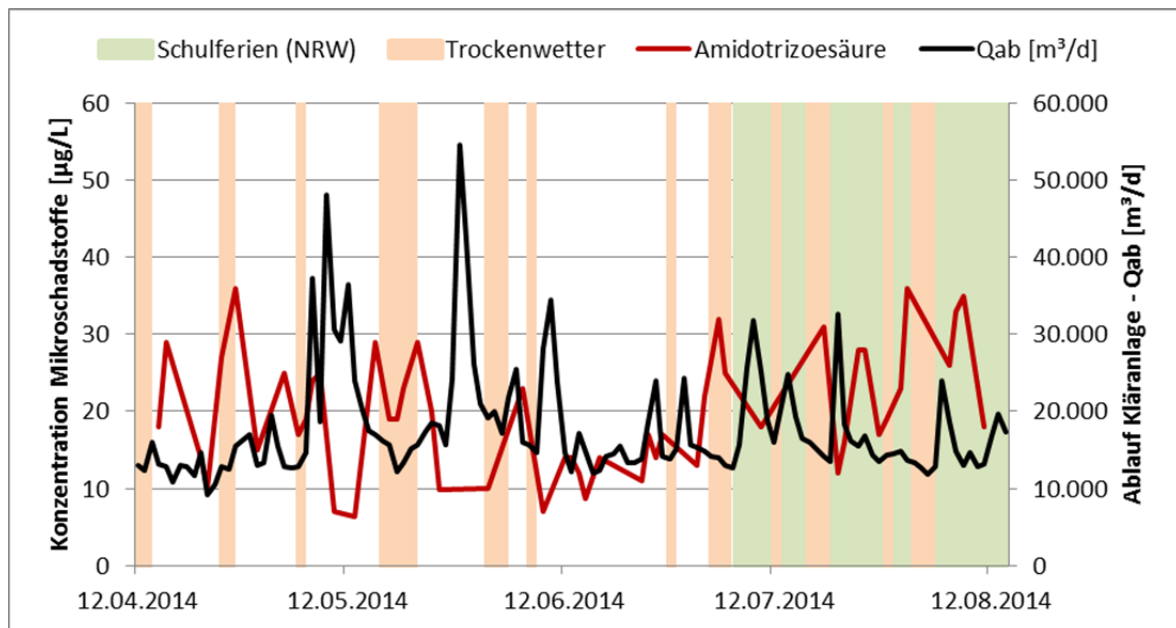


Abbildung A1-13: Konzentrationsverlauf des Röntgenkontrastmittels Amidotrizoesäure im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

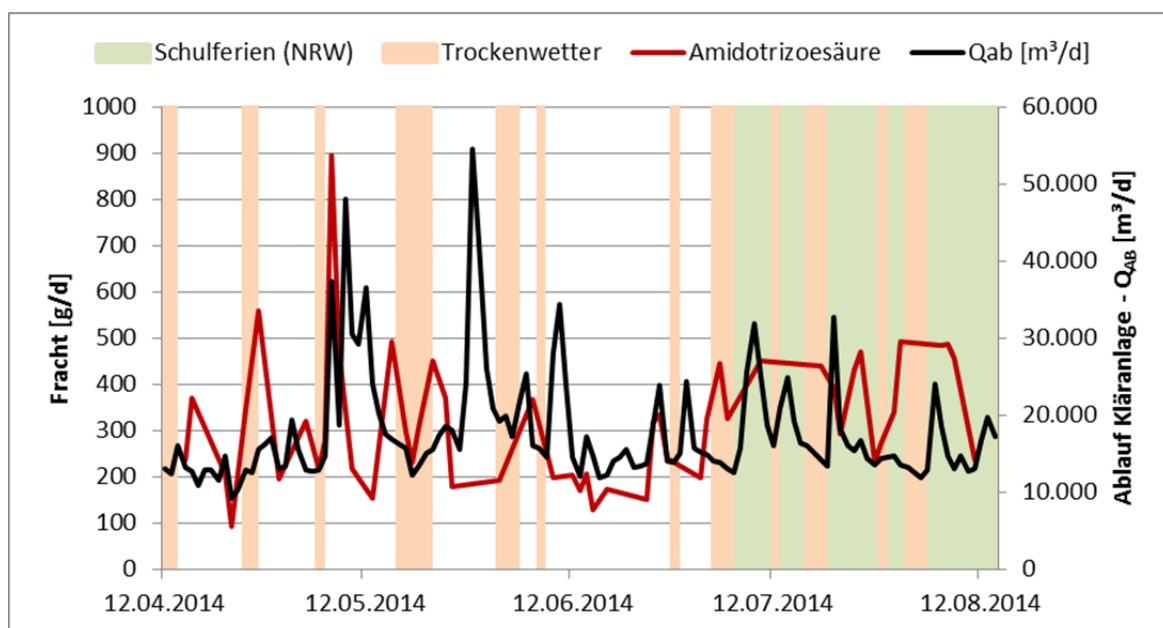


Abbildung A1-14: Frachten des Röntgenkontrastmittels Amidotrizoesäure im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

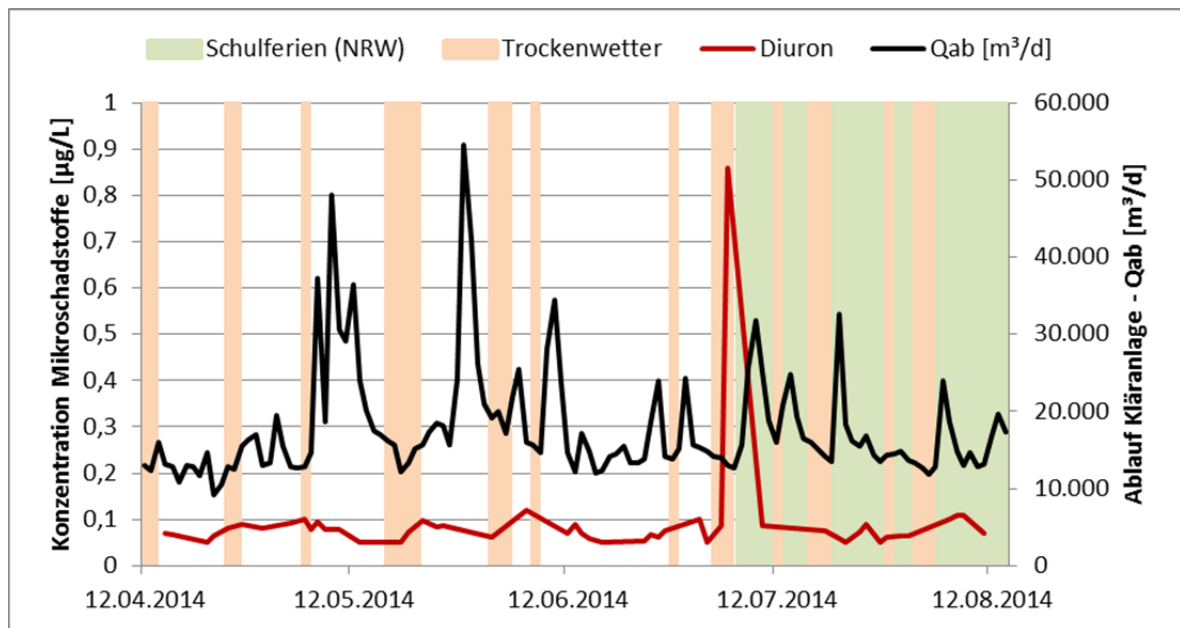


Abbildung A1-15: Konzentrationsverlauf des Pflanzenschutzmittels Diuron im Zulauf Ozonierung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

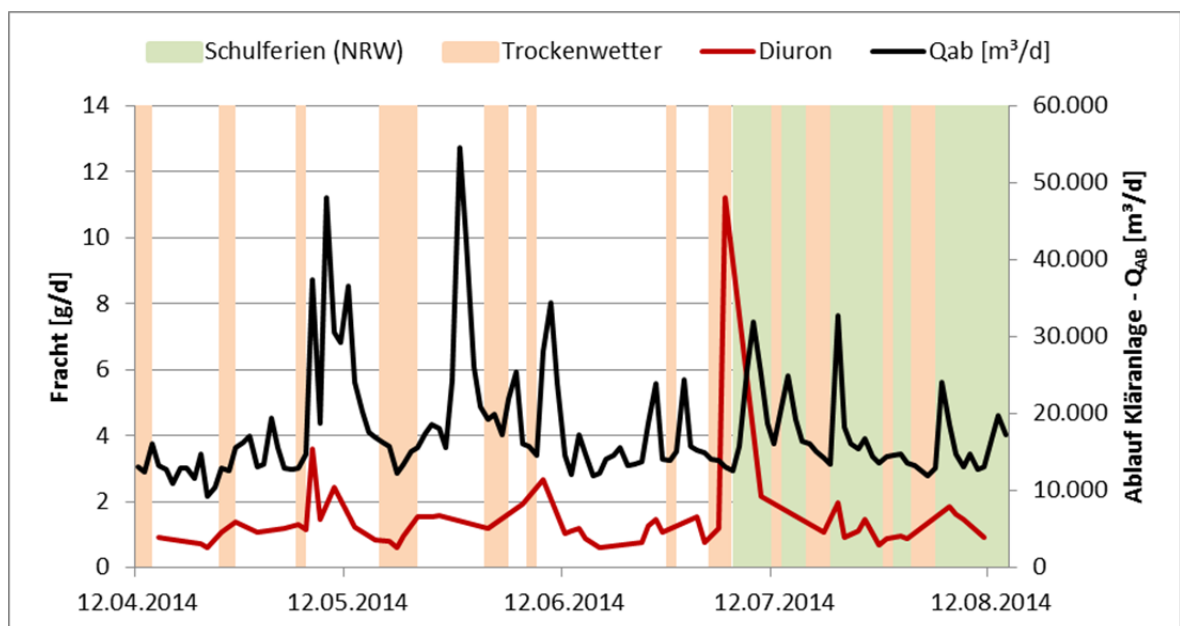


Abbildung A1-16: Frachten des Pflanzenschutzmittels Diuron im Zulauf Ozonierung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

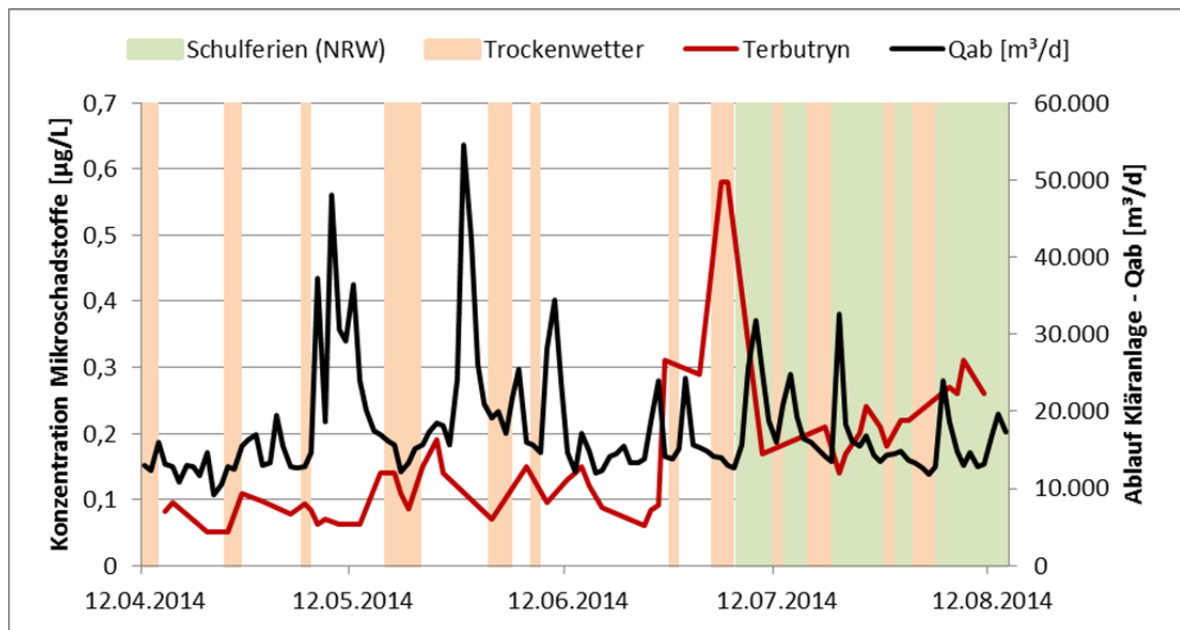


Abbildung A1-17: Konzentrationsverlauf des Algizids Terbutryn im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

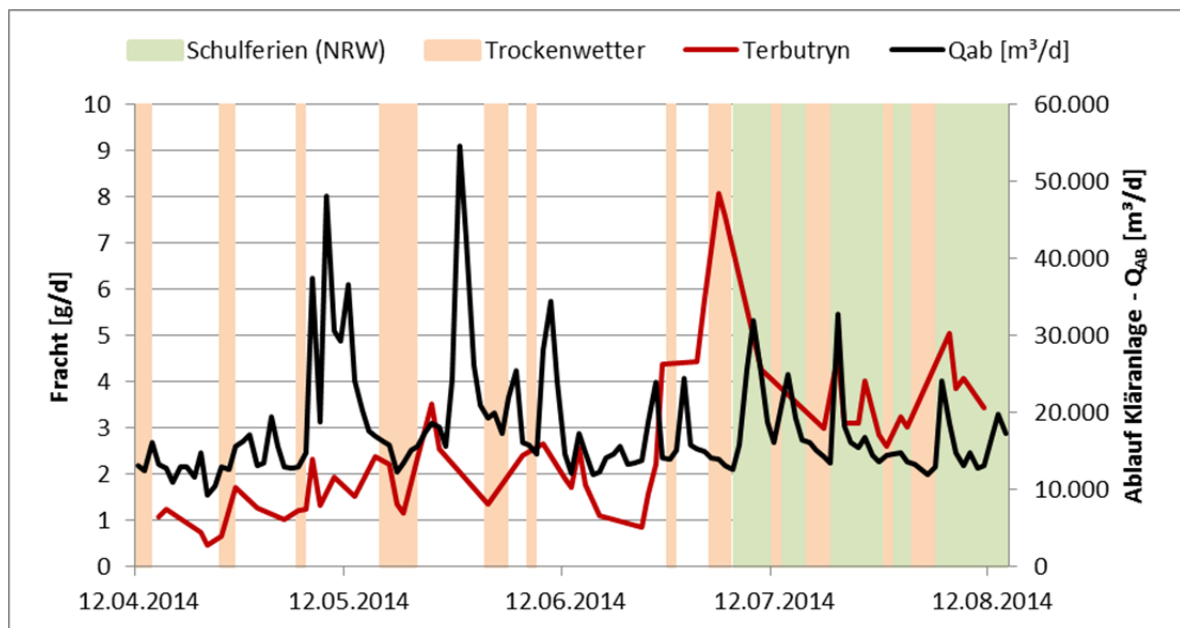


Abbildung A1-18: Frachten des Algizids Terbutryn im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

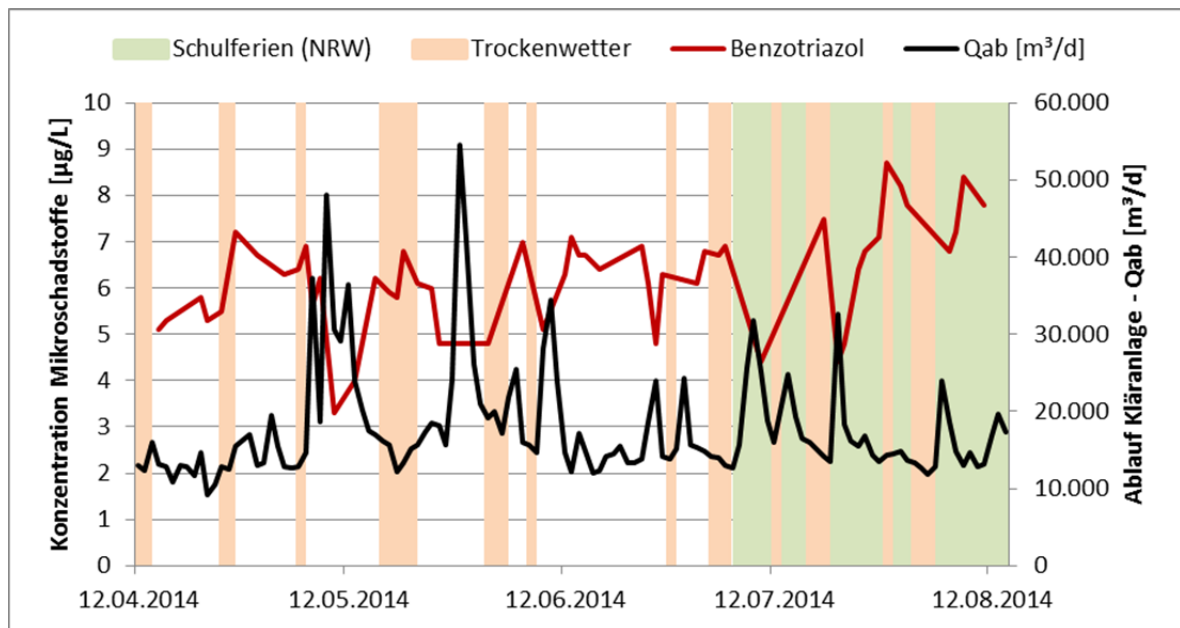


Abbildung A1-19: Konzentrationsverlauf des Korrosionsschutzmittels Benzotriazol im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{ab})

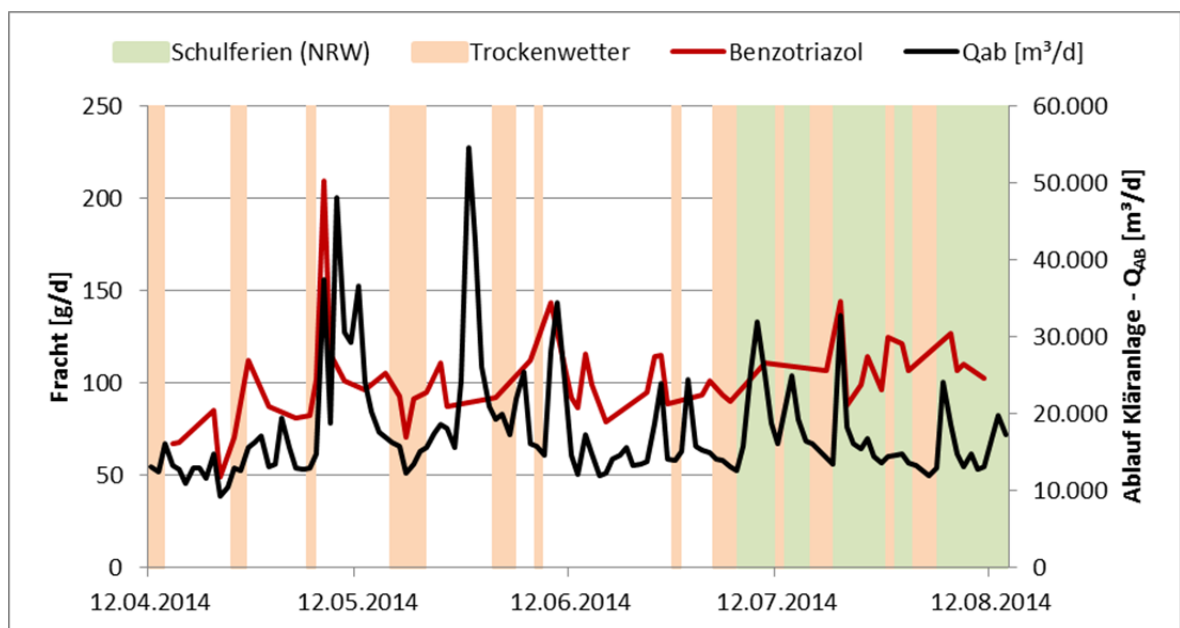


Abbildung A1-20: Frachten des Korrosionsschutzmittels Benzotriazol im Zulauf Ozonung sowie der Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{ab})

Anhang 2

Korrelation einzelner Mikroschadstoffe im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

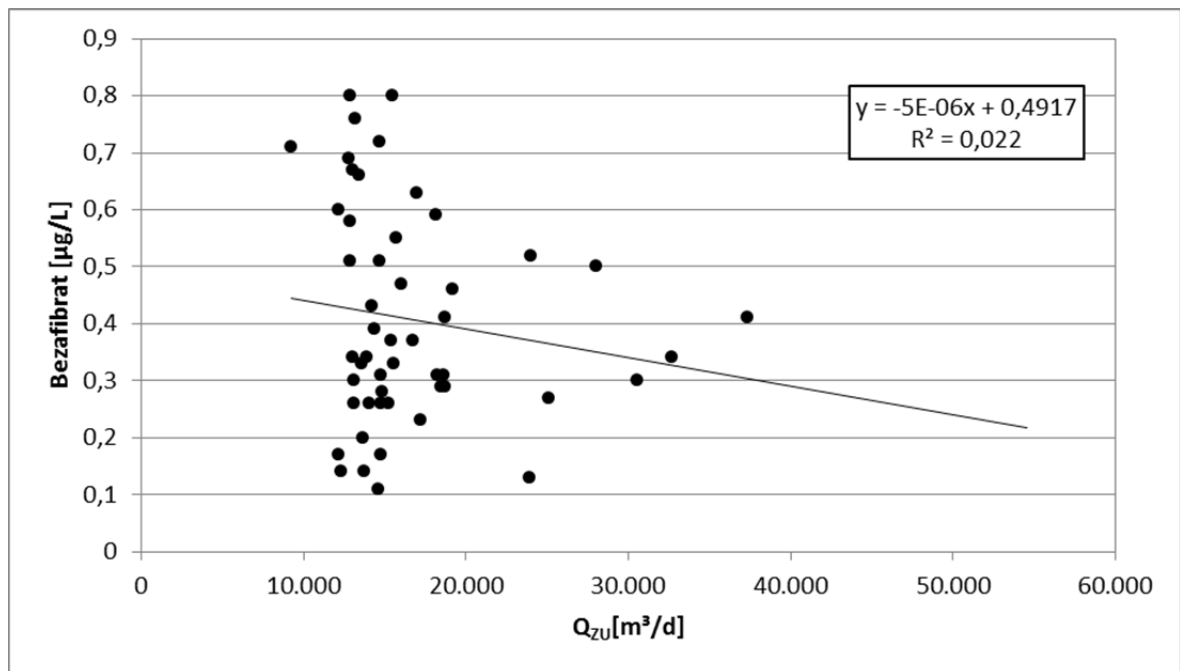


Abbildung A2-1: Korrelation zwischen der Konzentration an Bezafibrat im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

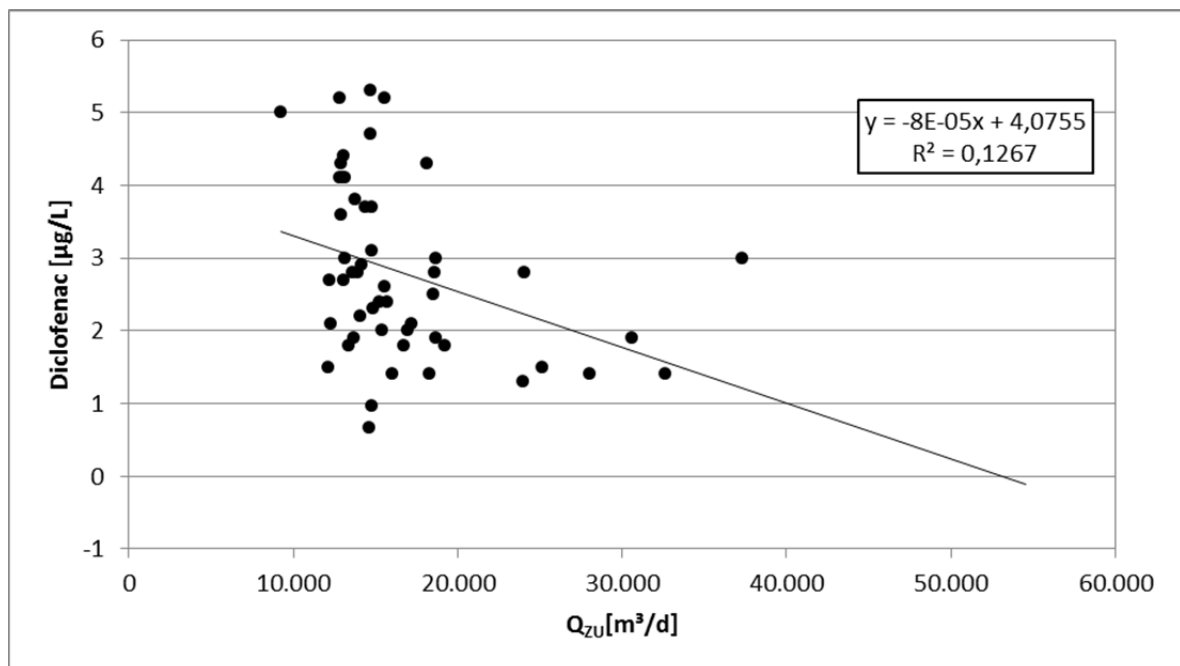


Abbildung A2-2: Korrelation zwischen der Konzentration an Diclofenac im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

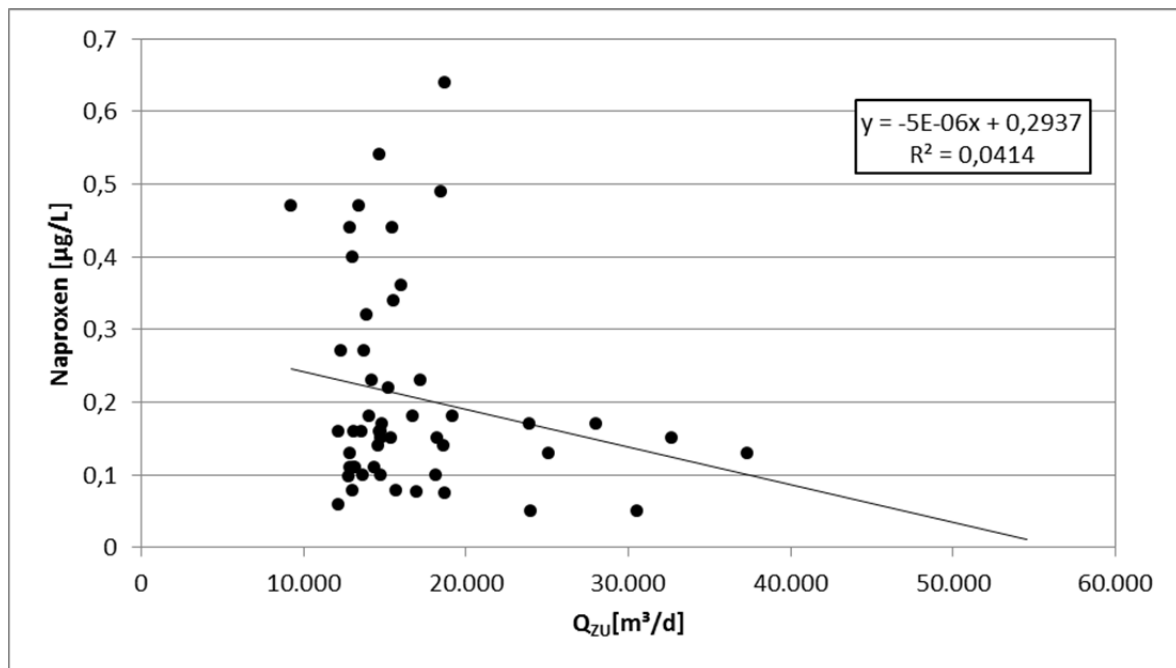


Abbildung A2-3: Korrelation zwischen der Konzentration an Naproxen im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

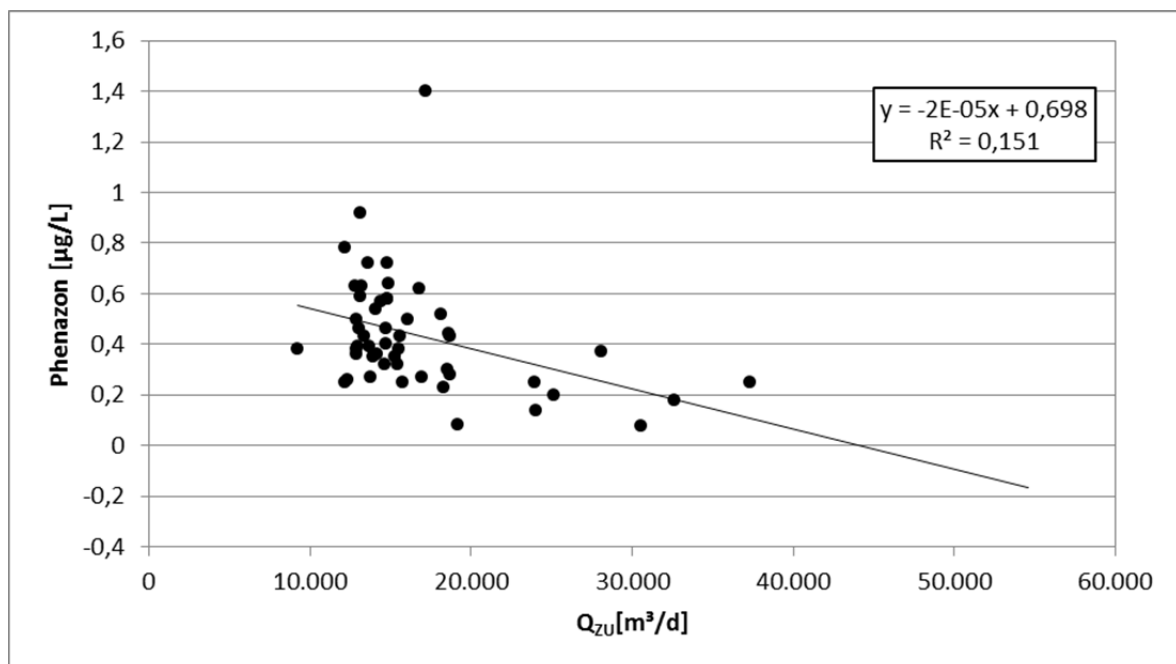


Abbildung A2-4: Korrelation zwischen der Konzentration an Phenazon im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

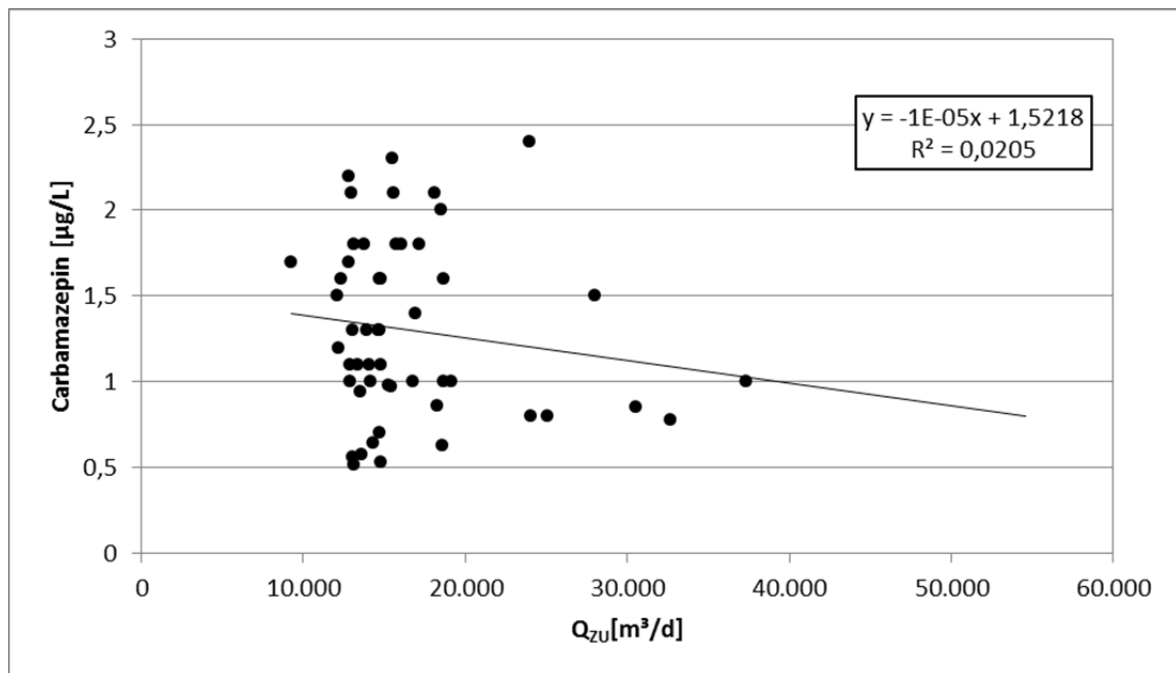


Abbildung A2-5: Korrelation zwischen der Konzentration an Carbamazepin im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

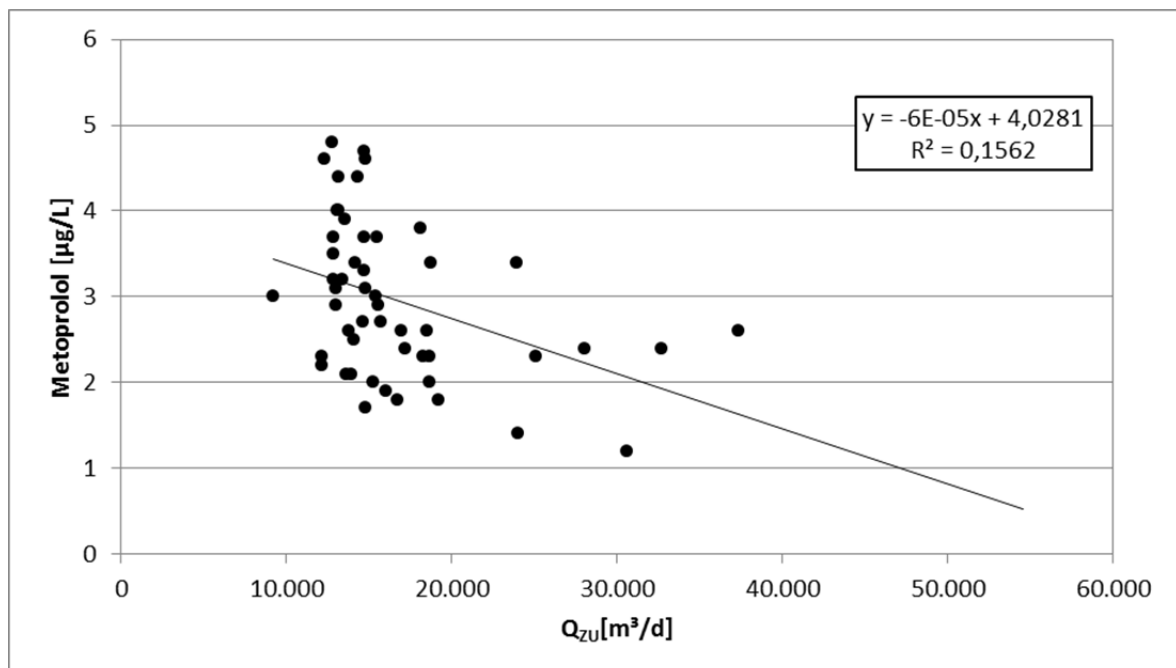


Abbildung A2-6: Korrelation zwischen der Konzentration an Metoprolol im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

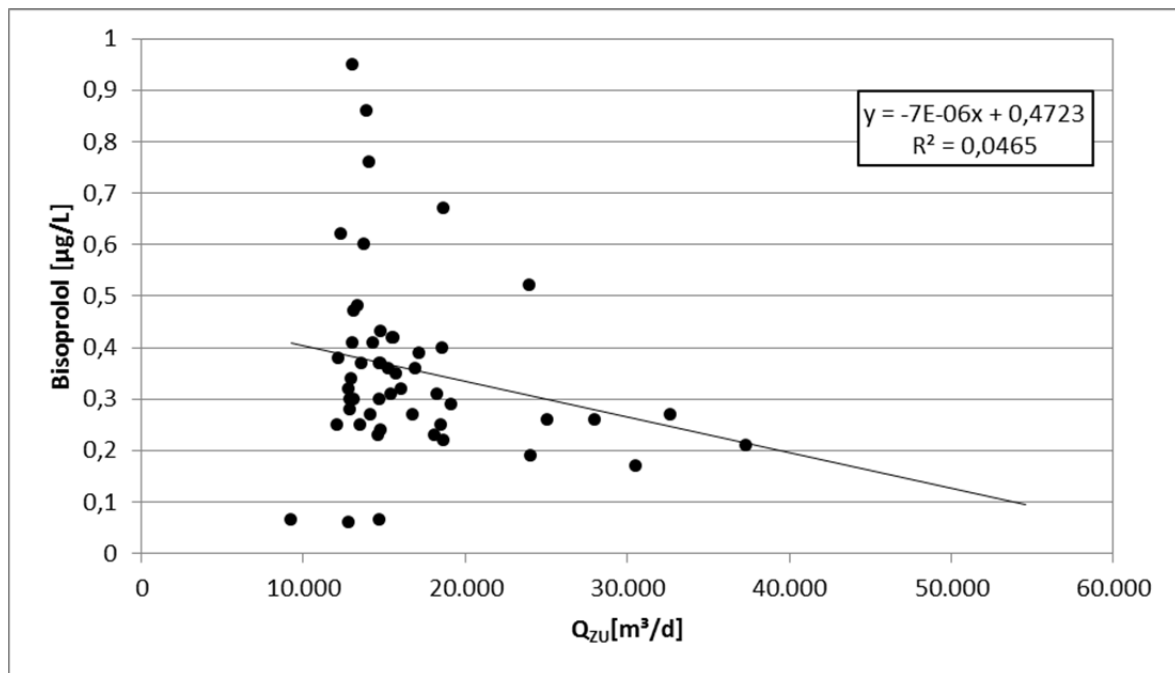


Abbildung A2-7: Korrelation zwischen der Konzentration an Bisoprolol im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

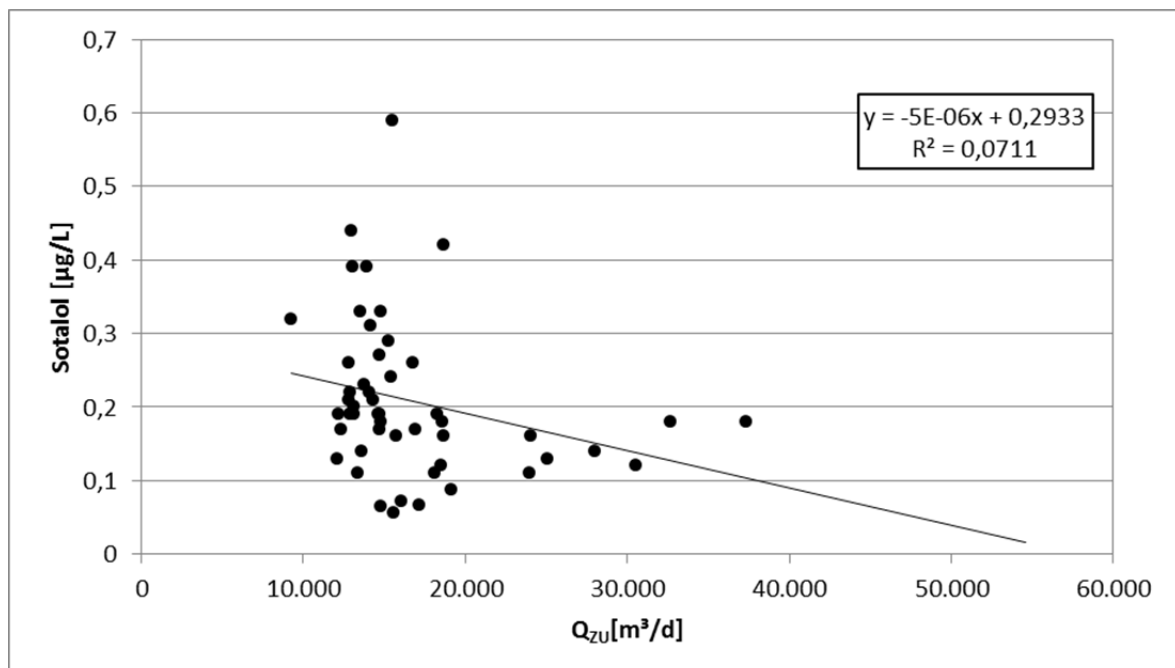


Abbildung A2-8: Korrelation zwischen der Konzentration an Sotalol im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

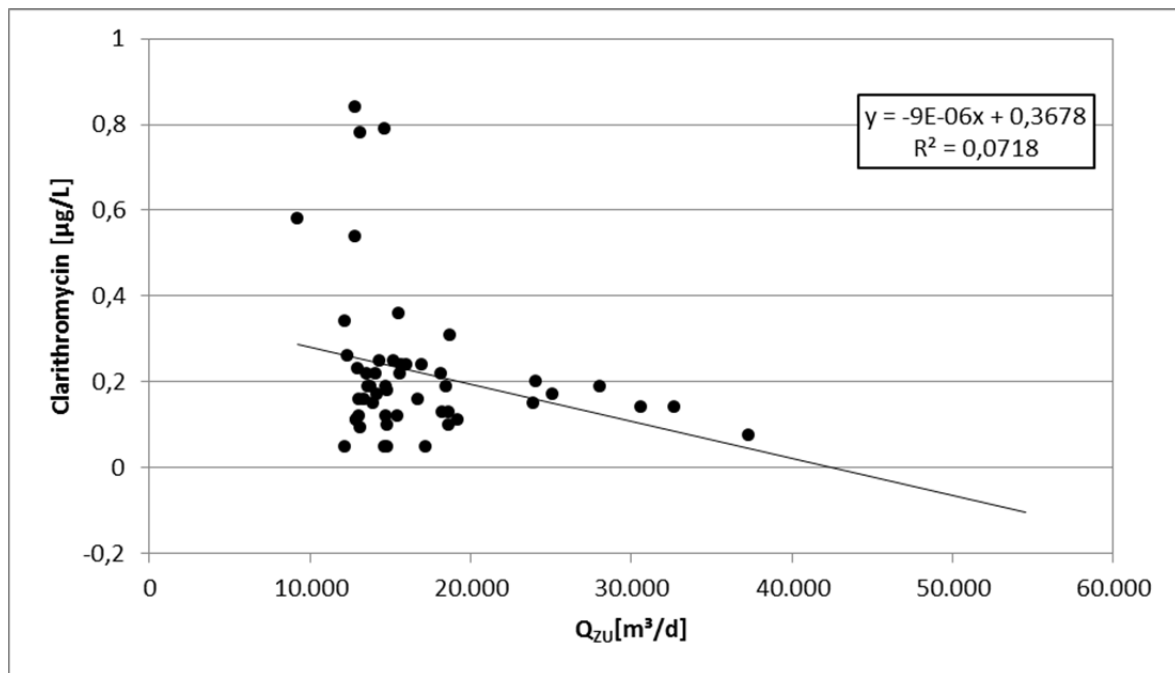


Abbildung A2-9: Korrelation zwischen der Konzentration an Clarithromycin im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

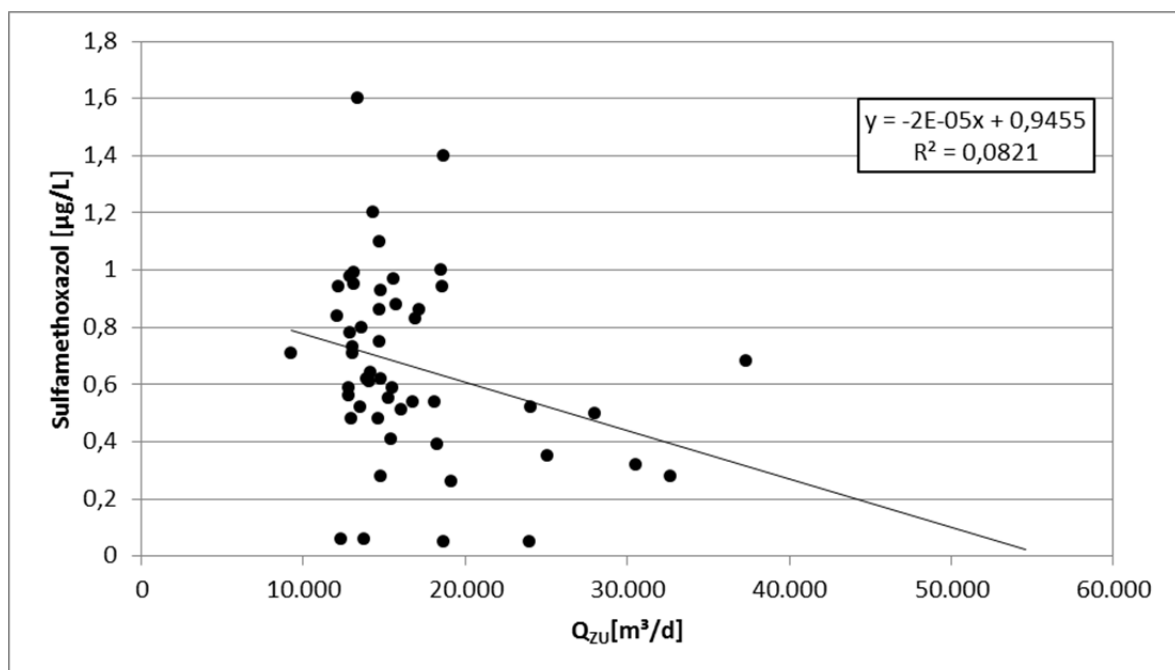


Abbildung A2-10: Korrelation zwischen der Konzentration an Sulfamethoxazol im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

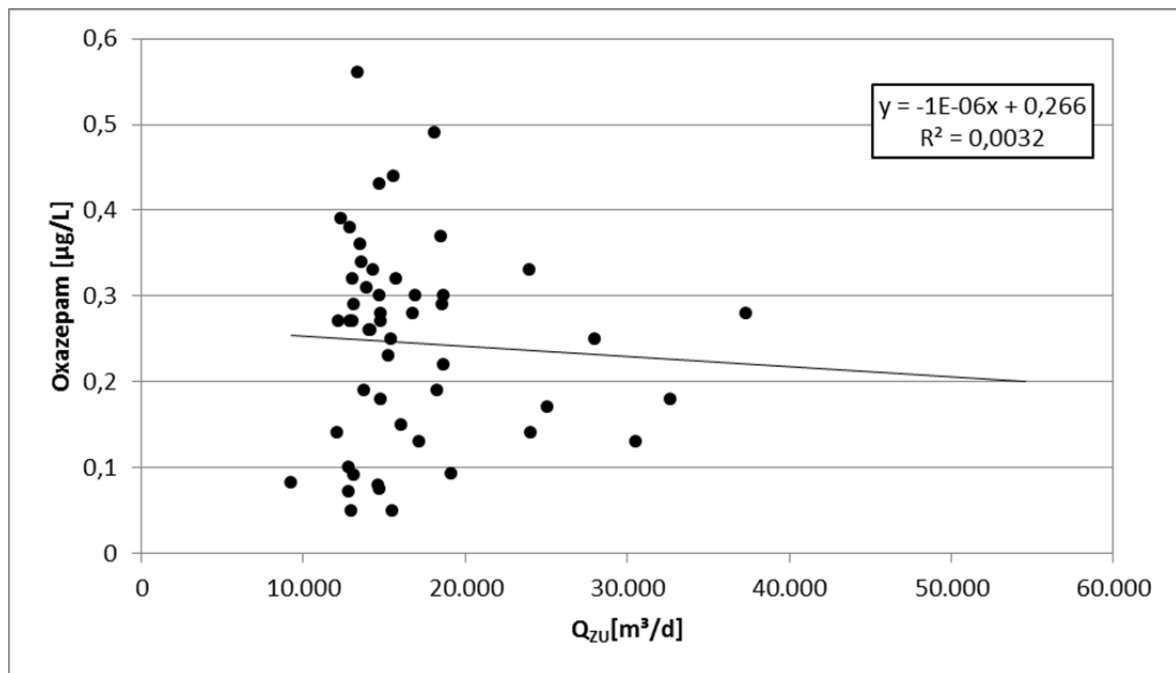


Abbildung A2-11: Korrelation zwischen der Konzentration an Oxazepam im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

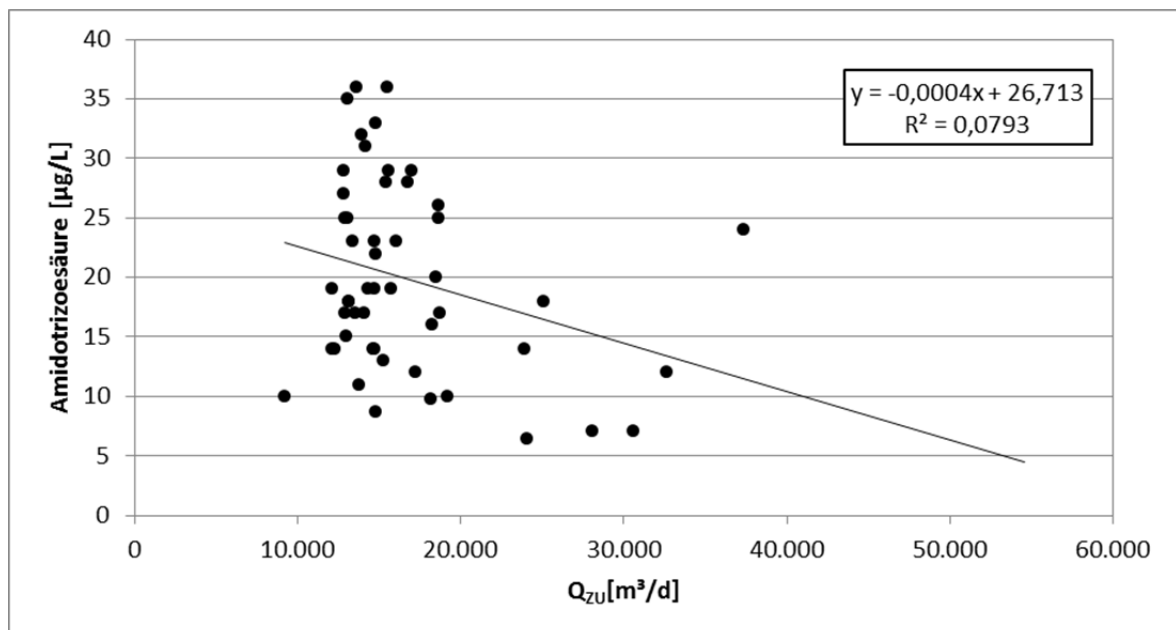


Abbildung A2-12: Korrelation zwischen der Konzentration an Amitriptyline im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

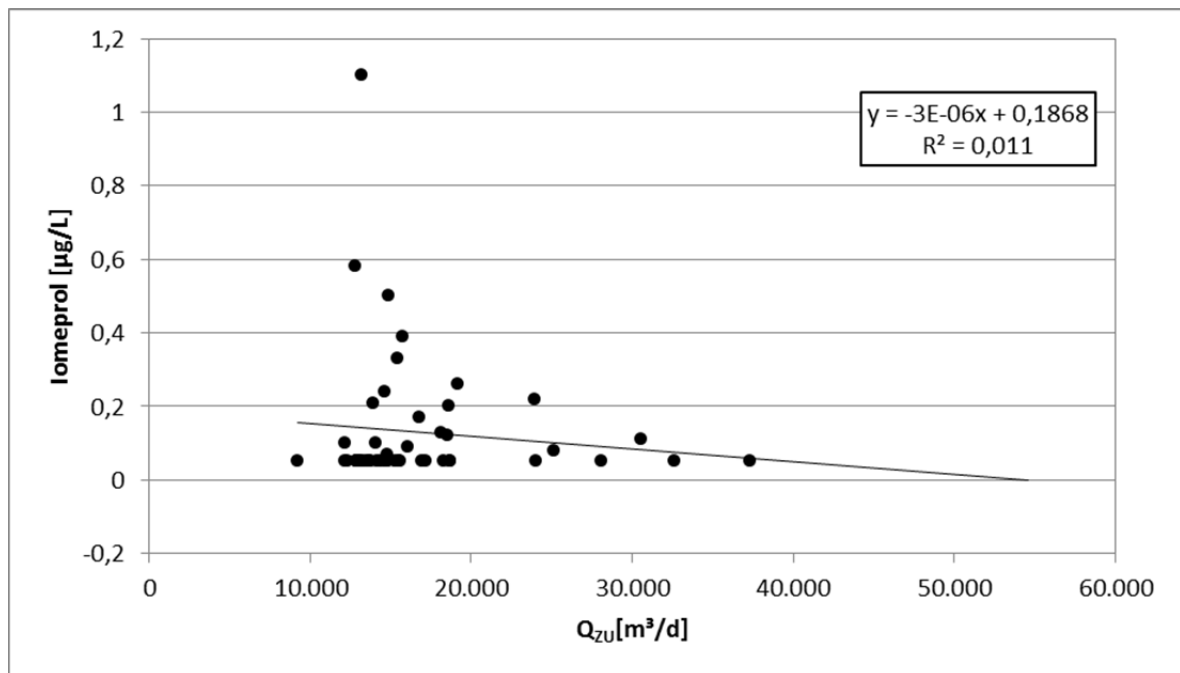


Abbildung A2-13: Korrelation zwischen der Konzentration an Iomeprol im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

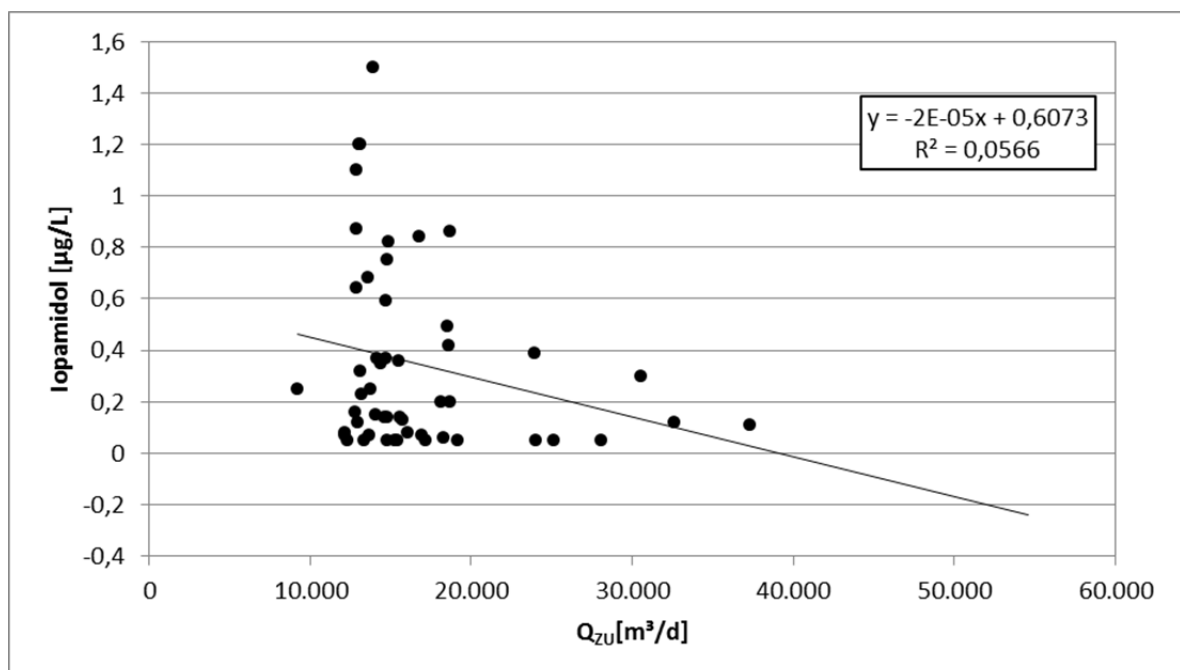


Abbildung A2-14: Korrelation zwischen der Konzentration an Iopamidol im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

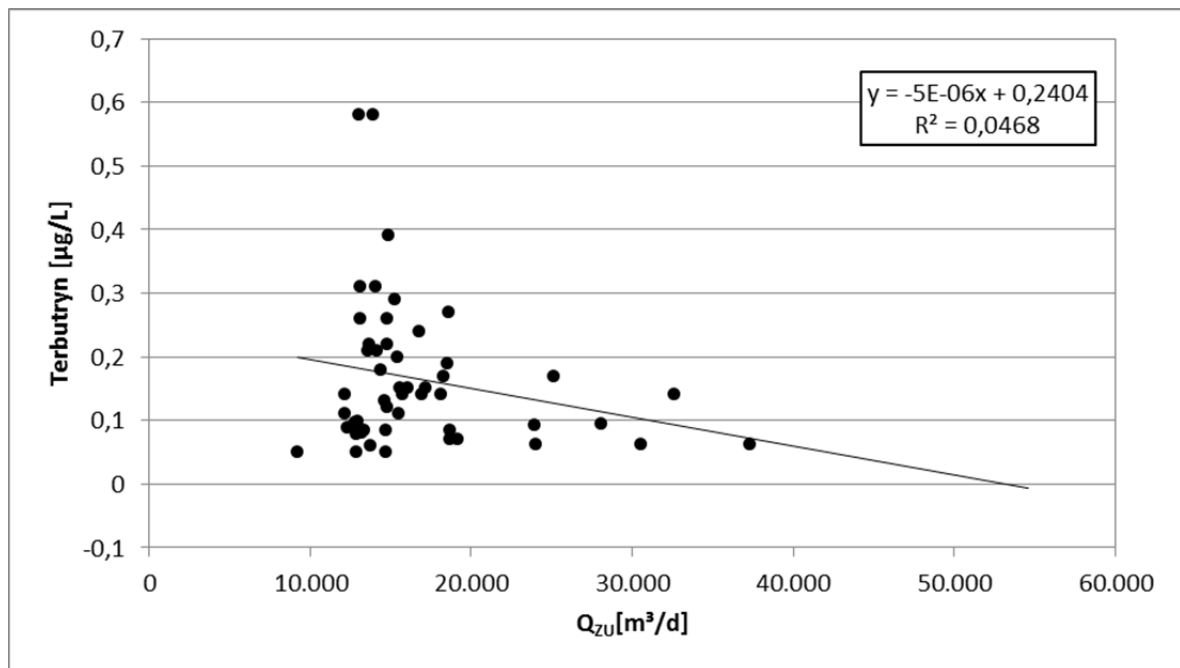


Abbildung A2-15: Korrelation zwischen der Konzentration an Terbutryn im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

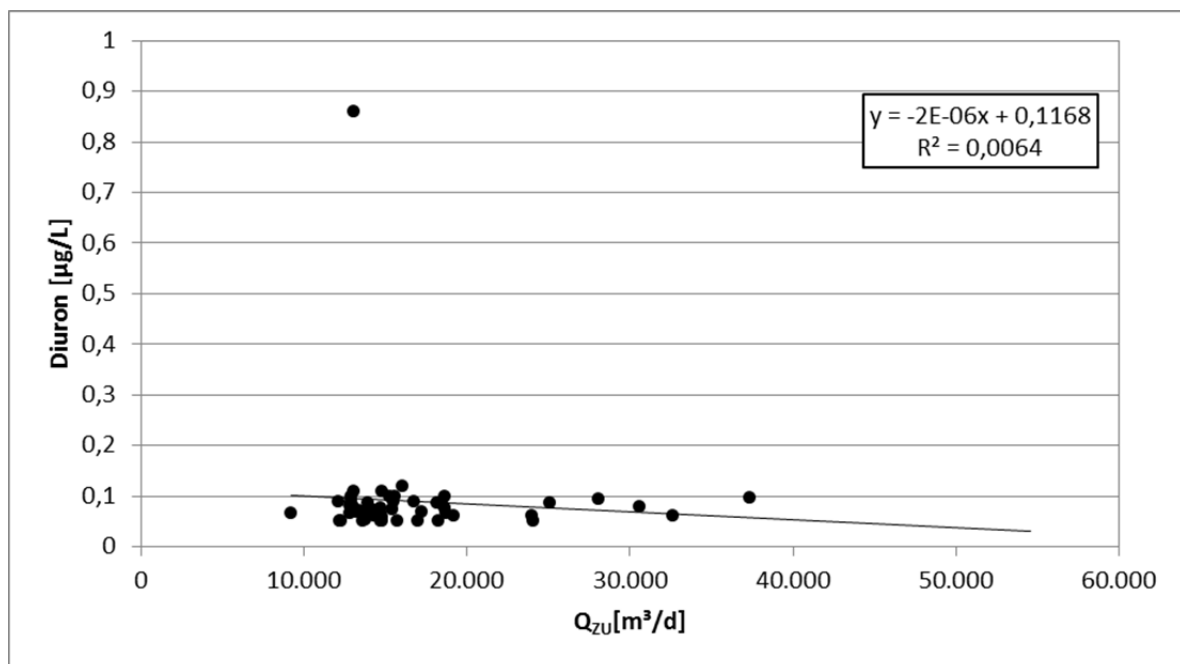


Abbildung A2-16: Korrelation zwischen der Konzentration an Diuron im Zulauf Ozonung zum Ablaufvolumenstrom der Kläranlage (Q_{Ab})

Anhang 3

**Detailübersicht – Konzentrationen der Standardabwasserparameter im
Zu und Ablauf der Ozonung während der jeweiligen Versuchsphasen**

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	16.04.2014	17.04.2014	21.04.2014	22.04.2014	24.04.2014	26.04.2014	29.04.2014
AFS	mg/l	5,00	9,00	6,43	8,10	6,00	5,00	9,00	8,00	6,00	5,00	6
Nitrat	mg/l	22,90	35,70	27,10	30,93	35,70	30,40	22,90	25,90	23,20	27,20	24,4
NO ₃ -N	mg/l	5,20	8,10	6,11	7,02	8,10	6,90	5,20	5,80	5,20	6,10	5,5
Nitrit	mg/l	0,70	3,41	1,82	2,65	1,79	3,41	1,24	0,83	2,17	0,70	2,57
NO ₂ -N	mg/l	0,21	1,04	0,55	0,81	0,55	1,04	0,38	0,25	0,66	0,21	0,782
Ammonium	mg/l	1,90	2,10	2,00	2,10	1,90	2,10	1,90	2,00	2,00	2,10	2,0
NH ₄ -N	mg/l	1,50	1,60	1,53	1,60	1,50	1,60	1,50	1,50	1,50	1,60	1,5
N _{ges}	mg/l	7,08	10,15	8,20	9,60	10,15	9,54	7,08	7,55	7,36	7,91	7,78
KN	mg/l	< 3	3,00	3,00	3,00	< 3	< 3	< 3	< 3	3,00	3,00	3
DOC	mg/l	7,30	8,10	7,69	7,92	7,50	7,60	7,30	7,80	7,90	8,10	7,6
TOC	mg/l	8,20	9,00	8,60	8,82	8,20	8,30	8,50	9,00	8,80	8,80	8,6
BSB ₅	mg/l	< 3	18	6	7,20	18	< 3	4	3	< 3	6	4
CSB	mg/l	< 15	29	23	28,10	< 15	< 15	25	29	27	28	20
P _{ges}	mg/l	1,10	2,00	1,56	1,91	1,60	1,40	1,90	2,00	1,30	1,10	1,6

Tabelle A3-1: Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Zulauf der Ozonung – HRT = 10 Minuten und 5 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	16.04.2014	17.04.2014	21.04.2014	22.04.2014	24.04.2014	26.04.2014	29.04.2014
AFS	mg/l	< 5	7,00	5,57	6,10	< 5	6,00	6,00	7,00	< 5	< 5	< 5
Nitrat	mg/l	19,40	32,80	25,93	32,62	32,60	32,80	19,40	23,50	22,20	27,30	23,7
NO ₃ -N	mg/l	4,40	7,40	5,87	7,40	7,40	7,40	4,40	5,30	5,00	6,20	5,4
Nitrit	mg/l	0,06	2,93	1,68	2,80	1,72	2,16	2,93	2,78	1,05	0,06	1,03
NO ₂ -N	mg/l	0,02	0,89	0,51	0,85	0,52	0,66	0,89	0,85	0,32	0,02	0,313
Ammonium	mg/l	1,70	2,10	1,87	1,92	1,70	2,10	1,80	1,80	1,90	1,90	1,9
NH ₄ -N	mg/l	1,30	1,60	1,43	1,51	1,30	1,60	1,40	1,40	1,40	1,50	1,4
N _{ges}	mg/l	6,69	9,66	7,81	9,27	9,22	9,66	6,69	7,55	6,72	7,72	7,11
KN	mg/l	< 3	3,00	3,00	3,00	< 3	< 3	< 3	< 3	3,00	3,00	3
DOC	mg/l	6,60	7,70	7,43	7,61	7,60	7,70	7,60	6,60	7,40	7,60	7,5
TOC	mg/l	7,90	8,80	8,23	8,44	7,90	8,20	8,10	8,80	8,40	8,20	8,0
BSB ₅	mg/l	< 3	25	7	8	25	5	4	3	< 3	6	< 3
CSB	mg/l	< 15	22	18	21	< 15	< 15	20	18	22	21	< 15
P _{ges}	mg/l	0,90	1,80	1,41	1,71	1,40	1,30	1,70	1,80	1,30	0,90	1,5

Tabelle A3-2: Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Ablauf der Ozonung – HRT = 10 Minuten und 5 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	28.07.2014	30.07.2014	31.07.2014	06.08.2014	07.08.2014	08.08.2014	11.08.2014
AFS	mg/l	< 5	10,00	5,83	6,25	9	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	10
Nitrat	mg/l	13,50	19,40	15,33	18,13	24,9	14,2	17,7	19,4	13,5	13,6	13,6
NO ₃ -N	mg/l	3,10	4,40	3,48	4,10	5,60	3,20	4,00	4,40	3,10	3,10	3,10
Nitrit	mg/l	0,58	2,51	1,61	2,33	2,50	2,51	2,27	1,70	1,07	1,52	0,58
NO ₂ -N	mg/l	0,18	0,76	0,49	0,71	0,762	0,764	0,690	0,52	0,325	0,463	0,18
Ammonium	mg/l	1,40	1,50	1,43	1,50	1,8	1,4	1,5	1,5	1,4	1,4	1,4
NH ₄ -N	mg/l	1,10	1,20	1,13	1,20	1,4	1,1	1,20	1,2	1,1	1,10	1,1
N _{ges}	mg/l	4,38	6,12	5,11	5,95	7,76	5,06	5,89	6,12	4,53	4,66	4,38
KN	mg/l	< 3	4,00	3,33	4,00	< 3	4	4	< 3	< 3	3	< 3
DOC	mg/l	6,10	7,00	6,43	6,78	7,2	7,0	6,7	6,2	6,1	6,3	6,3
TOC	mg/l	6,90	8,60	7,97	8,38	9,8	8,2	8,2	8,3	6,9	7,6	8,6
BSB ₅	mg/l	< 3	3	3	3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
CSB	mg/l	16	24	21	23	24	24	22	20	16	21	20
P _{ges}	mg/l	1,50	2,30	1,77	2,08	1,8	1,6	1,5	1,6	1,6	2,0	2,3

Tabelle A3-3: Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Zulauf der Ozonung – HRT = 10 Minuten und 7,5 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	28.07.2014	30.07.2014	31.07.2014	06.08.2014	07.08.2014	08.08.2014	11.08.2014
AFS	mg/l	< 5	8,00	5,50	5,75	5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	8
Nitrat	mg/l	12,60	17,90	14,85	16,18	20,1	14,3	17,9	14,4	14,3	12,6	15,6
NO ₃ -N	mg/l	2,80	4,00	3,33	3,63	4,5	3,2	4,0	3,3	3,2	2,8	3,5
Nitrit	mg/l	0,08	0,53	0,30	0,43	0,82	0,39	0,53	0,26	0,14	0,39	0,08
NO ₂ -N	mg/l	0,02	0,16	0,09	0,13	0,250	0,118	0,162	0,08	0,043	0,120	0,02
Ammonium	mg/l	1,30	1,40	1,33	1,40	1,7	1,4	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3
NH ₄ -N	mg/l	0,97	1,10	1,02	1,10	1,3	1,10	1,10	1,0	0,98	1,00	1,0
N _{ges}	mg/l	3,92	5,26	4,45	4,69	6,05	4,42	5,26	4,37	4,22	3,92	4,49
KN	mg/l	< 3	4,00	3,17	3,25	< 3	3	< 3	< 3	< 3	< 3	4
DOC	mg/l	5,20	6,50	5,62	5,83	6,8	6,5	5,6	5,4	5,2	5,6	5,4
TOC	mg/l	6,20	7,50	6,95	7,20	8,1	7,5	7,0	7,0	6,2	6,9	7,1
BSB ₅	mg/l	< 3	3	3	3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
CSB	mg/l	< 15	17	16	16	< 15	< 15	16	17	< 15	< 15	16
P _{ges}	mg/l	1,40	1,70	1,50	1,63	1,5	1,6	1,4	1,4	1,5	1,8	1,9

Tabelle A3-4: Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Ablauf der Ozonung – HRT = 10 Minuten und 7,5 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	03.05.2014	05.05.2014	06.05.2014	07.05.2014	08.05.2014	10.05.2014	13.05.2014
AFS	mg/l	< 5	10,00	7,14	8,20	< 5	6	6	8	7	10	8
Nitrat	mg/l	8,90	25,80	17,04	25,26	25,2	19,1	25,8	15,3	15,9	8,9	9,1
NO ₃ -N	mg/l	2,00	5,80	3,86	5,71	5,7	4,3	5,8	3,5	3,6	2,0	2,1
Nitrit	mg/l	0,36	1,76	0,88	1,17	1,76	1,10	0,97	0,36	0,55	0,94	0,49
NO ₂ -N	mg/l	0,11	0,54	0,27	0,36	0,535	0,336	0,294	0,109	0,167	0,287	0,15
Ammonium	mg/l	1,10	2,20	1,71	2,20	2,2	2,2	2,2	1,5	1,4	1,1	1,4
NH ₄ -N	mg/l	0,86	1,70	1,34	1,70	1,7	1,7	1,7	1,2	1,1	0,86	1,1
N _{ges}	mg/l	3,15	7,94	5,46	7,81	7,94	6,34	7,79	4,81	4,87	3,15	3,35
KN	mg/l	< 3	4,00	3,57	4,00	4	4	4	4	3	3	< 3
DOC	mg/l	4,90	7,90	6,63	7,81	7,9	7,0	7,8	7,0	6,0	4,9	5,8
TOC	mg/l	7,20	9,40	8,31	9,04	9,0	8,5	9,4	8,7	8,0	7,2	7,4
BSB ₅	mg/l	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
CSB	mg/l	< 15	19	16	17	16	< 15	17	19	15	< 15	17
P _{ges}	mg/l	1,20	1,80	1,50	1,71	1,5	1,8	1,7	1,7	1,4	1,2	1,2

Tabelle A3-5: Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Zulauf der Ozonung – HRT = 10 Minuten und 10 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	03.05.2014	05.05.2014	06.05.2014	07.05.2014	08.05.2014	10.05.2014	13.05.2014
AFS	mg/l	< 5	6,00	5,14	5,10	< 5	< 5	5	6	< 5	< 5	5
Nitrat	mg/l	6,80	26,10	16,16	26,10	26,1	19,2	26,1	13,6	11,0	6,8	10,3
NO ₃ -N	mg/l	1,50	5,90	3,64	5,90	5,9	4,3	5,9	3,1	2,5	1,5	2,3
Nitrit	mg/l	0,03	1,31	0,35	0,67	0,26	0,13	0,05	1,31	0,60	0,05	0,03
NO ₂ -N	mg/l	0,01	0,40	0,11	0,20	0,078	0,041	0,016	0,397	0,183	0,016	0,01
Ammonium	mg/l	1,20	2,10	1,59	2,01	2,0	1,8	2,1	1,5	1,2	1,2	1,3
NH ₄ -N	mg/l	0,92	1,60	1,21	1,51	1,5	1,4	1,6	1,1	0,93	0,92	1,0
N _{ges}	mg/l	2,44	7,52	4,96	7,48	7,48	5,74	7,52	4,60	3,61	2,44	3,31
KN	mg/l	< 3	4,00	3,14	3,10	3	< 3	4	3	< 3	3	3
DOC	mg/l	5,00	6,90	5,99	6,54	6,5	6,1	6,9	5,8	5,3	5,0	6,3
TOC	mg/l	6,50	8,70	7,81	8,43	8,4	8,7	8,3	8,3	7,6	6,5	6,9
BSB ₅	mg/l	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
CSB	mg/l	< 15	16	15	15	< 15	< 15	16	< 15	< 15	< 15	< 15
P _{ges}	mg/l	1,00	1,60	1,39	1,60	1,4	1,6	1,5	1,6	1,4	1,0	1,2

Tabelle A3-6: Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Ablauf der Ozonung – HRT = 10 Minuten und 10 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	16.05.2014	18.05.2014	19.05.2014	20.05.2014	22.05.2014	24.05.2014	25.05.2014
AFS	mg/l	< 5	15,00	9,86	13,20	< 5	13,00	15,00	7,00	6,00	12,00	11,00
Nitrat	mg/l	14,10	31,00	21,37	28,84	19,60	14,10	19,40	28,60	31,00	22,80	14,10
NO ₃ -N	mg/l	3,20	7,00	4,83	6,55	4,40	3,20	4,40	6,50	7,00	5,10	3,20
Nitrit	mg/l	0,73	1,87	1,38	1,85	1,57	1,17	1,56	1,87	1,85	0,73	0,93
NO ₂ -N	mg/l	0,22	0,57	0,42	0,56	0,48	0,36	0,48	0,57	0,56	0,22	0,28
Ammonium	mg/l	0,95	1,40	1,21	1,31	1,20	1,10	1,30	1,40	1,30	1,20	0,95
NH ₄ -N	mg/l	0,74	1,10	0,93	1,01	0,92	0,87	0,97	1,10	1,00	0,92	0,74
N _{ges}	mg/l	4,22	8,56	6,18	8,21	5,80	4,43	5,85	8,17	8,56	6,24	4,22
KN	mg/l	< 3	< 4	< 5	< 6	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
DOC	mg/l	6,20	8,20	7,06	7,66	6,50	6,20	6,80	8,20	7,60	7,60	6,50
TOC	mg/l	6,70	9,40	7,81	8,41	7,50	6,70	7,60	8,30	8,10	9,40	7,10
BSB ₅	mg/l	< 3	< 4	< 5	< 6	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
CSB	mg/l	< 15	39	21	26	39	24	25	16	< 15	16	15
P _{ges}	mg/l	1,10	3,00	2,06	2,82	1,50	2,30	2,80	1,50	1,10	2,20	3,00

Tabelle A3-7: Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Zulauf der Ozonung – HRT = 10 Minuten und 15 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	16.05.2014	18.05.2014	19.05.2014	20.05.2014	22.05.2014	24.05.2014	25.05.2014
AFS	mg/l	< 5	9,00	6,43	7,20	< 5	7	9	6	6	6	6
Nitrat	mg/l	13,10	29,70	20,23	26,55	19,6	13,5	18,4	26,2	29,7	21,1	13,1
NO ₃ -N	mg/l	3,00	6,70	4,59	5,98	4,4	3,1	4,2	5,9	6,7	4,8	3
Nitrit	mg/l	0,06	0,80	0,22	0,26	0,15	0,06	0,1	0,8	0,16	0,2	0,07
NO ₂ -N	mg/l	0,02	0,24	0,07	0,08	0,045	0,02	0,032	0,243	0,049	0,06	0,022
Ammonium	mg/l	0,93	1,20	1,12	1,20	1,1	1	1,2	1,2	1,2	1,2	0,93
NH ₄ -N	mg/l	0,72	0,97	0,87	0,93	0,87	0,8	0,93	0,97	0,93	0,9	0,72
N _{ges}	mg/l	3,74	7,68	5,53	7,17	5,32	3,92	5,16	7,11	7,68	5,76	3,74
KN	mg/l	< 3	< 4	< 5	< 6	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
DOC	mg/l	5,40	7,10	6,23	6,74	6,7	5,6	7,1	6,2	6,2	6,4	5,4
TOC	mg/l	5,80	8,90	7,56	8,63	7,1	5,8	7,2	8,9	8,2	8,6	7,1
BSB ₅	mg/l	< 3	< 4	< 5	< 6	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
CSB	mg/l	< 15	30	19	23	30	19	22	< 15	< 15	< 15	< 15
P _{ges}	mg/l	1,20	2,80	1,91	2,26	1,5	2,2	2,2	1,6	1,2	1,9	2,8

Tabelle A3-8: Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Ablauf der Ozonung – HRT = 10 Minuten und 15 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	01.06.2014	06.06.2014	09.06.2014	12.06.2012	13.06.2014	14.06.2014	15.06.2014	17.06.2014
AFS	mg/l	< 5	27,00	9,25	15,50	< 5	27,00	16,00	6,00	< 5	< 5	< 5	< 5
Nitrat	mg/l	12,40	33,70	20,98	25,46	12,40	18,80	15,40	18,90	25,5	24,7	18,4	33,7
NO ₃ -N	mg/l	2,80	7,60	4,73	5,75	2,80	4,20	3,50	4,27	5,76	5,58	4,15	7,60
Nitrit	mg/l	< 0,01	1,30	0,61	1,27	< 0,01	0,05	0,38	1,17	1,30	1,28	0,66	< 0,01
NO ₂ -N	mg/l	< 0,003	0,40	0,19	0,39	< 0,003	0,02	0,12	0,36	0,40	0,39	0,20	< 0,003
Ammonium	mg/l	0,81	0,96	0,89	0,91	0,81	0,90	0,96	0,88	0,9	0,9	0,9	0,9
NH ₄ -N	mg/l	0,63	0,75	0,70	0,72	0,63	0,70	0,75	0,70	0,72	0,72	0,70	0,7
N _{ges}	mg/l	3,43	8,30	5,62	6,86	3,43	4,92	4,37	5,33	6,87	6,69	5,05	8,30
KN	mg/l	< 3	3,00	3,00	3,00	< 3	< 3	3,00	3,00	< 3	< 3	3	< 3
DOC	mg/l	4,70	6,40	5,71	6,10	4,70	5,10	5,40	5,90	6,1	6,0	6,1	6,4
TOC	mg/l	5,70	9,00	6,84	7,19	5,90	6,10	5,70	6,90	7,0	6,9	7,2	9,0
BSB ₅	mg/l	< 3	3	3	3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
CSB	mg/l	< 15	21	17	18	17	17	18	17	18	15	21	< 15
P _{ges}	mg/l	0,50	2,30	1,39	1,99	2,00	1,40	2,30	0,50	0,6	1,1	1,5	1,7

Tabelle A3-9: Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Zulauf der Ozonung – HRT = 15 Minuten und 5 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	01.06.2014	06.06.2014	09.06.2014	12.06.2012	13.06.2014	14.06.2014	15.06.2014	17.06.2014
AFS	mg/l	< 5	190,00	28,50	6,95	190,00	6,00	7,00	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Nitrat	mg/l	8,20	29,30	18,59	25,24	8,20	15,70	13,20	15,60	24,0	25,3	17,4	29,3
NO ₃ -N	mg/l	1,80	6,60	4,18	5,70	1,80	3,50	3,00	3,52	5,42	5,71	3,93	6,6
Nitrit	mg/l	0,11	2,93	0,93	1,69	2,93	1,33	0,24	0,66	0,23	0,21	0,11	1,71
NO ₂ -N	mg/l	0,03	0,89	0,28	0,52	0,89	0,40	0,07	0,20	0,07	0,06	0,03	0,522
Ammonium	mg/l	0,79	1,10	0,91	0,96	0,81	0,85	1,10	0,91	0,9	0,9	0,8	1,0
NH ₄ -N	mg/l	0,63	0,86	0,71	0,75	0,63	0,66	0,86	0,73	0,73	0,73	0,63	0,8
N _{ges}	mg/l	2,43	7,35	5,01	6,49	2,43	4,56	3,93	4,45	6,22	6,50	4,59	7,35
KN	mg/l	< 3	3,00	3,00	3,00	< 3	< 3	3,00	< 3	3	< 3	3	< 3
DOC	mg/l	4,10	5,50	4,90	5,39	4,10	4,30	4,80	5,00	5,4	5,1	5,5	5,0
TOC	mg/l	4,50	7,70	6,31	7,20	5,20	4,50	4,90	7,00	7,2	6,8	7,2	7,7
BSB ₅	mg/l	< 3	3	3	3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
CSB	mg/l	15	19	16	17	15	17	19	15	17	15	16	< 15
P _{ges}	mg/l	0,60	1,90	1,19	1,79	1,80	0,60	1,90	0,73	0,6	0,9	1,4	1,6

Tabelle A3-10: Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Ablauf der Ozonung – HRT = 15 Minuten und 5 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	23.06.2014	24.06.2014	25.06.2014	26.06.2014	01.07.2014	02.07.2014	04.07.2014	05.07.2014
AFS	mg/l	< 5	9,00	6,63	8,00	8	9	7	< 5	< 5	8	6	< 5
Nitrat	mg/l	16,30	36,60	26,80	32,56	22,6	36,6	25,9	32,7	29,8	27,4	23,1	16,3
NO ₃ -N	mg/l	3,70	8,30	6,05	7,37	5,10	8,30	5,80	7,40	6,70	6,20	5,20	3,70
Nitrit	mg/l	0,23	1,49	0,67	0,86	0,64	0,72	0,60	0,87	0,23	0,39	1,49	0,41
NO ₂ -N	mg/l	0,07	0,45	0,20	0,26	0,194	0,219	0,181	0,27	0,070	0,118	0,45	0,13
Ammonium	mg/l	0,65	2,00	1,14	1,88	0,8	1,5	0,8	0,7	0,7	0,8	1,9	2,0
NH ₄ -N	mg/l	0,51	1,60	0,90	1,49	0,6	1,2	0,61	0,5	0,6	0,58	1,5	1,6
N _{ges}	mg/l	5,30	9,72	7,11	8,13	5,70	9,72	6,59	8,18	7,33	6,90	7,15	5,30
KN	mg/l	< 3	5,00	3,50	4,00	< 3	4	< 3	< 3	< 3	< 3	4	5
DOC	mg/l	5,90	7,80	6,73	7,09	6,5	7,8	6,5	6,7	5,9	6,4	7,1	6,9
TOC	mg/l	6,10	11,00	8,20	9,65	9,7	11,0	8,7	8,3	6,1	6,5	7,5	7,8
BSB ₅	mg/l	< 3	3	3	3	< 3	< 3	< 3	3	< 3	< 3	< 3	< 3
CSB	mg/l	< 15	22	18	22	< 15	< 15	16	< 15	22	22	17	20
P _{ges}	mg/l	1,00	3,30	1,80	2,48	3,3	2,5	1,4	1,2	2,1	1,6	1,0	1,3

Tabelle A3-11: Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Zulauf der Ozonung – HRT = 15 Minuten und 7,5 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	23.06.2014	24.06.2014	25.06.2014	26.06.2014	01.07.2014	02.07.2014	04.07.2014	05.07.2014
AFS	mg/l	< 5	8,00	5,38	5,00	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	8	< 5	< 5
Nitrat	mg/l	17,80	31,60	24,83	30,66	20,3	31,6	26,0	30,9	22,8	25,8	23,4	17,8
NO ₃ -N	mg/l	4,00	7,10	5,60	6,95	4,6	7,1	5,9	7,0	5,1	5,8	5,3	4,0
Nitrit	mg/l	0,04	0,84	0,27	0,46	0,84	0,47	0,16	0,17	0,11	0,04	0,25	0,15
NO ₂ -N	mg/l	0,01	0,26	0,08	0,14	0,255	0,144	0,049	0,05	0,032	0,011	0,08	0,05
Ammonium	mg/l	0,57	2,00	1,08	1,77	0,8	1,2	0,8	0,7	0,8	0,6	1,8	2,0
NH ₄ -N	mg/l	0,44	1,50	0,84	1,38	0,6	0,97	0,65	0,5	0,58	0,44	1,4	1,5
N _{ges}	mg/l	5,21	8,21	6,48	7,54	5,21	8,21	6,60	7,58	5,71	6,25	6,78	5,50
KN	mg/l	< 3	4,00	3,25	3,95	< 3	3	< 3	< 3	< 3	< 3	4	4
DOC	mg/l	4,60	5,90	5,28	5,59	5,1	5,9	5,3	5,3	4,6	5,0	5,6	5,4
TOC	mg/l	4,90	9,10	7,08	9,03	9,1	9,1	7,7	7,7	4,9	5,5	5,9	6,7
BSB ₅	mg/l	< 3	3	3	3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
CSB	mg/l	< 15	19	16	18	< 15	< 15	< 15	15	19	18	17	16
P _{ges}	mg/l	1,20	3,10	1,84	2,30	3,1	2,3	1,5	1,2	2,3	1,8	1,2	1,3

Tabelle A3-12: Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Ablauf der Ozonung – HRT = 15 Minuten und 7,5 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	10.07.2014	19.07.2014	21.07.2014	22.07.2014	24.07.2014	25.07.2014	27.07.2014
AFS	mg/l	< 5	8,00	6,29	8,00	6,00	8,00	5,00	< 5	7	8	< 5
Nitrat	mg/l	3,50	16,50	11,59	15,06	16,50	3,50	10,50	12,90	14,9	13,6	9,2
NO ₃ -N	mg/l	0,80	3,70	2,63	3,43	3,70	0,80	2,40	2,90	3,40	3,10	2,10
Nitrit	mg/l	0,35	1,64	0,99	1,43	1,64	0,78	1,41	1,08	1,09	0,58	0,35
NO ₂ -N	mg/l	0,11	0,50	0,30	0,44	0,50	0,24	0,43	0,33	0,33	0,18	0,11
Ammonium	mg/l	1,50	1,90	1,64	1,81	1,60	1,50	1,50	1,50	1,9	1,8	1,7
NH ₄ -N	mg/l	1,10	1,50	1,27	1,41	1,20	1,10	1,20	1,20	1,50	1,40	1,30
N _{ges}	mg/l	2,14	5,23	4,13	4,94	4,90	2,14	4,03	4,43	5,23	4,68	3,51
KN	mg/l	< 3	3,00	3,00	3,00	< 3	3	< 3	< 3	3	< 3	< 3
DOC	mg/l	5,00	6,60	6,14	6,60	5,00	6,60	6,10	6,10	6,5	6,6	6,1
TOC	mg/l	6,60	8,40	7,50	8,04	6,60	8,00	7,60	6,70	8,4	7,8	7,4
BSB ₅	mg/l	< 3	3	3	3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
CSB	mg/l	< 15	21	18	21	< 15	21	16	21	19	16	21
P _{ges}	mg/l	0,90	2,10	1,46	1,65	1,10	0,90	1,60	1,30	1,6	1,6	2,1

Tabelle A3-13: Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Zulauf der Ozonung – HRT = 20 Minuten und 7,5 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	10.07.2014	19.07.2014	21.07.2014	22.07.2014	24.07.2014	25.07.2014	27.07.2014
AFS	mg/l	< 5	7,00	5,29	5,20	7,00	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Nitrat	mg/l	4,50	14,60	10,73	13,25	13,10	4,50	9,80	10,40	14,6	13,1	9,6
NO ₃ -N	mg/l	1,00	3,30	2,43	3,03	3,00	1,00	2,20	2,30	3,30	3,00	2,20
Nitrit	mg/l	0,14	1,54	0,43	0,60	1,54	0,19	0,49	0,20	0,22	0,23	0,14
NO ₂ -N	mg/l	0,04	0,47	0,13	0,18	0,47	0,06	0,15	0,06	0,07	0,07	0,04
Ammonium	mg/l	1,30	1,70	1,50	1,61	1,50	1,40	1,70	1,30	1,5	1,6	1,5
NH ₄ -N	mg/l	1,00	1,30	1,17	1,30	1,20	1,10	1,30	1,00	1,10	1,30	1,20
N _{ges}	mg/l	2,16	4,47	3,66	4,38	4,20	2,16	3,65	3,36	4,47	4,37	3,44
KN	mg/l	< 3	3,00	3,00	3,00	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
DOC	mg/l	4,20	5,70	5,07	5,52	4,20	5,50	4,70	4,80	5,4	5,7	5,2
TOC	mg/l	6,10	7,20	6,76	7,02	6,10	7,20	7,00	6,90	6,6	7,0	6,5
BSB ₅	mg/l	< 3	3	3	3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
CSB	mg/l	< 15	24	17	20	< 15	15	19	24	16	17	< 15
P _{ges}	mg/l	1,00	1,70	1,39	1,61	1,30	1,00	1,60	1,40	1,3	1,4	1,7

Tabelle A3-14: Analysenergebnisse Standardabwasserparameter im Ablauf der Ozonung – HRT = 20 Minuten und 7,5 mg O₃/L

Anhang 4

Detailübersicht – Mikroschadstoffkonzentrationen im Zu und Ablauf der Ozonung während der jeweiligen Versuchsphasen

Tabelle A4-1: Analyseenergebnisse Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonung – HRT = 10 Minuten und 5 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	16.04.2014	17.04.2014	21.04.2014	22.04.2014	24.04.2014	26.04.2014	29.04.2014
Bezafibrat	µg/L	0,67	0,80	0,74	0,80	0,76	0,69	0,72	0,71	0,8	0,82	0,67
Diclofenac	µg/L	4,10	5,20	4,63	5,20	4,1	4,1	4,7	5	5,2	4,1	4,1
Naproxen	µg/L	0,08	0,54	0,31	0,48	0,11	0,098	0,54	0,47	0,44	0,092	0,078
Phenazon	µg/L	0,38	0,63	0,48	0,63	0,63	0,63	0,46	0,38	0,5	0,38	0,39
Carbamazepin	µg/L	1,60	2,30	1,91	2,21	1,8	2,2	1,6	1,7	1,7	2,3	2,1
Metoprolol	µg/L	3,00	4,80	3,59	4,08	4	4,8	3,3	3	3,2	3,7	3,1
Atenolol	µg/L	0,05	0,09	0,07	0,09	0,086	0,084	0,071	0,054	0,052	0,09	0,08
Bisoprolol	µg/L	0,06	0,42	0,22	0,35	0,3	0,32	0,064	0,064	0,06	0,42	0,34
Sotalol	µg/L	0,20	0,59	0,33	0,46	0,2	0,21	0,27	0,32	0,26	0,59	0,44
Clarithromycin	µg/L	0,23	0,84	0,59	0,80	0,78	0,84	0,79	0,58	0,54	0,36	0,23
Sulfamethoxazol	µg/L	0,48	0,99	0,68	0,87	0,99	0,56	0,86	0,71	0,59	0,59	0,48
Oxazepam	µg/L	<0,050	0,10	0,07	0,09	0,092	0,1	0,075	0,082	0,072	<0,050	<0,050
Amidotrizoesäure	µg/L	10,0	36,0	21,3	29,7	18,0	29,0	14,0	10,0	27,0	36,0	15,0
lomeprol	µg/L	<0,050	1,10	0,28	0,63	1,1	0,58	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
lopamidol	µg/L	0,12	0,64	0,30	0,40	0,23	0,16	0,37	0,25	0,64	0,36	0,12
lopromid	µg/L	0,05	0,27	0,08	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,27	<0,050	<0,050
Terbutryn	µg/L	<0,050	0,11	0,08	0,10	0,081	0,096	<0,050	<0,050	<0,050	0,11	0,098
Isoproturon	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Diuron	µg/L	0,05	0,09	0,07	0,08	0,07	0,067	0,05	0,065	0,082	0,09	0,082
Benzotriazol	µg/L	5,10	7,20	5,84	6,75	5,1	5,3	5,8	5,3	5,5	7,2	6,7
17alpha-Ethinylestradiol	µg/L	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Estradiol (17beta-)	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Estron	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0

Tabelle A4-2: Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Ablauf der Ozonung – HRT = 10 Minuten und 5 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	16.04.2014	17.04.2014	21.04.2014	22.04.2014	24.04.2014	26.04.2014	29.04.2014
Bezafibrat	µg/L	0,14	0,35	0,22	0,28	0,27	0,35	0,14	0,19	0,23	0,19	0,2
Diclofenac	µg/L	<0,050	1,10	0,20	0,16	<0,050	1,1	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Naproxen	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Phenazon	µg/L	<0,050	0,13	0,06	0,06	<0,050	0,13	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Carbamazepin	µg/L	<0,050	0,37	0,10	0,08	<0,050	0,37	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Metoprolol	µg/L	0,49	1,70	0,95	1,43	1,4	1,7	0,49	0,84	0,91	0,64	0,69
Atenolol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Bisoprolol	µg/L	<0,050	0,11	0,08	0,10	0,084	0,1	<0,050	<0,050	<0,050	0,1	0,11
Sotalol	µg/L	<0,050	0,05	0,05	0,05	<0,050	0,054	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Clarithromycin	µg/L	<0,050	0,24	0,08	0,07	<0,050	0,24	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Sulfamethoxazol	µg/L	0,07	0,62	0,37	0,56	0,34	0,46	0,55	0,62	0,47	0,07	0,09
Oxazepam	µg/L	<0,050	0,07	0,06	0,07	0,066	0,069	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Amidotrizoesäure	µg/L	8,1	31,0	18,2	23,8	18,0	21,0	13,0	8,1	23,0	31,0	13,0
lomeprol	µg/L	<0,050	0,73	0,22	0,56	0,73	0,54	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
lopamidol	µg/L	0,09	0,36	0,21	0,33	0,18	0,13	0,22	0,15	0,36	0,33	0,09
lopromid	µg/L	<0,050	0,20	0,07	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,2	<0,050	<0,050
Terbutryn	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Isoproturon	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Diuron	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Benzotriazol	µg/L	1,80	3,00	2,43	2,91	2,4	2,9	1,8	2	2	3	2,9
17alpha-Ethinylestradiol	µg/L	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Estradiol (17beta-)	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Estron	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0

Tabelle A4-3: Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonung – HRT = 10 Minuten und 7,5 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	28.07.2014	30.07.2014	31.07.2014	06.08.2014	07.08.2014	08.08.2014	11.08.2014
Bezafibrat	µg/L	0,20	0,39	0,29	0,32	0,39	0,31	0,2	0,31	0,26	0,26	0,3
Diclofenac	µg/L	1,90	4,40	3,23	3,77	3,7	3,7	1,9	2,8	3,1	4,4	3
Naproxen	µg/L	0,10	0,16	0,12	0,15	0,11	0,15	0,1	0,14	0,1	0,11	0,16
Phenazon	µg/L	0,39	0,92	0,60	0,74	0,57	0,58	0,39	0,44	0,72	0,59	0,92
Carbamazepin	µg/L	0,52	0,70	0,59	0,65	0,64	0,7	0,58	0,63	0,53	0,56	0,52
Metoprolol	µg/L	2,00	4,70	3,74	4,61	4,4	4,7	2,1	2	4,6	4	4,4
Atenolol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Bisoprolol	µg/L	0,37	0,47	0,40	0,42	0,41	0,37	0,37	0,4	0,37	0,41	0,47
Sotalol	µg/L	0,14	0,21	0,18	0,19	0,21	0,17	0,14	0,18	0,18	0,19	0,19
Clarithromycin	µg/L	0,09	0,25	0,15	0,20	0,25	0,19	0,19	0,13	0,1	0,12	0,092
Sulfamethoxazol	µg/L	0,73	1,20	0,90	0,98	1,2	0,75	0,8	0,94	0,93	0,73	0,95
Oxazepam	µg/L	0,27	0,34	0,30	0,33	0,33	0,3	0,34	0,29	0,28	0,27	0,29
Amidotrizoesäure	µg/L	18,0	36,0	27,1	35,1	19,0	23,0	36,0	26,0	33,0	35,0	18,0
lomeprol	µg/L	<0,050	0,20	0,07	0,08	<0,050	<0,050	<0,050	0,2	0,07	<0,050	<0,050
lopamidol	µg/L	0,07	1,20	0,46	0,80	0,35	0,14	0,07	0,42	0,75	1,2	0,32
lopromid	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Terbutryn	µg/L	0,18	0,31	0,25	0,27	0,18	0,22	0,22	0,27	0,26	0,31	0,26
Isoproturon	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Diuron	µg/L	0,06	0,11	0,08	0,11	0,061	0,065	0,064	0,1	0,11	0,11	0,069
Benzotriazol	µg/L	6,80	8,70	7,84	8,43	8,7	8,2	7,8	6,8	7,2	8,4	7,8
17alpha-Ethinylestradiol	µg/L	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Estradiol (17beta-)	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Estron	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0

Tabelle A4-4: Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Ablauf der Ozonung – HRT = 10 Minuten und 7,5 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	28.07.2014	30.07.2014	31.07.2014	06.08.2014	07.08.2014	08.08.2014	11.08.2014
Bezafibrat	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Diclofenac	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Naproxen	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Phenazon	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Carbamazepin	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Metoprolol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Atenolol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Bisoprolol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Sotalol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Clarithromycin	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Sulfamethoxazol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Oxazepam	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Amidotrizoesäure	µg/L	13,0	26,0	19,1	25,1	13,0	18,0	26,0	14,0	24,0	25,0	14,0
lomeprol	µg/L	<0,050	0,05	0,05	0,05	<0,050	<0,050	<0,050	0,05	<0,050	<0,050	<0,050
lopamidol	µg/L	<0,050	0,39	0,16	0,34	0,16	0,07	<0,050	<0,050	0,33	0,39	0,1
lopromid	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Terbutryn	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Isoproturon	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Diuron	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Benzotriazol	µg/L	0,45	1,10	0,75	0,97	1,1	0,95	0,91	0,45	0,5	0,63	0,71
17alpha-Ethinylestradiol	µg/L	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Estradiol (17beta-)	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Estron	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0

Tabelle A4-5: Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonung – HRT = 10 Minuten und 10 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	03.05.2014	05.05.2014	06.05.2014	07.05.2014	08.05.2014	10.05.2014	13.05.2014
Bezafibrat	µg/L	0,30	0,58	0,46	0,53	0,58	0,51	0,51	0,41	0,41	0,3	0,52
Diclofenac	µg/L	1,90	5,30	3,41	4,40	3,6	4,3	5,3	3	3	1,9	2,8
Naproxen	µg/L	<0,050	0,16	0,10	0,13	0,11	0,13	0,16	0,13	0,075	0,05	<0,050
Phenazon	µg/L	0,08	0,40	0,27	0,38	0,36	0,38	0,4	0,25	0,28	0,075	0,14
Carbamazepin	µg/L	0,80	1,30	1,01	1,12	1	1,1	1,3	1	1	0,85	0,8
Metoprolol	µg/L	1,20	3,70	2,63	3,70	3,7	3,5	3,7	2,6	2,3	1,2	1,4
Atenolol	µg/L	<0,050	0,09	0,06	0,07	<0,050	<0,050	0,089	0,068	0,059	<0,050	0,052
Bisoprolol	µg/L	0,17	0,30	0,24	0,30	0,28	0,3	0,3	0,21	0,22	0,17	0,19
Sotalol	µg/L	0,12	0,22	0,17	0,19	0,19	0,22	0,19	0,18	0,16	0,12	0,16
Clarithromycin	µg/L	0,08	0,20	0,12	0,15	0,11	0,11	0,12	0,076	0,1	0,14	0,2
Sulfamethoxazol	µg/L	0,32	1,40	0,83	1,13	0,78	0,98	1,1	0,68	1,4	0,32	0,52
Oxazepam	µg/L	0,13	0,43	0,26	0,39	0,27	0,38	0,43	0,28	0,22	0,13	0,14
Amidotrizoesäure	µg/L	6,4	25,0	17,6	25,0	25,0	17,0	19,0	24,0	25,0	7,1	6,4
lomeprol	µg/L	<0,050	0,11	0,06	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,11	<0,050
lopamidol	µg/L	<0,050	1,10	0,46	0,89	1,1	0,87	0,59	0,11	0,2	0,3	<0,050
lopromid	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Terbutryn	µg/L	0,06	0,09	0,07	0,09	0,078	0,094	0,084	0,062	0,071	0,063	0,063
Isoproturon	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Diuron	µg/L	0,05	0,10	0,08	0,10	0,091	0,1	0,077	0,096	0,077	0,079	0,051
Benzotriazol	µg/L	3,30	6,90	5,53	6,45	6,3	6,4	6,9	5,6	6,2	3,3	4
17alpha-Ethinylestradiol	µg/L	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Estradiol (17beta-)	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Estron	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0

Tabelle A4-6: Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Ablauf der Ozonung – HRT = 10 Minuten und 10 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	03.05.2014	05.05.2014	06.05.2014	07.05.2014	08.05.2014	10.05.2014	13.05.2014
Bezafibrat	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Diclofenac	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Naproxen	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Phenazon	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Carbamazepin	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Metoprolol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Atenolol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Bisoprolol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Sotalol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Clarithromycin	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Sulfamethoxazol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Oxazepam	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Amidotrizoesäure	µg/L	4,9	19,0	12,9	18,1	18,0	13,0	14,0	16,0	19,0	5,2	4,9
lomeprol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
lopamidol	µg/L	<0,050	0,31	0,14	0,29	0,31	0,29	0,17	0,05	0,06	0,07	<0,050
lopromid	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Terbutryn	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Isoproturon	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Diuron	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Benzotriazol	µg/L	0,25	0,59	0,40	0,52	0,51	0,41	0,59	0,37	0,32	0,25	0,32
17alpha-Ethinylestradiol	µg/L	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Estradiol (17beta-)	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Estron	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0

Tabelle A4-7: Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonung – HRT = 10 Minuten und 15 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	16.05.2014	18.05.2014	19.05.2014	20.05.2014	22.05.2014	24.05.2014	25.05.2014
Bezafibrat	µg/L	0,29	0,66	0,52	0,63	0,63	0,55	0,6	0,66	0,33	0,29	0,59
Diclofenac	µg/L	1,80	4,30	2,61	2,86	2	2,4	2,7	1,8	2,6	2,5	4,3
Naproxen	µg/L	0,06	0,49	0,23	0,47	0,076	0,078	0,059	0,47	0,34	0,49	0,1
Phenazon	µg/L	0,25	0,52	0,35	0,44	0,27	0,25	0,25	0,43	0,43	0,3	0,52
Carbamazepin	µg/L	1,10	2,10	1,67	2,10	1,4	1,8	1,2	1,1	2,1	2	2,1
Metoprolol	µg/L	2,30	3,80	2,87	3,26	2,6	2,7	2,3	3,2	2,9	2,6	3,8
Atenolol	µg/L	<0,050	0,05	0,05	0,05	0,052	0,052	0,05	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Bisoprolol	µg/L	0,23	0,48	0,35	0,43	0,36	0,35	0,38	0,48	0,42	0,25	0,23
Sotalol	µg/L	0,06	0,19	0,13	0,17	0,17	0,16	0,19	0,11	0,056	0,12	0,11
Clarithromycin	µg/L	0,16	0,34	0,23	0,25	0,24	0,24	0,34	0,16	0,22	0,19	0,22
Sulfamethoxazol	µg/L	0,54	1,60	0,97	1,06	0,83	0,88	0,94	1,6	0,97	1	0,54
Oxazepam	µg/L	0,27	0,56	0,39	0,50	0,3	0,32	0,27	0,56	0,44	0,37	0,49
Amidotrizoesäure	µg/L	9,8	29,0	21,3	29,0	29,0	19,0	19,0	23,0	29,0	20,0	9,8
lomeprol	µg/L	<0,050	0,39	0,13	0,16	0,053	0,39	0,1	<0,050	<0,050	0,12	0,13
lopamidol	µg/L	<0,050	0,49	0,17	0,23	0,07	0,13	0,08	<0,050	0,14	0,49	0,2
lopromid	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Terbutryn	µg/L	0,09	0,19	0,14	0,15	0,14	0,14	0,11	0,085	0,15	0,19	0,14
Isoproturon	µg/L	<0,050	0,06	0,05	0,05	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,058	<0,050
Diuron	µg/L	<0,050	0,10	0,07	0,09	<0,050	<0,050	<0,050	0,072	0,098	0,083	0,086
Benzotriazol	µg/L	4,80	6,80	5,94	6,26	6,2	5,9	5,8	6,8	6,1	6	4,8
17alpha-Ethinylestradiol	µg/L	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Estradiol (17beta-)	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Estron	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0

Tabelle A4-8: Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Ablauf der Ozonung – HRT = 10 Minuten und 15 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	16.05.2014	18.05.2014	19.05.2014	20.05.2014	22.05.2014	24.05.2014	25.05.2014
Bezafibrat	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Diclofenac	µg/L	<0,050	0,11	0,06	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	0,11	<0,050	<0,050	<0,050
Naproxen	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Phenazon	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Carbamazepin	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Metoprolol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Atenolol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Bisoprolol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Sotalol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Clarithromycin	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Sulfamethoxazol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Oxazepam	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Amidotrizoesäure	µg/L	6,1	19,0	12,9	16,3	16,0	13,0	11,0	10,0	19,0	15,0	6,1
lomeprol	µg/L	<0,050	0,07	0,05	0,05	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
lopamidol	µg/L	<0,050	0,15	0,07	0,08	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,15	<0,050
lopromid	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Terbutryn	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Isoproturon	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Diuron	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Benzotriazol	µg/L	0,21	0,44	0,33	0,38	0,36	0,37	0,21	0,44	0,32	0,27	0,32
17alpha-Ethinylestradiol	µg/L	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Estradiol (17beta-)	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Estron	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0

Tabelle A4-9: Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonung – HRT = 15 Minuten und 5 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	01.06.2014	06.06.2014	09.06.2014	12.06.2012	13.06.2014	14.06.2014	15.06.2014	17.06.2014
Bezafibrat	µg/L	0,11	0,50	0,28	0,47	0,46	0,47	0,50	0,11	0,17	0,23	0,17	0,14
Diclofenac	µg/L	0,67	2,10	1,49	2,09	1,80	1,40	1,40	0,67	1,5	2,1	0,97	2,1
Naproxen	µg/L	0,14	0,36	0,21	0,27	0,18	0,36	0,17	0,14	0,16	0,23	0,16	0,27
Phenazon	µg/L	0,08	1,40	0,54	0,77	0,08	0,50	0,37	0,32	0,78	1,4	0,58	0,26
Carbamazepin	µg/L	1,00	1,80	1,51	1,79	1,00	1,80	1,50	1,3	1,5	1,8	1,6	1,6
Metoprolol	µg/L	1,70	4,60	2,46	2,69	1,80	1,90	2,40	2,7	2,2	2,4	1,7	4,6
Atenolol	µg/L	<0,050	0,08	0,05	0,05	<0,050	<0,050	<0,050	0,082	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Bisoprolol	µg/L	0,23	0,62	0,33	0,39	0,29	0,32	0,26	0,23	0,25	0,39	0,24	0,62
Sotalol	µg/L	0,07	0,19	0,11	0,17	0,09	0,07	0,14	0,19	0,13	0,066	0,065	0,17
Clarithromycin	µg/L	<0,050	0,26	0,13	0,24	0,11	0,24	0,19	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,26
Sulfamethoxazol	µg/L	0,06	0,86	0,47	0,82	0,26	0,51	0,50	0,48	0,84	0,86	0,28	0,058
Oxazepam	µg/L	0,08	0,39	0,18	0,25	0,09	0,15	0,25	0,08	0,14	0,13	0,18	0,39
Amidotrizoesäure	µg/L	7,1	23,0	12,9	14,0	10,0	23,0	7,1	14,0	14,0	12,0	8,7	14,0
lomeprol	µg/L	<0,050	0,26	0,11	0,23	0,26	0,09	<0,050	0,24	0,05	<0,050	<0,050	<0,050
lopamidol	µg/L	<0,050	0,14	0,07	0,08	<0,050	0,08	<0,050	0,14	0,07	<0,050	<0,050	<0,050
lopromid	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Terbutryn	µg/L	0,07	0,15	0,12	0,15	0,07	0,15	0,10	0,13	0,14	0,15	0,12	0,088
Isoproturon	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Diuron	µg/L	<0,050	0,12	0,08	0,09	0,06	0,12	0,10	0,071	0,09	0,069	0,058	<0,050
Benzotriazol	µg/L	4,80	7,10	6,26	6,99	4,80	7,00	5,10	6,3	7,1	6,7	6,7	6,4
17alpha-Ethinylestradiol	µg/L	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Estradiol (17beta-)	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Estron	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0

Tabelle A4-10: Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Ablauf der Ozonung – HRT = 15 Minuten und 5 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	01.06.2014	06.06.2014	09.06.2014	12.06.2012	13.06.2014	14.06.2014	15.06.2014	17.06.2014
Bezafibrat	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Diclofenac	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Naproxen	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Phenazon	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Carbamazepin	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Metoprolol	µg/L	<0,050	0,13	0,06	0,05	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,13
Atenolol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Bisoprolol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Sotalol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Clarithromycin	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Sulfamethoxazol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Oxazepam	µg/L	<0,050	0,06	0,05	0,05	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,055
Amidotrizoesäure	µg/L	6,3	19,0	10,4	11,9	8,6	19,0	6,3	12,0	10,0	10,0	7,6	10,0
lomeprol	µg/L	<0,050	0,17	0,07	0,09	0,17	<0,050	<0,050	0,09	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
lopamidol	µg/L	<0,050	0,07	0,05	0,05	<0,050	<0,050	<0,050	0,07	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
lopromid	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Terbutryn	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Isoproturon	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Diuron	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Benzotriazol	µg/L	0,43	1,70	0,98	1,20	0,6	0,88	0,43	0,76	1,2	1,2	1,1	1,7
17alpha-Ethinylestradiol	µg/L	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<2,0	<1,0	<1,0	<1,0
Estradiol (17beta-)	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<10	<5,0	<5,0	<5,0
Estron	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<10	<5,0	<5,0	<5,0

Tabelle A4-11: Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonung – HRT = 15 Minuten und 7,5 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	23.06.2014	24.06.2014	25.06.2014	26.06.2014	01.07.2014	02.07.2014	04.07.2014	05.07.2014
Bezafibrat	µg/L	0,13	0,34	0,26	0,34	0,14	0,29	0,13	0,26	0,26	0,28	0,34	0,34
Diclofenac	µg/L	1,30	3,80	2,43	2,80	3,8	1,9	1,3	2,2	2,4	2,3	2,8	2,7
Naproxen	µg/L	0,17	0,64	0,30	0,40	0,27	0,64	0,17	0,18	0,22	0,17	0,32	0,4
Phenazon	µg/L	0,25	0,64	0,41	0,54	0,27	0,43	0,25	0,54	0,35	0,64	0,35	0,46
Carbamazepin	µg/L	0,98	2,40	1,45	1,79	1,8	1,6	2,4	1,1	0,98	1,1	1,3	1,3
Metoprolol	µg/L	2,00	3,40	2,75	3,39	2,6	3,4	3,4	2,5	2	3,1	2,1	2,9
Atenolol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Bisoprolol	µg/L	0,36	0,95	0,64	0,86	0,6	0,67	0,52	0,76	0,36	0,43	0,86	0,95
Sotalol	µg/L	0,11	0,42	0,30	0,39	0,23	0,42	0,11	0,22	0,29	0,33	0,39	0,39
Clarithromycin	µg/L	0,15	0,31	0,20	0,25	0,19	0,31	0,15	0,22	0,25	0,18	0,15	0,16
Sulfamethoxazol	µg/L	<0,050	0,71	0,41	0,62	0,061	<0,050	<0,050	0,61	0,55	0,62	0,62	0,71
Oxazepam	µg/L	0,19	0,33	0,28	0,32	0,19	0,3	0,33	0,26	0,23	0,27	0,31	0,32
Amidotrizoesäure	µg/L	11,0	32,0	18,9	24,9	11,0	17,0	14,0	17,0	13,0	22,0	32,0	25,0
lomeprol	µg/L	<0,050	0,50	0,15	0,22	<0,050	<0,050	0,22	0,1	<0,050	0,5	0,21	<0,050
lopamidol	µg/L	<0,050	1,50	0,65	1,18	0,25	0,86	0,39	0,15	<0,050	0,82	1,5	1,2
lopromid	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Terbutryn	µg/L	0,06	0,58	0,30	0,57	0,061	0,084	0,092	0,31	0,29	0,39	0,58	0,58
Isoproturon	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Diuron	µg/L	<0,050	0,86	0,17	0,10	0,054	0,067	0,061	0,075	0,1	<0,050	0,086	0,86
Benzotriazol	µg/L	4,80	6,90	6,33	6,90	6,9	6,1	4,8	6,3	6,1	6,8	6,7	6,9
17alpha-Ethinylestradiol	µg/L	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Estradiol (17beta-)	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Estron	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0

Tabelle A4-12: Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Ablauf der Ozonung – HRT = 15 Minuten und 7,5 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	23.06.2014	24.06.2014	25.06.2014	26.06.2014	01.07.2014	02.07.2014	04.07.2014	05.07.2014
Bezafibrat	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Diclofenac	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Naproxen	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Phenazon	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Carbamazepin	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Metoprolol	µg/L	<0,050	0,08	0,05	0,05	<0,050	0,076	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Atenolol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Bisoprolol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Sotalol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Clarithromycin	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Sulfamethoxazol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Oxazepam	µg/L	<0,050	0,07	0,05	0,05	0,067	0,052	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Amidotrizoesäure	µg/L	6,20	14,00	10,19	11,95	6,2	12	8,8	10	8,5	11	14	11
lomeprol	µg/L	<0,050	0,15	0,06	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	0,06	<0,050	0,15	<0,050	<0,050
lopamidol	µg/L	<0,050	0,52	0,21	0,33	<0,050	0,25	0,11	0,07	<0,050	0,26	0,52	0,33
lopromid	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Terbutryn	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Isoproturon	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Diuron	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Benzotriazol	µg/L	0,55	1,00	0,77	0,93	0,76	0,88	0,55	0,63	0,65	0,73	1	0,93
17alpha-Ethinylestradiol	µg/L	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Estradiol (17beta-)	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Estron	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0

Tabelle A4-13: Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Zulauf der Ozonung – HRT = 20 Minuten und 7,5 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	10.07.2014	19.07.2014	21.07.2014	22.07.2014	24.07.2014	25.07.2014	27.07.2014
Bezafibrat	µg/L	0,27	0,43	0,35	0,38	0,27	0,43	0,34	0,31	0,37	0,37	0,33
Diclofenac	µg/L	1,40	2,90	1,97	2,81	1,5	2,9	1,4	1,4	2	1,80	2,80
Naproxen	µg/L	0,13	0,23	0,16	0,19	0,13	0,23	0,15	0,15	0,15	0,18	0,16
Phenazon	µg/L	0,18	0,72	0,38	0,63	0,2	0,36	0,18	0,23	0,32	0,62	0,72
Carbamazepin	µg/L	0,78	1,00	0,91	1,00	0,8	1	0,78	0,86	0,97	1,00	0,94
Metoprolol	µg/L	1,80	3,90	2,73	3,45	2,3	3,4	2,4	2,3	3	1,80	3,90
Atenolol	µg/L	0,05	0,09	0,07	0,08	0,068	0,079	0,054	0,061	0,065	0,06	0,09
Bisoprolol	µg/L	0,25	0,31	0,28	0,31	0,26	0,27	0,27	0,31	0,31	0,27	0,25
Sotalol	µg/L	0,13	0,33	0,23	0,31	0,13	0,31	0,18	0,19	0,24	0,26	0,33
Clarithromycin	µg/L	0,12	0,22	0,16	0,18	0,17	0,17	0,14	0,13	0,12	0,16	0,22
Sulfamethoxazol	µg/L	0,28	0,64	0,45	0,55	0,35	0,64	0,28	0,39	0,41	0,54	0,52
Oxazepam	µg/L	0,17	0,36	0,24	0,29	0,17	0,26	0,18	0,19	0,25	0,28	0,36
Amidotrizoesäure	µg/L	12,0	31,0	21,4	28,3	18,0	31,0	12,0	16,0	28,0	28,0	17,0
lomeprol	µg/L	<0,050	0,33	0,11	0,19	0,08	<0,050	<0,050	<0,050	0,33	0,17	<0,050
lopamidol	µg/L	<0,050	0,84	0,31	0,70	<0,050	0,37	0,12	0,06	<0,050	0,84	0,68
lopromid	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,29	<0,050	<0,050	<0,050
Terbutryn	µg/L	0,14	0,24	0,19	0,21	0,17	0,21	0,14	0,17	0,2	0,24	0,21
Isoproturon	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Diuron	µg/L	<0,050	0,09	0,07	0,09	0,086	0,075	0,06	0,051	0,073	0,09	<0,050
Benzotriazol	µg/L	4,40	7,50	5,91	7,14	4,4	7,5	4,4	4,8	6,4	6,80	7,10
17alpha-Ethinylestradiol	µg/L	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Estradiol (17beta-)	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Estron	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0

Tabelle A4-14: Analysenergebnisse Mikroschadstoffe im Ablauf der Ozonung – HRT = 20 Minuten und 7,5 mg O₃/L

Parameter	Einheit	Min	Max	Mittel	85%-Perz.	10.07.2014	19.07.2014	21.07.2014	22.07.2014	24.07.2014	25.07.2014	27.07.2014
Bezafibrat	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Diclofenac	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Naproxen	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Phenazon	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Carbamazepin	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Metoprolol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Atenolol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Bisoprolol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Sotalol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Clarithromycin	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Sulfamethoxazol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Oxazepam	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Amidotrizoesäure	µg/L	7,5	20,0	14,2	20,0	11,0	20,0	7,5	11,0	17,0	20,0	13,0
lomeprol	µg/L	<0,050	0,11	0,06	0,08	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,11	0,08	<0,050
lopamidol	µg/L	<0,050	0,27	0,11	0,23	<0,050	0,1	<0,050	<0,050	<0,050	0,23	0,27
lopromid	µg/L	<0,050	0,10	0,06	0,06	<0,050	<0,050	<0,050	0,1	<0,050	<0,050	<0,050
Terbutryn	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Isoproturon	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Diuron	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Benzotriazol	µg/L	0,18	1,10	0,50	0,68	0,18	1,1	0,33	0,32	0,47	0,46	0,63
17alpha-Ethinylestradiol	µg/L	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<2,0	<1,0	<1,0	<2,0	<1,0	<1,0
Estradiol (17beta-)	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<10	<5,0	<5,0	<10	<5,0	<5,0
Estron	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<10	<5,0	<5,0	<10	<5,0	<5,0

Anhang 5

Detailübersicht – Intensiv-Monitorings – 24 h Intensiv-Beprobung

Tabelle A5-1: Analyseenergebnisse des Intensiv-Monitorings – 24 h Intensiv-Beprobung (2h-Mischproben)

Parameter/Bezeichnung	Einheit	1-2 Uhr	3-4 Uhr	5-6 Uhr	7-8 Uhr	9-10 Uhr	11-12 Uhr	13-14 Uhr	15-16 Uhr	17-18 Uhr	19-20 Uhr	21-22 Uhr	23-24 Uhr
Bezafibrat	µg/L	0,35	0,35	0,33	0,32	0,33	0,31	0,33	0,31	0,28	0,3	0,34	0,34
Diclofenac	µg/L	4	4,1	4,3	3,6	4,1	5,1	3,2	4,2	3,3	5,2	4,2	4,2
Naproxen	µg/L	0,12	0,14	0,11	0,14	0,13	0,11	0,13	0,12	0,1	0,12	0,16	0,15
Phenazon	µg/L	1	0,86	0,92	0,68	0,62	0,71	0,9	0,83	0,79	0,83	0,86	0,8
Carbamazepin	µg/L	1,5	1,3	1,4	1,3	1,2	1,4	1,5	1,3	1,3	1,4	1,5	1,4
Metoprolol	µg/L	4,7	6,2	4,6	4,6	5,2	5,1	6,1	7,2	4	6,2	7,4	6,6
Atenolol	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Bisoprolol	µg/L	0,69	0,66	0,66	0,58	0,55	0,66	0,64	0,59	0,56	0,57	0,63	0,62
Sotalol	µg/L	0,21	0,22	0,2	0,19	0,24	0,19	0,19	0,22	0,17	0,2	0,17	0,18
Clarithromycin	µg/L	0,27	0,26	0,25	0,28	0,33	0,28	0,27	0,25	0,25	0,26	0,3	0,24
Sulfamethoxazol	µg/L	1,2	0,97	0,88	0,83	0,94	0,95	1,1	1,1	1,1	1,2	0,99	1
Oxazepam	µg/L	0,33	0,32	0,3	0,34	0,34	0,33	0,35	0,35	0,37	0,37	0,33	0,35
Amidotrizoesäure	µg/L	28	29	32	32	29	32	29	31	36	35	33	35
lomeprol	µg/L	<0,050	0,09	<0,050	0,06	0,12	<0,050	<0,050	<0,050	0,09	0,06	0,06	0,06
lopamidol	µg/L	0,4	0,37	0,35	0,44	0,42	0,34	0,38	0,36	0,48	0,31	0,3	0,31
Iopromid	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Terbutryn	µg/L	0,11	0,13	0,1	0,15	0,14	0,17	0,18	0,18	0,19	0,17	0,18	0,18
Benzotriazol	µg/L	5,5	6,4	6,1	6,8	6,9	7	7,1	7,2	7,2	7	7	6,8
17alpha-Ethinylestradiol	µg/L	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Estradiol (17beta-)	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Estron	µg/L	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
Isoproturon	µg/L	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050
Diuron	µg/L	0,11	0,14	0,091	0,14	0,12	0,14	0,12	0,096	0,11	0,12	0,12	0,094

Anhang 6

Klärtechnische Bemessung Variante 3 - Ozonung

Anhang 7

Investitionskosten Variante 3 - Ozonanlage

Anhang 8

Lageplan für die Variante 3 - Ozonung