

# Enhanced water treatment by combined ozonation and managed aquifer recharge

## Abstract

In recent years there is growing concern on the occurrence of trace organic compounds (TrOCs), such as pharmaceuticals and personal care products, in the aquatic environment and in drinking water. Natural processes in managed aquifer recharge (MAR) systems are highly effective for the removal of many contaminants, but some residues of TrOCs are still detectable in recharged waters. Chemical oxidation by ozone represents an effective barrier for the removal of many environmentally relevant TrOCs. However, products from ozonation are mostly unknown and adverse effects on aquatic organisms and human health can never be ruled out completely.

This study was based on the hypothesis that the combination of ozonation and MAR provides a sustainable and cost-effective hybrid for the removal of wastewater derived contaminants. Laboratory- and pilot-scale experiments were conducted to evaluate, predict and optimize the removal of TrOCs, to assess the removal of bulk organic carbon in a combined ozone/MAR system and to analyze the potential of MAR for the removal of by-products and transformation products from ozonation. Furthermore, the persistence of transformation products from ozonation was assessed based on a review of published product studies and an evaluation of the biodegradability of transformation products with the biodegradability probability program (BIOWIN) and the University of Minnesota Pathway Prediction System (UM-PPS).

The results showed that combination of ozonation and MAR represents an effective multi-barrier system for TrOCs. In pilot experiments at Lake Tegel, 10 of the 13 detected TrOCs were efficiently removed below the limit of quantification. However, the occurrence of the antiepileptic drug primidone, the corrosion inhibitor benzotriazole and the metabolite AMDOPH in treated waters demonstrates that some TrOCs can even persist in combined ozonation and MAR systems. These compounds are neither efficiently oxidized by ozone nor biodegradable in MAR and their removal of 50-85 % during ozonation can be attributed to oxidation by OH-radicals.

Experiments with hydrogen peroxide addition to improve radical formation during ozonation revealed a maximum increase of radical exposure with stable ozone dose by 30-40 % at optimized molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ -ratio of 0.5. Nevertheless, calculation from second order rate kinetics show only a limited effect on compound removal and additional measures, such as an increase of the ozone dosage, would still be needed to further enhance the transformation of TrOCs. However, besides the increase of OH-radical exposure, a reduction of bromate formation by 15-20 % was observed, which makes the addition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  a viable option to optimize ozonation for contaminant removal in bromide containing waters.

The determination of OH-radical and ozone exposure from second order rate kinetics with two internal tracer substances was evaluated to facilitate prediction of TrOCs removal during ozonation of wastewater treatment plant (WWTP) effluents. The method was successfully tested and validated for the modeling of ozone resistant TrOCs in laboratory- and pilot-scale experiments. The calculation of ozone exposure, however, was not feasible with this approach. Thus, alternative models need to be developed for an accurate prediction of compound removal by direct ozone reactions.

In addition to efficient TrOCs removal, results from pilot and sand column experiments show an enhanced degradation of dissolved organic carbon (DOC) in MAR systems after ozonation. DOC removal from WWTP effluent and surface water increased from 22 % without pre-treatment to more

than 40 %. Also the ozonation of a short bank filtrate significantly increased biodegradability of organic matter in the water.

Additional column experiments were conducted to evaluate the fate of carbamazepine (CBZ) and its major products in combined ozone/MAR systems. In contrast to CBZ, which is highly persistent in aerobic MAR systems, its major oxidation products were well biodegradable in sand column experiments. Only one of the four major products was detected in significant amounts in column effluents. Assessment with BIOWIN confirmed that efficient removal can be expected for products from cleavage of olefin groups and aromatic rings. In contrast, ozonation is not beneficial for mineralization of amines. According to UM-PPS, aerobic degradation of hydroxylamines and N-oxides, the major products from ozonation of secondary and tertiary amines, occurs via reformation of the corresponding amine.

The most relevant ozonation by-products are the nitrosamines including NDMA and bromate. Nitrosamines were not investigated in this study, but results from other researchers show that, if formed, they can be efficiently removed in MAR systems. For bromate, no significant removal was observed for aerobic infiltration. Thus, oxidation in ozone/MAR hybrids with the purpose of potable use needs to be optimized to meet the limit of the drinking water directive of 10 µg/L for bromate. However, in pilot ozonation at Lake Tegel with specific ozone consumption of  $0.81 \pm 0.07$  mg O<sub>3</sub>/mg DOC<sub>0</sub> this limit was not exceeded.

In conclusion, the combination of ozone based oxidation and MAR is an efficient and cost-effective hybrid for the removal of bulk organic carbon and many relevant TrOCs. It represents a viable option to optimize TrOCs removal in existing MAR systems and to replace more energy intensive engineered processes in potable water reuse schemes.

## Zusammenfassung

Die Verbreitung von anthropogenen Spurenstoffen, wie z. B. Arzneimittelwirkstoffen, in der aquatischen Umwelt stellt zukünftig eine Herausforderung für Wasserver- und Entsorger dar. Natürliche Prozesse der Uferfiltration und der Grundwasseranreicherung halten viele Wasserinhaltsstoffe effektiv zurück, aber eine vollständige Entfernung anthropogener Spurenstoffe ist mit diesen Verfahren nicht möglich. Die chemische Oxidation mit Ozon ist ein technisches Verfahren, das effektiv zur Entfernung vieler Spurenstoffe eingesetzt werden kann. Allerdings entstehen bei der Ozonung Neben- und Transformationsprodukte, die möglicherweise schädigend für aquatische Organismen oder die menschliche Gesundheit sein können.

Die vorliegende Arbeit untersucht die Kombination von Ozonung mit Bodenpassage basierend auf der Hypothese, dass diese Kombination eine nachhaltige und kostengünstige Option zur Entfernung abwasserrelevanter Verunreinigungen darstellt. In Labor- und Pilotversuchen wurde die Entfernung von Spurenstoffen untersucht, modelliert und deren Oxidation optimiert und der Einfluss der Ozonung auf die biologische Entfernung organischer Summenparameter untersucht. Ein weiterer Schwerpunkt der Experimente war die Entfernung von Ozonungsprodukten in der Bodenpassage. Die biologische Abbaubarkeit von Transformationsprodukten wurde zudem basierend auf einer Literaturrecherche zu Produktstudien und Evaluierungen mit verschiedenen Programmen, die biologische Abbaubarkeit (BIOWIN) beziehungsweise Abbaupfade (UM-PPS) vorhersagen, abgeschätzt.

Die Kombination von Ozonung und Bodenpassage erwies sich als effektives Multibarrierensystem für viele organische Spurenstoffe. In Pilotversuchen konnten 10 der 13 im Tegeler See nachgewiesenen Substanzen bis unter die Nachweisgrenze eliminiert werden. Die anderen drei Substanzen (das Antiepileptikum Primidon, der Korrosionsinhibitor Benzotriazol und der Metabolit AMDOPH) wurden

weder effektiv durch Ozon oxidiert noch in der Bodenpassage abgebaut. Ihre Entfernung von 50-85 % ist vor allem auf die Oxidation durch OH-Radikale während der Ozonung zurückzuführen.

Um die OH-Radikalbildung bei der Ozonung von Kläranlagenablauf zu optimieren, wurde in Batchexperimenten eine Dosierung von Wasserstoffperoxid untersucht. Bei konstanter Ozondosis und optimalem  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ -Verhältnis von 0.5 steigt die Radikalexposition um maximal 30-40 %. Kinetische Berechnungen haben gezeigt, dass dieser Anstieg für eine effektive Entfernung ozonresistenter Spurenstoffe nicht ausreicht. Für eine weitere Optimierung der Entfernungsraten sind andere Lösungen, wie z. B. eine höhere Ozondosis, notwendig. Neben der erhöhten Radikalexposition konnte auch eine Reduzierung der Bromatbildung um 15-20 % beobachtet werden. Das macht die Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu einer interessanten Option zur Optimierung der Ozonung bromidhaltiger Ausgangswässer.

Die Entfernung von Spurenstoffen bei der Ozonung kann über die Reaktionskonstanten 2. Ordnung mit Ozon und OH-Radikalen und die jeweiligen Expositionen der Oxidationsmittel beschrieben werden. Die Bestimmung der Ozon- und OHRadikalexposition im Kläranlagenablauf mit zwei internen Tracersubstanzen wurde in Labor- und Pilotversuchen untersucht. Die Entfernung ozonresistenter Spurenstoffe mit OH-Radikalen konnte mit diesem Ansatz erfolgreich modelliert werden. Eine Bestimmung der Ozonexposition war hingegen nicht möglich, was vermutlich auf eine Limitierung durch den Stofftransport zurückzuführen ist.

Neben der effektiven Spurenstoffentfernung konnte in den Labor- und Pilotversuchen auch eine verbesserte Entfernung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) festgestellt werden. Durch die Ozonung stieg die DOC-Entfernung aus geklärtem Abwasser sowie Oberflächenwasser von ca. 20 % auf über 40 %. Auch die Ozonung eines Uferfiltrats erhöhte den Abbau in einer folgenden Säule deutlich. In weiteren Säulenversuchen wurde die Entfernung von Carbamazepin (CBZ) und dessen Hauptozonungsprodukten in der Bodenpassage untersucht. Im Gegensatz zum sehr persistenten CBZ wurden die Produkte überwiegend gut abgebaut. Nur eines der vier Produkte aus der direkten Reaktion von Ozon mit CBZ war in den Säulen persistent. Die Evaluierung der biologischen Abbaubarkeit von Transformationsprodukten mittels BLOWIN hat bestätigt, dass die Spaltung von Doppelbindungen und aromatischen Ringen durch Ozon generell einen positiven Effekt auf die Entfernung der Produkte in einer nachgeschalteten biologischen Stufe hat. Im Gegensatz dazu wird die Mineralisation von Aminen durch die Transformation mit Ozon nicht verbessert. Die Hauptprodukte aus der Reaktion sind Hydroxylamine und N-Oxide, deren aerober Abbau laut UMP-PPS wieder zurück zum Amin verläuft.

Die wichtigsten Nebenprodukte der Ozonung sind Nitrosamine, insbesondere NDMA, und Bromat. Nitrosamine wurden in dieser Arbeit nicht gemessen, allerdings zeigen andere Studien, dass sie, wenn sie gebildet werden, in der Bodenpassage effektiv entfernt werden können. Für Bromat wurde keine signifikante Entfernung in der Bodenpassage festgestellt. Daher muss die Oxidation auch bei einer Kombination mit Grundwasseranreicherung so optimiert werden, dass der Trinkwassergrenzwert von  $10 \mu\text{g/L}$  eingehalten wird. In den Pilotversuchen am Tegeler See mit einer spezifischen Ozonzehrung von  $0.81 \pm 0.07 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}_0$  wurde dieser nicht überschritten.

Insgesamt konnte mit dieser Arbeit bestätigt werden, dass die Kombination von Ozonung und Grundwasseranreicherung ein effektives Verfahren zur Entfernung anthropogener Spurenstoffe und organischer Summenparameter darstellt. Sie eignet sich insbesondere für die Optimierung bestehender Wasseraufbereitungsanlagen mit Grundwasseranreicherung zur Entfernung von Spurenstoffen und als Alternative zu energieintensiven Membranverfahren im Rahmen einer Aufbereitung von Abwasser zur Wiederverwendung als Trinkwasser.