

MINISTERIUM
FÜR EIN
LEBENSWEERTES
ÖSTERREICH

bmlfuw.gv.at

**KOMOZAK
ENDBERICHT
WEITERGEHENDE
REINIGUNG
KOMMUNALER ABWÄSSER
MIT OZON SOWIE
AKTIVKOHLE FÜR DIE
ENTFERNUNG
ORGANISCHER
SPURENSTOFFE**



IMPRESSUM



Medieninhaber und Herausgeber:
BUNDESMINISTERIUM
FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT,
UMWELT UND WASSERWIRTSCHAFT
Stubenring 1, 1010 Wien

AutorInnen:

Technische Universität Wien
Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft
1040 Wien Karlsplatz 13/226-1
Norbert Kreuzinger
Julia Haslinger
Lukas Kornfeind
Heidemarie Schaar
Ernis Saracevic
Andreas Winkelbauer

VA TECH WABAG GmbH,
1200 Wien, Dresdner Strasse 87-91
Florian Hell
Christian Walder

Donau Carbon GmbH
Werk Pischelsdorf, 3435 Zwentendorf
Marco Müller
Armin Wagner

Xylem Services GmbH
Boschstr. 4 – 14, 32051 Herford, Deutschland
Arne Wieland

Alle Rechte vorbehalten.

Wien, November 2015



Gedruckt nach der Richtlinie "Druckerzeugnisse" des Österreichischen Umweltzeichens

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS.....	I
ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	III
TABELLENVERZEICHNIS.....	VI
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	VII
PROJEKTPARTNER.....	VIII
1 EINLEITUNG.....	1
1.1 PROBLEMSTELLUNG UND STAND DER WISSENSCHAFT.....	1
1.1.1 OZONUNG ZUR WEITERGEHENDEN ABWASSERREINIGUNG.....	2
1.1.2 EINSATZ VON AKTIVKOHLE ZUR WEITERGEHENDEN ABWASSERREINIGUNG.....	4
1.1.3 SYNOPSE.....	5
1.2 PROJEKTZIELE UND FRAGESTELLUNGEN.....	6
1.2.1 ALLGEMEIN FORMULIERTE PROJEKTZIELE.....	7
1.2.2 SPEZIFISCHE ZIELE UND FRAGESTELLUNGEN BEREICH OZONUNG.....	7
1.2.3 SPEZIFISCHE ZIELE UND FRAGESTELLUNGEN BEREICH AKTIVKOHLEFILTRATION.....	8
1.3 AUFBAU DES ENDBERICHTES.....	9
2 TECHNISCHE ANLAGE.....	10
2.1 HAUPTKLÄRANLAGE WIEN.....	10
2.2 BESCHREIBUNG DER KOMOZAK-ANLAGENTEILE.....	12
2.2.1 ANLAGENTEIL - OZONUNG.....	13
2.2.2 ANLAGENTEIL - OZON-NACHBEHANDLUNG.....	17
2.2.3 ANLAGENTEIL - AKTIVKOHLE-DRUCKFILTER (STAND-ALONE).....	19
2.2.4 ANLAGENTEIL - MESSCONTAINER.....	19
2.3 MESSTECHNIK.....	20
2.3.1 MESSSTELLEN UND SONDEN.....	20
2.3.2 DIE MESSTECHNIKPLATTFORM I ^{TUW} MON.....	21
3 VERSUCHSBETRIEB.....	26
3.1 OZONUNG.....	26
3.2 NACHBEHANDLUNG.....	27
3.2.1 OZON-NACHKLINGBEHÄLTER.....	27
3.2.2 AKTIVKOHLE-DRUCKFILTER (NACHGESCHALTET).....	27
3.2.3 ANTHRAZITFILTER.....	28
3.3 AKTIVKOHLE-DRUCKFILTER (STAND-ALONE).....	29
4 STEUERUNG UND REGELUNG.....	33
4.1 OZONUNG.....	33
4.1.1 ERMITTLUNG DER OZONDOSIERUNG.....	33
4.1.2 TECHNISCHE IMPLEMENTIERUNG DER OZONREGELUNG.....	34
4.2 AKTIVKOHLE-DRUCKFILTER (STAND-ALONE).....	37
5 ELIMINATIONSPOTENTIALIA.....	39
5.1 PROBENAHRME.....	39
5.2 ANALYTIK.....	42
5.2.1 STANDARDPARAMETER.....	42
5.2.2 3D-FLUORESZENZSPEKTROSKOPIE.....	42
5.2.3 SPURENSTOFFE.....	43
5.2.4 BROMAT.....	45

5.2.5	ZELLZAHL VON COLIFORMEN BAKTERIEN UND E. COLI.....	46
5.3	DOC-ENTFERNUNG	46
5.3.1	OZONUNG	46
5.3.2	AKTIVKOHLE-DRUCKFILTER (DER OZONUNG NACHGESCHALTET)	47
5.3.3	ANTHRAZITFILTER.....	48
5.3.4	AKTIVKOHLE-DRUCKFILTER (STAND-ALONE).....	48
5.4	ENTFERNUNG ORGANISCHER SPURENSTOFFE	50
5.4.1	OZONUNG	50
5.4.2	OZON-NACHKLINGBEHÄLTER	56
5.4.3	AKTIVKOHLE-DRUCKFILTER (DER OZONUNG NACHGESCHALTET)	58
5.4.4	ANTHRAZITFILTER.....	61
5.4.5	AKTIVKOHLE-DRUCKFILTER (STAND-ALONE).....	62
5.5	BROMATBILDUNG	65
5.6	COLIFORME BAKTERIEN.....	67
6	STEUERPARAMETER	69
6.1	UV-SPEKTROSKOPIE.....	69
6.1.1	SAK ₂₅₄ -EINSATZ IN DER OZONUNG.....	69
6.1.2	SAK ₂₅₄ -EINSATZ BEIM AKTIVKOHLE-DRUCKFILTER (NACHGESCHALTET)	71
6.1.3	SAK ₂₅₄ -EINSATZ BEIM ANTHRAZITFILTER	71
6.1.4	SAK ₂₅₄ -EINSATZ BEIM AKTIVKOHLE-DRUCKFILTER (STAND-ALONE)	72
6.2	UV/VIS-SPEKTROSKOPIE	73
6.3	3D-FLUORESZENZSPEKTROSKOPIE (EEM).....	74
6.4	DISKUSSION UND VERGLEICH OPTISCHER MESSMETHODEN ALS STEUERPARAMETER.....	76
7	GRUNDLAGEN FÜR PLANERISCHE UND BETRIEBLICHE UMSETZUNG.....	79
7.1	OZONUNG.....	79
7.2	AKTIVKOHLE	80
8	ANLAGENBETRIEB UND SICHERHEITSTECHNIK	82
8.1	BAU UND AUSTRÜSTUNG.....	82
8.2	BETRIEB.....	83
9	KOSTENABSCHÄTZUNG	85
9.1	OZONUNG.....	85
9.2	AKTIVKOHLE	87
10	ZUSAMMENFASSUNG	91
11	DISSEMINATION	95
11.1	KONFERENZEN UND VORTRÄGE	95
11.2	BACHELORARBEITEN	95
11.3	DIPLOM-/MASTERARBEITEN	95
11.4	SONSTIGES	95
12	LITERATURVERZEICHNIS	96

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1:	Entfernung ausgewählter Spurenstoffe auf einer Schwachlastanlage mit und ohne weitergehende Reinigung mit Ozon	3
Abbildung 2:	Entfernung ausgewählter Substanzen bei PAK-Dosierung in die Biologie.....	5
Abbildung 3:	Übersicht über das Hybrid®-Verfahren	11
Abbildung 4:	Übersicht über die Verfahrenskette der KomOzAk-Versuchsanlage	12
Abbildung 5:	Rendering der KomOzAk-Versuchsanlage	13
Abbildung 6:	Konfiguration der Ozon-Reaktoren im parallelen Betrieb	14
Abbildung 7:	Konfiguration der Ozon-Reaktoren im seriellen Betrieb.....	14
Abbildung 8:	Ozonreaktor 1 (links) und assoziierte Verrohrung sowie Ozoneintragssystem (rechts).....	15
Abbildung 9:	links: Sauerstoffanlage, bestehend aus Sauerstoff-Behälter (im Hintergrund) und Sauerstoff-Verdampfer (im Vordergrund); rechts: Restozonvernichter	16
Abbildung 10:	Rohrleitungsführung im Verrohrungscontainer mit den 4 Strängen, welche zu den Ozon-Reaktoren führen	17
Abbildung 11:	Ansicht einer Injektorstrecke, in welcher das gasförmige Ozon in die Wasserphase mittels Injektoren eingetragen wird	17
Abbildung 12:	Ozon-Nachklingbehälter, Anthrazitfilter und Aktivkohle-Druckfilter (nachgeschaltet), von links nach rechts	18
Abbildung 13:	Aktivkohle-Druckfilter im Stand-Alone-Betrieb.....	19
Abbildung 14:	Messwanne im Messcontainer mit installierten Online-Sonden (Messstelle „IN“)	20
Abbildung 15:	Darstellung des Hauptfensters von i ^{TUW} mon im Messmodus „General“	22
Abbildung 16:	Messdatendarstellung im „Signal Graph“	23
Abbildung 17:	Visualisierung des Anlagenzustandes auf interner Webseite	24
Abbildung 18:	Visualisierung des Anlagenzustandes für die Betriebsüberwachung über Fernzugriff	24
Abbildung 19:	Benutzeroberfläche vom Datensichtungs- und Exporttool.....	25
Abbildung 20:	Anstieg des Behälterdrucks (GAK) nach Rückspülung	30
Abbildung 21:	Volumenstrom [m ³ /h] zum Aktivkohle-Druckfilter (Stand-Alone) in der Zeit vom 18.02.2015 bis 05.03.2015 (Q-Soll = 5 m ³ /h).....	31
Abbildung 22:	Foto links: Einbau GAK-Schmutzfänger, Foto rechts: Sieb von Wasserzähler (links) und belegter GAK-Schmutzfänger (rechts).....	32
Abbildung 23:	Volumenstrom zum Aktivkohle-Druckfilter (Stand-Alone) in der Zeit vom 22.06.2015 bis 02.07.2015	32
Abbildung 24:	Anlagenschema der Ozonregelung	34
Abbildung 25:	i ^{TUW} mon-Benutzerschnittstelle der Ozonregelung	35
Abbildung 26:	Verhalten der Ozonregelung bei sprunghafter Erhöhung von Z _{spez} ; rechts: Abweichung in [%].....	36
Abbildung 27:	Führungsverhalten der Ozonregelung	37
Abbildung 28:	Vergleich durchgesetztes Volumen aus Wasserstand (Wasserzähler) und Schwebekörper-Durchflussmessung	38
Abbildung 29:	Fließschema der Versuchsanlage mit Probenahmestellen	39
Abbildung 30:	EEM von konzentriertem Spurenstoffmix analog zur mittleren Zusammensetzung im IN.....	43
Abbildung 31:	Beispiel-Chromatogramm für die Bestimmung der Spurenstoffe im ESI-Modus (positiver Ionisationsmodus)	44
Abbildung 32:	Beispiel-Chromatogramm für die Bestimmung von Bromat (20 µg/L) im negativen ESI- Modus.....	45
Abbildung 33:	E.coli (Fluoreszenzfärbung unter UV-Licht) und Coliforme (Gelbfärbung unter Tageslicht)	46

Abbildung 34:	Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) des Parameters DOC des GAK-Filters (nachgeschaltet).....	47
Abbildung 35:	Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) des Parameters DOC des Anthrazitfilters	48
Abbildung 36:	Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) des Parameters DOC des GAK-Filters (Stand-Alone).....	49
Abbildung 37:	Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) des Parameters DOC der beiden GAK-Filter (GAK = Aktivkohle-Druckfilter im Stand-Alone-Betrieb, GAK-N = der der Ozonung nachgeschaltete Aktivkohle-Druckfilter)	49
Abbildung 38:	Entfernung der analysierten Spurenstoffe in der Ozonung.....	51
Abbildung 39:	Entfernung der vier gewählten Indikatorsubstanzen in der Ozonung.....	51
Abbildung 40:	Mittlere Entfernung der Indikatoren mit moderater Ozonreaktivität in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis; * keine/zu wenig Daten.....	52
Abbildung 41:	Entfernung der vier gewählten Indikatorsubstanzen in der Ozonung (Parallelbetrieb der Ozonreaktoren).....	53
Abbildung 42:	Entfernung der vier gewählten Indikatorsubstanzen in der Ozonung (Seriellbetrieb der Ozonreaktoren).....	53
Abbildung 43:	Vergleich der Entfernung von Bezafibrat in der Ozonung beim Parallel- und Seriellbetrieb	54
Abbildung 44:	Bezafibratentfernung in den drei in Serie betriebenen Ozonreaktoren bei ca. 0,7 g O ₃ /g DOC und unterschiedlichem Ozoneintrag (Anteil der eingetragenen Gasmenge in die jeweiligen Reaktoren in Klammer).....	55
Abbildung 45:	Bezafibratentfernung in den drei in Serie betriebenen Ozonreaktoren bei ca. 0,9 g O ₃ /g DOC und unterschiedlichem Ozoneintrag (Anteil der eingetragenen Gasmenge in die jeweiligen Reaktoren in Klammer).....	55
Abbildung 46:	Entfernung der vier gewählten Indikatorsubstanzen in der Pilotanlage (Ozonung und Nachklingbehälter)	56
Abbildung 47:	Mittlere Entfernung der Indikatoren mit moderater Ozonreaktivität in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis in der Pilotanlage (Ozonung und Nachklingbehälter); * keine/zu wenig Daten	56
Abbildung 48:	Vergleich der Bezafibrat-Entfernung in der Ozonung und der Pilotanlage (Ozonung+Nachklingbehälter)	57
Abbildung 49:	Vergleich der Entfernung in O ₃ -OUT und O ₃ -OUT+N1; * keine/zu wenig Daten.....	57
Abbildung 50:	Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) der untersuchten Spurenstoffe des GAK-Filters (nachgeschaltet).....	59
Abbildung 51:	Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) ausgewählter Spurenstoffe des GAK-Filters (nachgeschaltet).....	60
Abbildung 52:	Mittlere Entfernung der untersuchten Spurenstoffe sowie des Parameters DOC des GAK-Filters (nachgeschaltet).....	60
Abbildung 53:	Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) der untersuchten Spurenstoffe des Anthrazitfilters.....	61
Abbildung 54:	Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) ausgewählter Spurenstoffe des Anthrazitfilters.....	61
Abbildung 55:	Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) der untersuchten Spurenstoffe des GAK-Filters (Stand-Alone).....	62
Abbildung 56:	Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) ausgewählter Spurenstoffe des GAK-Filters (Stand-Alone).....	63
Abbildung 57:	Mittlere Entfernung der untersuchten Spurenstoffe sowie des Parameters DOC des GAK-Filters (Stand-Alone) bei unterschiedlichen Bettvolumina	63
Abbildung 58:	Spurenstoffkonzentrationen im Rückspülwasser des GAK-Filters (Stand-Alone).....	64
Abbildung 59:	Entfernung der untersuchten Spurenstoffe des GAK-Filters (Stand-Alone) vor und nach Rückspülung	65

Abbildung 60:	Bromatkonzentrationen im Ablauf der Ozonung	66
Abbildung 61:	Vergleich der gemessenen Coliformen und E.coli der einzelnen Messstellen bei 0,7 g O ₃ /g DOC	67
Abbildung 62:	Keimreduktion im Ablauf der Ozonung bei unterschiedlichen Generatorleistungen.....	68
Abbildung 63:	Rückgang des SAK ₂₅₄ in der Ozonung in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis.....	69
Abbildung 64:	Mittelwerte des SAK-Rückgangs in der Ozonung bei 254 und 436 nm (Labormessung) in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis; * keine/zu wenig Daten	70
Abbildung 65:	Bezafibratentfernung in Abhängigkeit der SAK ₂₅₄ -Entfernung in der Ozonung	70
Abbildung 66:	Normierte Ablaufkonzentration (c/c ₀) des Parameters DOC und normierte Ablaufabsorption (A/A ₀) des Parameters SAK ₂₅₄ (Laborwerte) des GAK-Filters (nachgeschaltet) – GAK-N.....	71
Abbildung 67:	Normierte Ablaufkonzentration (c/c ₀) des Parameters DOC und normierte Ablaufabsorption (A/A ₀) des Parameters SAK ₂₅₄ (Laborwerte) des Anthrazitfilters.....	72
Abbildung 68:	Normierte Ablaufkonzentration (c/c ₀) des Parameters DOC und normierte Ablaufabsorption (A/A ₀) des Parameters SAK ₂₅₄ (Laborwerte) des GAK-Filters (Stand-Alone)	72
Abbildung 69:	Statistisch relevantes Intervall zur Darstellung der UV/Vis-Spektren für die Steuerung.....	73
Abbildung 70:	Korrelation Measured DOC (Laborwerte) zu Predicted DOC (Modell) aus den Ergebnissen der PLSR im Zulauf der Pilotanlage	74
Abbildung 71:	Korrelation Measured DOM (Laborwerte) zu Predicted DOM (Modell) im Zulauf der Versuchsanlage.....	75
Abbildung 72:	links: EEM vom Zulauf zur Versuchsanlage (IN); rechts: EEM vom Ablauf Ozonung (O ₃ -OUT).....	76
Abbildung 73:	links: EEM vom Ablauf Anthrazitfilter (AF); rechts: EEM vom Ablauf des nachgeschalteten GAK (GAK-N).....	76
Abbildung 74:	EEM vom Ablauf des Aktivkohle-Druckfilters (Stand-Alone) vor (links) bzw. nach dem Durchbruch (rechts)	76
Abbildung 75:	Labor_DOC im Vergleich mit DOC_Modell basierend auf UV-Spektraldaten.....	77
Abbildung 76:	Prognosefehler (RMSECV) über das ganze UV/Vis-Spektrum	77
Abbildung 77:	Not-Aus-Knopf (links) und Gasmaske (rechts) am Ozongenerator-Container	83
Abbildung 78:	Grundriss Versuchsanlage sowie Weg der Routine-Inspektion	84

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1:	Übersicht über die Verfahrensschritte auf der Hauptkläranlage Wien	10
Tabelle 2:	Übersicht über den Wirkungsgrad sowie die Ablaufkonzentrationen ausgewählter Parameter für den Zeitraum Jänner bis September 2015	11
Tabelle 3:	Messstellen und jeweilige Onlinemessungen	20
Tabelle 4:	Betriebsparameter (MW, Min-/Max-Werte) während der Ozonung	26
Tabelle 5:	Kenndaten GAK-N	27
Tabelle 6:	Kenndaten AF	28
Tabelle 7:	Kenndaten GAK	29
Tabelle 8:	Ereignisse beim Betrieb des GAK-Stand-Alone Filters	30
Tabelle 9:	Probenahmestellen (w = wöchentlich, M = bei Messkampagnen)	39
Tabelle 10:	Probenahmekonzept für Laboranalysen (w = wöchentlich, M = bei Messkampagnen)	40
Tabelle 11:	Art der Probenahmegefäße und Probenkonservierung	41
Tabelle 12:	Analysierte Parameter und deren Methoden	42
Tabelle 13:	Ionisationsmodus, Retentionszeit (t_R), spezifische Massenübergänge (Q1/Q3), Nachweis- (LOD) und Bestimmungsgrenzen (LOQ) sowie Signal-to-Noise-Verhältnis (S/N) der Spurenstoffbestimmung	43
Tabelle 14:	Ionisationsmodus, Retentionszeit (t_R), spezifische Massenübergänge (Q1/Q3), Nachweis- (LOD) und Bestimmungsgrenzen (LOQ) sowie Signal-to-Noise-Verhältnis (S/N) der Bromatbestimmung	45
Tabelle 15:	Indikatorsubstanzen für die Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung, modifiziert nach Jekel und Dott (2013)	50
Tabelle 16:	Indikatorsubstanzen für die Aktivkohleadsorption zur weitergehenden Abwasserreinigung, modifiziert nach Jekel und Dott (2013)	58
Tabelle 17:	Übersicht über ausgewählte Dimensionierungsparameter der KomOzAk-Versuchsanlage	79
Tabelle 18:	Investitionskostenabschätzung einer Ozonung zur weitergehenden Reinigung (15.000 EW-Ausbau)	85
Tabelle 19:	Energieverbrauch der Ozonanlage für zwei verschiedene Ozoneintragssysteme	86
Tabelle 20:	Spezifische Betriebskosten einer Ozonung für unterschiedliche Szenarien	86
Tabelle 21:	Betriebskosten- und Jahreskostenabschätzung einer Ozonung für weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer (15.000 EW)	87
Tabelle 22:	Investitionskostenabschätzung für Aktivkohle-Druckfilter für weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer (Ausbaugröße: 15.000 EW _{hyd})	88
Tabelle 23:	Betriebskostenabschätzung für Aktivkohle-Druckfilter für weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer (15.000 EW _{hyd}); Szenario 1: Durchbruch bei 4.000 BV	89
Tabelle 24:	Betriebskostenabschätzung für Aktivkohle-Druckfilter für weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer (15.000 EW); Szenario 2: Durchbruch bei 6.000 BV	89
Tabelle 25:	Betriebskostenabschätzung für Aktivkohle-Druckfilter für weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer (15.000 EW _{hyd}); Szenario 3: Durchbruch bei 10.000 BV	89
Tabelle 26:	Betriebskosten- und Jahreskostenabschätzung für Aktivkohle-Druckfilter für weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer (15.000 EW _{hyd})	90

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AFS	abfiltrierbare Stoffe
AK	Aktivkohle
BET	„BET“ steht für die Nachnamen der Entwickler des BET-Modells (Brunauer, Emmett, Teller)
BGBI.	Bundesgesetzblatt
BV	Bed Volumes, durchgesetzte Bettvolumina ($\text{m}^3_{\text{Wasser}}/\text{m}^3_{\text{Füllvolumen}}$)
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff
DOC_{eq}	DOC-Äquivalentkonzentrationen
DOM	dissolved organic matter, gleichbedeutend mit DOC
EBCT	Empty bed contact time, Leerbett-/Leerrohrkontaktzeit
EEM	Excitation-Emission-Matrix
EW	Einwohnerwert
GAK	granulierte Aktivkohle
HRT	hydraulic retention time, hydraulische Aufenthaltszeit
O_3	Ozon
PAK	Pulveraktivkohle
PE	Polyethylen
PLSR	Partial Least Square Regression
PVC	Polyvinylchlorid
RMSECV	Prognosefehler (root mean square error of cross validation)
ROV	Restozonvernichter
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie
Z_{spez}	spezifische Ozonzehrung (hier: spezifische Ozondosis)

PROJEKTPARTNER

Das Projektkonsortium umfasst eine Forschungseinrichtung (Technische Universität Wien, kurz TU Wien), vier Industriepartner und einen Anlagenbetreiber. Die Projektpartner sind in weiterer Folge alphabetisch von 1 - 5 (P1 - P5) durchnummeriert, der Projektkoordinator wird als PL (Leadpartner) bezeichnet.

Technische Universität Wien (IWAG/TU) - PL

Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft der Technischen Universität Wien



Ansprechpartner:

Norbert Kreuzinger

Tel: +43 / 1 / 58801-22622

norbkreu@iwag.tuwien.ac.at

DONAU CHEMIE AG (DC) – P1



Ansprechpartner:

Armin Wagner

Tel: +43 / 2277 / 2510-279

armin.wagner@donau-chemie.com

Messer Austria GmbH – P2



Ansprechpartner:

Angelika Grininger

Tel: +43 / 664 / 8195012

angelika.grininger@messergroup.com

VA TECH WABAG GmbH – P3



Ansprechpartner:

Josef Lahnsteiner

Tel: +43 / 1 / 25105-4418

Josef.Lahnsteiner@wabag.com

Xylem Services GmbH – P4



Ansprechpartner:

Arne Wieland

Tel: +49 / 5221 / 930-129

Arne.Wieland@xyleminc.com

ebswien hauptkläranlage Ges. m.b.H. (HKA) – P5



Ansprechpartner:

Gerald Wandl

Tel: +43 / 1 / 76099 –5836

g.wandl@ebswien.at

1 EINLEITUNG

1.1 PROBLEMSTELLUNG UND STAND DER WISSENSCHAFT

Die Abwasserreinigung hat in Österreich einen sehr hohen Standard erreicht und wesentlich zur Verringerung der Gewässerbelastungen mit Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor beigetragen. Nach der emissions- und immissionsseitigen Fokussierung auf diese klassischen Parameter kam es – beginnend mit etwa 2000 – zu einer vermehrten Betrachtung von Gewässerimmissionen spezifischer organischer Verbindungen im Konzentrationsbereich deutlich unter 1 mg/L (Spurenstoffe). Ausgehend von hormonell aktiven Substanzen erweiterte sich die Diskussion in weiterer Folge auf pharmazeutische Wirkstoffe, Industriechemikalien, Haushaltschemikalien und Pestizide. Nach den reinen Immissionsbetrachtungen, darauf aufbauenden Emissionsabschätzungen und einer Ableitung von Umweltqualitätsnormen nach toxikologischen Gesichtspunkten fanden die anfangs rein wissenschaftlichen Betrachtungen auch Einzug in europäische und nationale Gesetzgebungen (z. B. Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer; BGBl. II Nr. 96/2006).

Obwohl Kläranlagen nicht den einzigen Eintragspfad für Spurenstoffe in die aquatische Umwelt darstellen, spielen sie hinsichtlich der punktförmigen Eintragspfade für bestimmte Substanzen, wie z. B. pharmazeutische Wirkstoffe oder Hormone (natürliche und synthetische Hormone) eine wichtige Rolle. Auslegung und Betrieb von schwach belasteten Kläranlagen nach dem Stand der Technik mit Stickstoffentfernung weisen zwar im Vergleich zu hochbelasteten Anlagen für zahlreiche Spurenstoffe wesentlich höhere Eliminationsraten auf (Kreuzinger *et al.*, 2004; Clara *et al.*, 2005), es gibt jedoch pharmazeutische Wirkstoffe, wie z. B. Carbamazepin oder Diclofenac, die sich dennoch auf Grund ihrer Stoffeigenschaften (nicht adsorbierbar, nicht biologisch abbaubar) einer Entfernung auf Kläranlagen entziehen. Im Rahmen der Überarbeitung der Stoffliste für prioritäre und prioritär gefährliche Substanzen nach WRRL werden nunmehr auch Stoffe pharmazeutischen Ursprungs, wie Diclofenac, Estradiol und Ethinylestradiol diskutiert. Letztendlich führte diese Diskussion jedoch nicht zu einer Aufnahme in die Liste prioritärer Substanzen, sondern die drei genannten Spurenstoffe wurden auf eine Beobachtungsliste gesetzt, um mehr Informationen zu ihrem Vorkommen in den Wasserkörpern zu erarbeiten. Organische Spurenstoffe wie Carbamazepin oder Diclofenac können nur durch eine weitergehende Abwasserreinigung, die über den Stand der Technik hinausgeht, weiter entfernt werden. International werden Ozonung sowie die Anwendung von Aktivkohle (Pulveraktivkohle oder granuliert Aktivkohle) zu entsprechend geeigneten Verfahren gezählt.

In der Schweiz, die in der Umsetzung einer weiteren Reinigungsstufe zur Reduktion der Emissionen organischer Spurenstoffe am weitesten vorangeschritten ist, wurde die Gewässerschutzverordnung revidiert. Diese tritt am 01.01.2016 in Kraft und sieht unter bestimmten Voraussetzungen (z. B. Kläranlagen > 80.000 EW und Kläranlagen zwischen 8.000 EW und 80.000 EW mit einem Anteil von mehr als 10 % ungereinigtem Abwasser bezüglich der organischen Spurenstoffe) vor, Kläranlagen mit Verfahren zur weitergehenden Abwasserreinigung nachzurüsten. Die Überprüfung der Effizienz der weitergehenden Reinigungsschritte erfolgt auf Basis von ausgewählten Indikatorsubstanzen, die während der gesamten Abwasserreinigung (konventionelle und weitergehende Reinigungsschritte) zu 80 % entfernt werden müssen. Die erste voll adaptierte Großanlage, die mit einer Ozonungsstufe ausgerüstet ist, ist die Kläranlage Neugut in Dübendorf, die 2014 ihren Betrieb aufgenommen hat. Die erste Großanlage, die mit einer Pulveraktivkohlenstufe ausgerüstet ist, ist die Kläranlage Bachwies, die im September 2015 den Betrieb der weitergehenden Abwasserreinigung aufnahm.

Auch in Österreich wurden im Rahmen des Forschungsprojektes KomOzon (2008-2011; gefördert vom Ministerium für ein lebenswertes Österreich; PROJEKTNUMMER: A601819) durch das Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft der TU Wien im Pilotmaßstab zentrale Betriebsparameter für die Anwendung einer Ozonung für die weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer erarbeitet (Schaar *et al.*, 2011).

Neben den Erkenntnissen internationaler Studien (v. a. Deutschland und Schweiz) baut das vorliegende Forschungsprojekt auf den Ergebnissen und Erkenntnissen aus KomOzon auf und bearbeitet zentrale Fragestellungen für die praktische Umsetzung. Der Fokus wurde dabei auf spezielle technologische Teilbereiche der Ozonung und Aktivkohleanwendung gelegt, die international noch nicht untersucht wurden. Für die Bearbeitung der diesem Projekt zugrunde liegenden Problemstellungen wird für die zwei als praxistauglich erachteten Verfahren zur weitergehenden Abwasserreinigung im Folgenden der Stand der Wissenschaft dargestellt.

1.1.1 OZONUNG ZUR WEITERGEHENDEN ABWASSERREINIGUNG

Ozon wird seit Beginn des 19. Jahrhunderts zur Wasseraufbereitung eingesetzt und ist im Trinkwasserbereich Stand der Technik. Der Zweck der Ozonung beschränkte sich anfangs auf die Desinfektion, die Oxidation von Eisen und Mangan sowie die Entfärbung. Erst später wurde es zur Entfernung von Mikroverunreinigungen, wie z. B. Pestiziden, eingesetzt (Langlais *et al.*, 1991). Aufgrund der unterschiedlichen Matrix des Abwassers im Vergleich zum Trinkwasser (qualitativ und quantitativ) können die Erkenntnisse aus der Wasseraufbereitung – insbesondere Steuerungs-, Regelungs- und Dimensionierungsaspekte – jedoch nicht ohne weiteres und direkt auf die Ozonung von Kläranlagenabläufen übertragen werden.

Bei der Reaktion von Ozon wird zwischen dem direkten und dem indirekten Reaktionsmechanismus unterschieden (von Sonntag und von Gunten, 2012). Bei der direkten Reaktion erfolgt eine direkte Oxidation von chemischen Zielstrukturen über Ozon und die Reaktion verläuft sehr selektiv. Ozon reagiert dabei mit chemischen Bindungen (Substanzen), die eine hohe Elektronendichte aufweisen. Solche ozonaffinen funktionellen Gruppen sind z. B. Doppelbindungen, aktivierte Aromate und deprotonierte Amine. Die indirekte Reaktion erfolgt über parallel gebildete OH-Radikale, die im Gegensatz zu Ozonreaktionen rasch und nicht selektiv mit fast allen Wasserinhaltsstoffen reagieren (Hoigné und Bader, 1976). Damit ist der indirekte Reaktionsmechanismus für die Entfernung von ozonrefraktären Spurenstoffen relevant (von Sonntag und von Gunten, 2012), d. h. dass auch Substanzen angegriffen werden, die aufgrund der Selektivität des direkten Reaktionsmechanismus nicht mit Ozon reagieren.

Den stärksten Einfluss auf die Ozonreaktionen hat die organische Hintergrundmatrix im Kläranlagenablauf (gemessen als DOC). Die Organik im Kläranlagenablauf besteht zum Großteil aus Huminstoffen, die eine Vielzahl an elektronenreichen Verbindungen aufweist. Zum einen dient diese Organik als OH-Radikalquelle, da bei der direkten Reaktion von Ozon mit bestimmten elektronenreichen organischen Verbindungen, wie z. B. Phenolen oder Aminen, OH-Radikale gebildet werden (Buffle und von Gunten, 2006; Nöthe, 2009). Zum anderen wirkt sie stark ozon- sowie OH-Radikal-zehrend. Dadurch kommt es zu einer Konkurrenz zwischen Spurenstoffoxidation und der Oxidation der organischen Hintergrundmatrix, die aufgrund der deutlich höheren Konzentration an DOC im Vergleich zu den organischen Spurenstoffen nicht zu vernachlässigen ist und den wesentlichen Unterschied zum Trinkwasser ausmacht, wo die DOC-Konkurrenz in der Regel keine Rolle spielt. Die Ozonzehrung durch die organische Hintergrundmatrix im (gereinigten) Abwasser bedingt somit eine höhere Ozondosis als in der Trinkwasseraufbereitung. Aus diesem Grund und um einen Vergleich der Ozonungstechnologien bei verschiedenen Abwässern mit unterschiedlichem DOC zu ermöglichen ist es essentiell, diese Ozonzehrung zu berücksichtigen. Deshalb wird die eingesetzte Ozondosis nicht abwassermengenbezogen (g Ozon pro m³ behandeltes Abwasser), sondern bezogen auf den DOC des Kläranlagenablaufs als g O₃/g DOC (spezifische Ozondosis) angegeben. Der DOC kann zwar in seiner qualitativen Zusammensetzung je nach Kläranlage variieren, was sich auch im Oxidationsverhalten widerspiegelt (Lee *et al.*, 2013), die Variabilität ist jedoch geringer als bei Rohwässern in der Trinkwasseraufbereitung (Buffle *et al.*, 2006).

Für die weitergehende Abwasserreinigung wird basierend auf Ergebnissen zur Entfernung von Spurenstoffen in unterschiedlichen Pilotstudien eine spezifische Ozonzehrung/-dosis von 0,6 - 0,7 g O₃/g DOC empfohlen (Bahr *et al.*, 2007; Abegglen *et al.*, 2009; Schaar *et al.*, 2011). Diese Ozondosis führt zu keiner vollständigen

Mineralisierung aller Spurenstoffe, deren Entfernungsgrad hängt stark von deren chemischer Struktur ab. Der Zusammenhang zwischen Entfernung und spezifischer Ozondosis wird im Ergebnisteil des gegenständlichen Berichts ausführlicher dargestellt. Gegenwärtig diskutierte Entfernungsgrade für organische Spurenstoffe sowie die damit verbundene Reduktion des toxikologischen Potentials lassen sich jedenfalls mit diesen spezifischen Werten einhalten. Bei dieser spezifischen Ozondosis kommt es primär zu einem Umbau und einer Teiloxidation der Verbindungen und somit zur Bildung von Metaboliten bzw. Oxidationsnebenprodukten als „nontarget“-Verbindungen (z. B. Bildung von Bromat aus Bromid). Die Entstehung von möglicherweise toxikologisch relevanten Oxidationsprodukten ist in diesem Zusammenhang ein zentraler Punkt rund um die Anwendung von Ozon als weitergehenden Reinigungsschritt auf Kläranlagen.

Hinsichtlich der Eliminationsleistungen einzelner Stoffe konnten die in Laborversuchen gewonnenen Erkenntnisse (Poseidon, 2004) auch im größeren Maßstab bestätigt werden. Gemäß ihrer Reaktivität mit Ozon und OH-Radikalen (hoch, moderat, niedrig) können Spurenstoffe in unterschiedliche Kategorien eingeteilt werden (vgl. Abegglen *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2014), was einen Rückschluss auf ihr Eliminationspotential zulässt.

Bei spezifischen Ozonzehrungen/-dosen von 0,6 - 0,7 g O₃/g DOC wird ein Großteil der untersuchten Pharmaka und v.a. auch Hormone (natürliche und synthetische), die eine Reaktionskonstante $k_{O_3} > 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ haben, bis unter die Nachweisgrenzen entfernt. Abbildung 1 zeigt beispielhaft die Verbesserung der Entfernung ausgewählter Spurenstoffe, darunter Arzneimittelwirkstoffe, Hormone und Industriechemikalien durch den Einsatz von Ozon im Vergleich zur Entfernung auf einer konventionellen österreichischen Schwachlastanlage (Schaar und Kreuzinger, 2012).

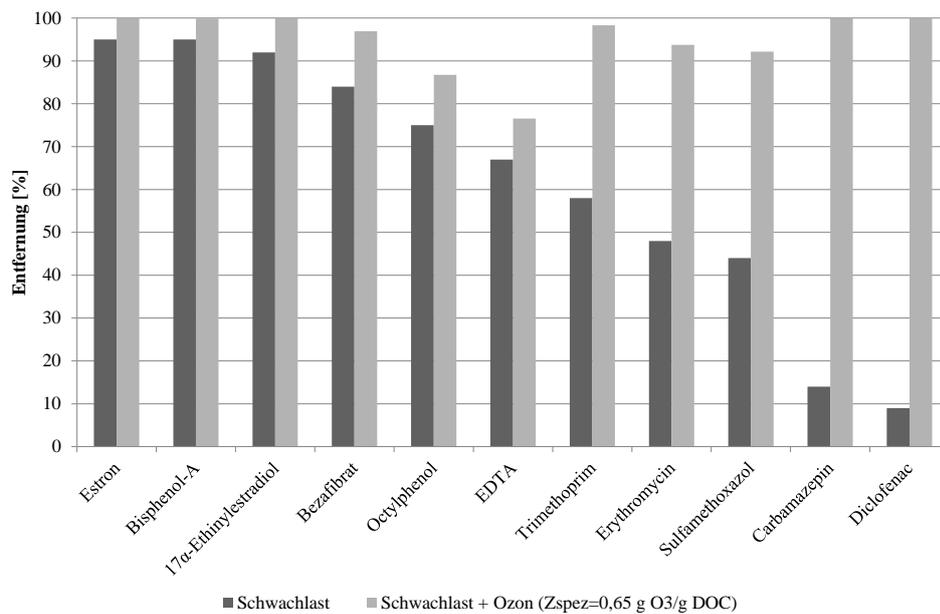


Abbildung 1: Entfernung ausgewählter Spurenstoffe auf einer Schwachlastanlage mit und ohne weitergehende Reinigung mit Ozon

Obwohl die Eignung einer Ozonung zur Entfernung von Spurenstoffen in mittlerweile zahlreichen Projekten nachgewiesen ist, blieben nach wie vor zentrale technische Aspekte für die praktische Umsetzung offen, die Auswirkungen sowohl auf die Effizienz des Verfahrens als auch auf die Herstellungs- und Betriebskosten haben. Ein Beispiel dafür ist eine geeignete dynamische Steuerungs- und Regelungsstrategie für die Bedingungen im Kläranlagenablauf (Fluktuationen in Menge und Zusammensetzung etwa bei Mischwasserereignissen). Weitere zentrale planerische Aspekte betreffen die Art der Reaktionsbehälter (Plug-Flow vs. voll durchmischte Systeme) sowie Diffusoren zum Ozoneintrag vs. Injektorsysteme, zu denen noch kaum systematische Untersuchungen vorliegen. Die Aspekte der Steuerung und Regelung, sowie Reaktorkonfiguration werden im gegenständlichen Projekt behandelt.

1.1.2 EINSATZ VON AKTIVKOHLE ZUR WEITERGEHENDEN ABWASSERREINIGUNG

Die Aktivkohleadsorption zählt zu den physikalisch-chemischen Aufbereitungsverfahren. Aktivkohle weist durch eine hohe Porosität eine große innere Oberfläche zwischen 1.000 und 1.500 m²/g auf (Brendel, 1997), wodurch Substanzen adsorptiv angelagert werden.

Die Adsorptionseigenschaft der Aktivkohle wirkt über ein breites Spektrum organischer Stoffe und ist aus der Trinkwasser- und Industrieabwasseraufbereitung bekannt (Wichmann, 1979; Werderitsch, 1998). Unpolare hydrophobe organische Makromoleküle werden besser adsorbiert als Stoffe mit hoher Polarität (Wasserlöslichkeit) und lineare Substanzen mit niedrigem Molekulargewicht (Wichmann, 1979). Allgemein sinkt die Adsorptionseigenschaft einer Substanz mit zunehmender Polarität, Kettenlänge, Molekülgröße und Ladung (Zwickenpflug *et al.*, 2010). Wie gut eine Substanz tatsächlich entfernt wird, lässt sich anhand von sog. Adsorptionsisothermen bestimmen. Neben der zu entfernenden Substanz nehmen auch die Eigenschaften der Aktivkohle selbst Einfluss auf das Adsorptionsverhalten, weshalb für den Einsatz unterschiedliche Kohlen mit unterschiedlicher Art der Aktivierung zur Verfügung stehen und abhängig von der Matrix des behandelten Wassers sowie den zu entfernenden Stoffen auszuwählen sind.

Beim Prozess der Anlagerung kann zwischen physikalischen (van der Waal'sche, elektrostatische Kräfte) und chemischen (Valenzkräfte, Oberflächenreaktionen) Mechanismen unterschieden werden (Wichmann, 1979), wobei im Bereich der kommunalen Abwasserreinigung zum überwiegenden Teil die physikalische Adsorption von Bedeutung ist (Zwickenpflug *et al.*, 2010). Die physikalische Adsorption ist in der Regel reversibel und es kann zu einer Desorption der zuerst angelagerten Substanz (Adsorbat) kommen. Wie bei der Ozonung, wo die organischen Abwasserinhaltsstoffe maßgeblich zur Ozonzehrung beitragen, hat die organische Hintergrundmatrix auch bei der Aktivkohleadsorption einen deutlichen Einfluss auf die Entfernung vieler Spurenstoffe, da sie die freien Bindungsstellen auf der Aktivkohle belegt und dadurch die Adsorptionskapazität sowie die Standzeit der Kohle abnimmt (Zwickenpflug *et al.*, 2010).

Verfahrenstechnisch wird zwischen dem Einsatz in Form von Pulveraktivkohle (PAK) und granulierter Aktivkohle (GAK) unterschieden. Bei der Pulveraktivkohle gibt es beim Einsatz als weitergehenden Behandlungsschritt auf Kläranlagen unterschiedliche Verfahrensweisen. Die Dosierung kann entweder in die Belebung (siehe Abbildung 2) oder in ein nachgeschaltetes Becken erfolgen (Zwickenpflug *et al.*, 2010), wobei für eine weitestgehende Ausnutzung des Adsorptionspotentials ein gewisses „Schlammalter“ (Aufenthaltszeit) der Aktivkohle notwendig ist, das im Falle einer nachgeschalteten Anwendung durch Rückführung von Überschussskohle ins Kontaktbecken oder in die Belebung eingestellt werden kann. Eine weitere Verfahrensweise, die aufgrund von bestehenden Flockungsfiltrationen getestet wird, ist die PAK-Dosierung in nachgeschaltete Flockungsfiltrationen. Ein wesentlicher Verfahrensschritt bei der PAK-Anwendung liegt bei allen Betriebsweisen in der Abtrennung der beladenen Kohle.

Die Anwendung von granulierter Aktivkohle erfolgt mittels Aktivkohle-Druckfilter, wie dies in der Trinkwasserbehandlung üblich ist, oder als Ersatz des Filtermaterials konventioneller nachgeschalteter Sandfilter durch GAK. Wenn die Adsorptionskapazität des Filterbettes erschöpft ist, erfolgt der Durchbruch eines Stoffes und das Filtermaterial muss ersetzt bzw. reaktiviert werden.

Der Großteil der internationalen Versuche konzentriert sich, wie in Deutschland, auf die Anwendung von PAK (Alt und Mauritz, 2010; Schwentner und Schröder, 2010; Grünebaum, 2011; Hiller, 2011), wobei auch die Ertüchtigung von bestehenden Flockungsfiltrationen mit GAK (Merten, 2011; Nahrstedt *et al.*, 2011; Alt und Barnscheidt, 2012) untersucht wurde. In der Schweiz beschränkten sich die ersten Versuche auf den Einsatz von PAK (Zwickenpflug *et al.*, 2010; Margot *et al.*, 2011), mittlerweile wurden auch Pilotversuche mit GAK durchgeführt (Böhler *et al.*, 2012).

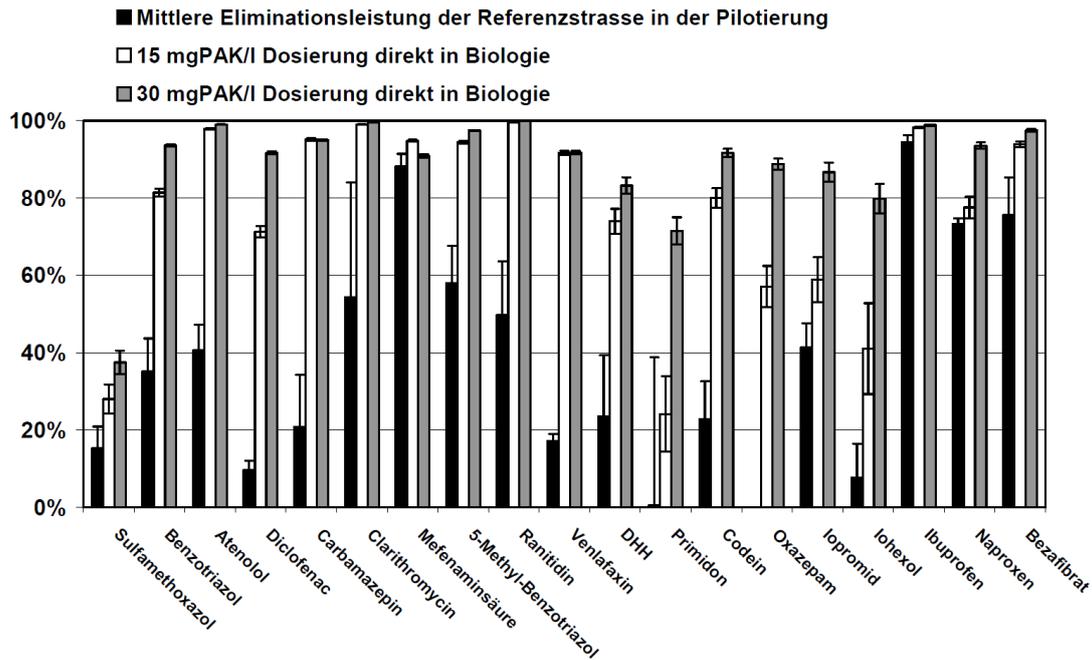


Abbildung 2: Entfernung ausgewählter Substanzen bei PAK-Dosierung in die Biologie

Die Spurenstoffelimination bei einem nachgeschalteten PAK-Reaktor ohne Rückführung der PAK in die biologische Stufe weist in der Regel eine geringere Eliminationsleistung auf als Systeme mit Rückführung (Zwickenpflug *et al.*, 2010; Böhler *et al.*, 2011).

Aufgrund der Konkurrenz zwischen Organik und Spurenstoffen werden die Standzeiten von GAK-Filtern wesentlich vom DOC des Kläranlagenablaufs beeinflusst. Prinzipiell wird das Adsorptionspotential von Substanzen entsprechend ihrem Einzeladsorptionsgleichgewicht charakterisiert. In einem Mehrstoffgemisch, wie es der Kläranlagenablauf darstellt, können jedoch bereits adsorbierte Stoffe verdrängt werden, bis das Adsorptionsgleichgewicht des Gemisches hergestellt ist (Fahlenkamp *et al.*, 2008). Dabei werden bereits adsorbierte Stoffe mit geringerem Adsorptionspotential von nachfolgend eintretenden Stoffen mit höherem Adsorptionspotential verdrängt. Der relevante Dimensionierungsparameter für die Aktivkohleadsorption mittels GAK-Filtern ist die Leerbett-/Leerrohrkontaktzeit (empty bed contact time, EBCT). Sie sollte ausreichend hoch sein, um eine Reaktion des Spurenstoffes mit der Aktivkohle zu ermöglichen. Lt. Metcalf & Eddy (2002) soll die Kontaktzeit 10-30 min und die Filtergeschwindigkeit 5-15 m/h betragen.

Systeme mit GAK, wie sie in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden (geschlossener Stahltank) wurden bis dato noch nicht im Großmaßstab auf ihre Eignung hin untersucht. Ein weiterer interessanter Aspekt liegt in der Verwendung eines hoch belasteten GAK-Filterns als Nachreinigungsstufe für die Ozonung zur Entfernung der reaktiven Oxidationsnebenprodukte. Beide Aspekte wurden im gegenständlichen Projekt untersucht.

1.1.3 SYNOPSIS

Sowohl Aktivkohle als auch Ozonung haben ihre Stärken und Schwächen. Für einen effizienten Ressourceneinsatz und der Entwicklung sinnvoller Konzepte für eine weitergehende Reinigung ist es unabdingbar, verfahrenstechnische, umsetzungsorientierte und betriebliche Erfahrungen zu den Vor- und Nachteilen aller Systeme einer weitergehenden Abwasserreinigung zur Entfernung organischer Spurenstoffe wissenschaftlich abgesichert zu erheben und für Variantenstudien bereitzustellen.

1.2 PROJEKTZIELE UND FRAGESTELLUNGEN

Aufbauend auf der in Kapitel 1.1 dargelegten Problemstellung und dem Stand der Wissenschaft resultieren jene Fragestellungen, die im gegenständlichen Projekt als Ziele bearbeitet wurden.

Die Ziele des Projektes lassen sich unter dem Titel „*Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer mit Ozon sowie Aktivkohle für die Entfernung organischer Spurenstoffe*“ subsumieren. Zum einen werden Ergebnisse und grundlegende Erkenntnisse der KomOzon-Untersuchungen für eine großtechnische Implementierung einer Ozonung herangezogen, welche primär auf die Umsetzung und Optimierung eines konkreten verfahrenstechnischen Konzepts zur Anwendung für gereinigte Abwässer abzielt. Zum anderen wird aufgrund des Potentials der Entstehung von Oxidationsnebenprodukten die Anwendung von granulierter Aktivkohle (GAK) als zweite geeignete Variante der Spurenstoffentfernung sowie auch als Nachreinigung von ozoniertem Kläranlagenablauf untersucht. Ziel ist in beiden Fällen die Ermittlung von Bemessungsgrundlagen sowie Sammlung von Betriebserfahrungen aber auch die Vertiefung der Basis für die Kostenkalkulationen.

Der Schwerpunkt des gegenständlichen Projektes KomOzAk liegt in der

- Schaffung verfahrenstechnischer Konzepte und Grundlagen zum Einsatz von Ozon und granulierter Aktivkohle für eine weitergehende Behandlung gereinigter kommunaler Abwässer
- Schaffung steuerungs- und regelungstechnischer Konzepte
- Sammeln von Betriebserfahrungen in einem quasikontinuierlichem Betrieb

für

1. eine großtechnische Versuchsanlage zur Ozonung, wie sie auch in der Praxis um- und eingesetzt werden kann und
2. eine Pilotanlage mit GAK-Filtern.

Die Bearbeitung der Ziele ist auch vor dem Hintergrund zu sehen, bei einer potentiellen großräumigen Implementierung einer weitergehenden Abwasserreinigung den Planern, Anlagenbauern und Betreibern aber auch der Gesetzgebung und Verwaltung umfangreiches Wissen um Möglichkeiten, Grenzen, Kosten und Betrieb von Verfahren einer weitergehenden Reinigung kommunaler Abwässer zur Entfernung organischer Spurenstoffe zu vermitteln, um so die mit einer Umsetzung verbundenen finanziellen Mittel effizient und nachhaltig einsetzen zu können (Planungssicherheit). Dazu zählen unumgängliche Kernelemente wie Sicherheitsaspekte, Kontaktzeiten und Einbindung in den Routinebetrieb einer Kläranlage und Betriebsstabilität, sowie an die jeweilige Situationen zu adaptierende Aspekte wie Behälterkonfigurationen, Überlegungen zur Reaktionskompetition (Berücksichtigung der Hintergrund-/Matrixkonzentrationen) oder Eintragungssysteme und Materialauswahl. Im gegenständlichen Projekt werden diese Punkte bearbeitet und auch an die Praxis (Planer, Ausrüster und Betreiber) kommuniziert.

1.2.1 ALLGEMEIN FORMULIERTE PROJEKTZIELE

Die folgenden allgemeinen Ziele liegen dem Projekt KomOzAk zugrunde, wobei jeweils die Berichtskapitel, in denen die konkreten Bearbeitungen ausgeführt sind, mit angeführt sind:

1. Aufbau und Betrieb einer Versuchsanlage zur Kläranlagenablaufozonung zur
 - a. Umsetzung der Erkenntnisse aus den KomOzon-Pilotversuchen im Full-Scale-Maßstab für eine Kläranlage mit der Behandlungskapazität von 10.000-15.000 EW sowie (siehe Kapitel 2)
 - b. Realisierung eines quasikontinuierlichen Betriebs zur Schaffung von Betriebserfahrungen (siehe Kapitel 3) und
 - c. konkreten Kostenansätzen (siehe Kapitel 9)
2. Einbindung einer Aktivkohleadsorptionseinheit mit granulierter Aktivkohle (GAK) in die Versuchsanlage. Behandlung unterschiedlicher Teilströme (siehe Kapitel 2):
 - a. Implementierung der GAK-Stufe zur weitergehenden Abwasserreinigung
 - b. Implementierung der GAK-Stufe als Nachreinigungsstufe für den ozonierten Kläranlagenablauf
3. Schaffung einer Test-Infrastruktur zur weitergehenden Abwasserreinigung für weitergehende/zukünftige Untersuchungen im Zusammenhang mit der Wirkung von Spurenstoffen in Gewässern und Maßnahmen an kommunalen Kläranlagen als Basis für regulative Ansätze (siehe Kapitel 2)
4. Erhebung von Grundlagen für die planerische und betriebliche Umsetzung einer weitergehenden Abwasserreinigung mittels Ozonung bzw. Aktivkohlefiltration (siehe Kapitel 7)
5. Schaffung von Grundlagen für einen Verfahrensvergleich von Ozonung und Aktivkohlebehandlung mittels GAK (siehe Kapitel 5.4 f.)
6. Schaffung bzw. Erweiterung von Know-How in Österreich auf wissenschaftlicher Ebene sowie bei Planern, Ausrüstern und Verwaltung als Diskussionsgrundlage für eine potentielle Umsetzung (gesamter Bericht)
7. Publikation der Forschungsergebnisse (siehe Kapitel 10)

1.2.2 SPEZIFISCHE ZIELE UND FRAGESTELLUNGEN BEREICH OZONUNG

Aufbauend auf den allgemeinen Projektzielen werden im Folgenden spezifische Ziele für die Kläranlagenablaufozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung und die für die Zielerreichung bearbeiteten Fragestellungen dargestellt.

ZIELE FÜR DIE OZONUNG

- Planung einer Anlage, die spezifisch für die Ozonung konzipiert ist und nicht eine unzureichende Adaptierung bestehender Anlagenteile darstellt (siehe Kapitel 2)
- möglichst praxisnahe Ausführung und gleichzeitig eine gewisse Flexibilität für wissenschaftliche Fragestellungen in Hinblick auf Optimierung (siehe Kapitel 2, 4)
- Validierung des Eliminationspotentials für die untersuchten Projektsubstanzen (siehe Kapitel 5.4)
- Realisierung und Austesten des in KomOzon konzipierten Steuerungs- und Regelungskonzeptes (siehe Kapitel 4)
- Quasikontinuierlicher Betrieb unter realistischen Bedingungen mit den üblichen Schwankungen in Wassermenge und Matrix, d.h. Sammeln von Betriebserfahrungen im Regelbetrieb (siehe Kapitel 3)
- Austesten der Effizienz und Prozessstabilität (siehe Kapitel 3 und 5)
- Schaffung einer fachlichen Grundlage zur Kommunikation konkreter Verfahrensinformationen an Planer, Ausrüster und Betreiber (siehe Kapitel 7)

FRAGESTELLUNGEN FÜR DIE OZONUNG

- Wie sieht eine praxisnahe Pilotanlage zur Kläranlagenablaufozonung hinsichtlich Dimensionierung, Steuerung und Regelung und Sicherheitstechnik aus? (siehe Kapitel 2, 4, 7, 8)
- Wie stellt sich ein quasikontinuierlicher Versuchsbetrieb dar? (siehe Kapitel 3)
- Wie bewährt sich das in KomOzon konzipierte Steuerungs- und Regelungskonzept in der Praxis? (siehe Kapitel 4)
- Wie effizient und stabil ist der Versuchsbetrieb? (siehe Kapitel 3 und 5)
- Welche Spurenstoffentfernung kann erreicht werden? (siehe Kapitel 5.4)
- Welchen Einfluss haben Ozondosis, Reaktionskinetik und damit im Zusammenhang stehend die Aufenthaltszeit auf die Spurenstoffentfernung als Ziel der weitergehenden Abwasserreinigung? (siehe Kapitel 5.4.1)
- Welche konkreten Verfahrensinformationen sind den Planern, Ausrüstern und Betreibern für die praktische Umsetzung zu übermitteln? (siehe Kapitel 7)

1.2.3 SPEZIFISCHE ZIELE UND FRAGESTELLUNGEN BEREICH AKTIVKOHLEFILTRATION

Aufbauend auf den allgemeinen Projektzielen werden im Folgenden spezifische Ziele für die Anwendung von granulierter Aktivkohle zur weitergehenden Abwasserreinigung und die für die Zielerreichung bearbeiteten Fragestellungen dargestellt.

ZIELE FÜR DIE AKTIVKOHLEFILTRATION

- Direkte Behandlung des Kläranlagenablaufs (Teilstrombehandlung) parallel zur Ozonung (siehe Kapitel 2)
- Nachbehandlung des teilozonierten Ablaufs entsprechend dem Ablauf der Ozonreaktoren für die Entfernung reaktiver Oxidationsprodukte (siehe Kapitel 2)
- Identifizierung geeigneter Aktivkohlequalitäten inkl. Eignung „reaktiver AK“ (siehe Kapitel 7)
- Validierung des Eliminationspotentials für die untersuchten Projektsubstanzen (siehe Kapitel 5.4)
- Ermittlung relevanter Betriebsparameter, wie Kontaktzeiten, Standzeiten (Durchbrüche), Rückspülzyklen (siehe Kapitel 3 und 7)
- Ermittlung von Grundlagen für die Steuerung eines GAK-Filters (siehe Kapitel 4 und 6)
- Austesten der Effizienz und Prozessstabilität (siehe Kapitel 3 und 5)
- Schaffung einer fachlichen Grundlage zur Kommunikation konkreter Verfahrensinformationen an Planer, Ausrüster und Betreiber (siehe Kapitel 7)

FRAGESTELLUNGEN FÜR DIE AKTIVKOHLEFILTRATION

- Wie stellt sich ein kontinuierlicher Versuchsbetrieb dar? (siehe Kapitel 3)
- Was sind notwendige Grundlagen für die Steuerung und welcher Parameter eignet sich in der Praxis? siehe (Kapitel 4 und 6)
- Wie effizient und stabil ist der Versuchsbetrieb? (siehe Kapitel 3 und 5)
- Welche Spurenstoffentfernung kann mit der untersuchten Aktivkohle für die jeweilige Teilstrombehandlung erreicht werden? (siehe Kapitel 5.4)
- Wie lange sind die Standzeiten eines GAK-Druckfilters, wann erfolgt der Durchbruch? (Kapitel 5.3 und 5.4)
- Welche Kontaktzeiten werden als notwendig erachtet? (siehe Kapitel 5.3, 5.4 und 7)
- Welche Rückspülzyklen sind notwendig und kommt es dabei zu einer Freisetzung? (Kapitel 3 und 5.4)
- Welche konkreten Verfahrensinformationen sind den Planern, Ausrüstern und Betreibern für die praktische Umsetzung zu übermitteln? (siehe Kapitel 7)

1.3 AUFBAU DES ENDBERICHTES

Beim gegenständlichen Bericht handelt es sich um den Endbericht zum Projekt KomOzAk. Der Aufbau des Berichtes erfolgte in Anlehnung an die definierten Ziele und Fragestellungen (siehe Kapitel 1.2). Nach einer Beschreibung der technischen Anlage (Kapitel 2) wird der Versuchsbetrieb und die gewonnenen Betriebserfahrungen dargestellt (Kapitel 3). In Kapitel 4 erfolgt eine Beschreibung der Steuerung und Regelung der Anlage. Kapitel 5 erläutert die erzielten Eliminationen in Hinblick auf Spurenstoffe, DOC und Keime. In Kapitel 6 werden mögliche Steuerparameter für die weitergehende Abwasserreinigung evaluiert. In Kapitel 7 werden Grundlagen für planerische und betriebliche Umsetzung, die durch die Planung und den Betrieb der Versuchsanlage gewonnen wurden, zusammengefasst. Kapitel 8 stellt den Anlagenbetrieb und die Sicherheitstechnik der Versuchsanlage dar. In Kapitel 9 wird exemplarisch eine Kostenabschätzung für die weitergehende Spurenstoffentfernung für eine kommunale Kläranlage (15.000 EW) durchgeführt. In Kapitel 10 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Kapitel 11 können Veröffentlichungen und Vorträge entnommen werden.

2 TECHNISCHE ANLAGE

2.1 HAUPTKLÄRANLAGE WIEN

Die KomOzAk-Versuchsanlage wurde auf dem Gelände der Hauptkläranlage Wien installiert und verwendet deren Ablauf als Rohwasser, weshalb die Hauptkläranlage Wien in weiterer Folge kurz beschrieben wird. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über die Verfahrensschritte auf der Hauptkläranlage Wien.

Tabelle 1: Übersicht über die Verfahrensschritte auf der Hauptkläranlage Wien

Mechanische Reinigungsstufe	Schotterfang, 2 Becken
	Schneckenhebewerk, 6 Schneckenpumpen, Förderleistung je 3 bzw. 4,5 m ³ /s, Förderhöhe 5,2 m
	Rechenwerk, 6 Rechen, Breite je Rechen 3 m, Stababstand 6 mm
	Sandfang, 6 Becken, Gesamtvolumen 4.320 m ³ , Tiefe 3,6 m
Erste biologische Reinigungsstufe	Vorklärbecken, 8 Becken, Gesamtvolumen 28.415 m ³ , Tiefe 3 m Primärschlammräumung mit Schildräumern
	Belebungsbecken, 4 Becken, Gesamtvolumen 42.000 m ³ , Tiefe 2,6 m Sauerstoffzufuhr durch 32 Kreiselbelüfter
	Zwischenklärbecken, 16 Becken, Gesamtvolumen 65.360 m ³ , Tiefe 2,3 m, Räumung des Klärschlammes mit Schildräumern
	Rücklaufschlammförderung, 2 Schneckenpumpwerke je 4,5 m ³ /s
	Fällmittelstation, Phosphatfällung mit Eisen(III)sulfa
	Verdichterstation, 5 Verdichter mit je 45.000 Nm ³ /h, bzw. je 1.250 kW
Zweite biologische Reinigungsstufe	Zwischenpumpwerk, 8 Abwasser-Propellerpumpen mit je 2,6 m ³ /s und 6 Rücklaufschlamm-Propellerpumpen mit je 2,7 m ³ /s
	Verteilbauwerk, 15 Induktive Durchflussmessgeräte mit Regelklappen, DN 1200
	Belebungsbecken, 15 Becken, Länge ca. 79 m, Breite ca. 33 m, Tiefe ca. 5,5 m, Gesamtvolumen 171.000 m ³
	Nachklärbecken, 15 Becken, Innendurchmesser 64 m, mittlere Tiefe 4,1 m, Gesamtvolumen 200.000 m ³
	Auslaufbauwerk, 3 Propellerpumpen, Förderleistung je Pumpe 8 m ³ /s bei Hochwasser der Donau / Donaukanal, bei Trockenwetter 2,5 m Fallhöhe im Auslauf
	Klärschlammbehandlung
Klärschlammverdicker, 4 Schlammverdicker, Gesamtvolumen 13.500 m ³ , eingedickte Schlammmenge 4.000 - 12.000 m ³ pro Tag, Trockensubstanzgehalt 3– 5 %	
Schlammwässerung, 22 Zentrifugen, Trockensubstanzgehalt des entwässerten Schlammes 35 – 39 %, Heizwert (ca. 16.500 kJ/kgTS)	
Schlammverbrennung, 4 Wirbelschichtöfen, Verbrennung des entwässerten Klärschlammes bei 850 °C	

Quelle: <https://www.ebswien.at/hauptklaeranlage/hauptklaeranlage/zahlen/>, 28.10.2015

Die Hauptkläranlage Wien hat eine Bemessungsgröße von 4 Millionen Einwohnerwerten und kann bei Trockenwetter bis zu 680.000 m³ pro Tag reinigen. Die derzeitige Belastung beträgt rund 3 Millionen

Einwohnerwerte. Im Niederschlagsfall kann die Anlage bis zu 1,6 Millionen m³ Abwasser pro Tag behandeln. Durch gesteuerte Rückhaltemaßnahmen im Kanalsystem werden dabei bis maximal 18 m³/s zur Kläranlage geleitet, welche zur Gänze biologisch gereinigt werden. Die durchschnittliche hydraulische Aufenthaltszeit des Abwassers in der Hauptkläranlage beträgt ca. 20 Stunden, das durchschnittliche Schlammalter in der zweiten biologischen Stufe liegt zwischen zehn und fünfzehn Tagen.

(<https://www.ebswien.at/hauptklaeranlage/hauptklaeranlage/zahlen>)

Die auf der Hauptkläranlage verwendete Technik zur mechanischen Reinigung der Abwässer beinhaltet die klassischen Verfahrensschritte Schotterfang, Schneckenhebewerk, Rechenwerk, Sandfang sowie Vorklärung. Für die biologische Behandlung der Abwässer kommt ein zweistufiges Verfahren zur Anwendung. Dabei stehen zwei unterschiedliche Verfahrensmöglichkeiten zur Auswahl, der Bypass- und der Hybrid-Betrieb. Im Trockenwetterzufluss kann die Anlage mit dem Hybrid[®]-Verfahren betrieben werden. Dabei wird der gesamte Zulauf in die erste biologische Stufe geleitet. Ein Teil des Belebtschlammes der ersten Stufe wird in die Denitrifikationszone der zweiten Stufe gepumpt. Dadurch kann die Denitrifikationskapazität in der zweiten biologischen Stufe erhöht werden (siehe Abbildung 3).

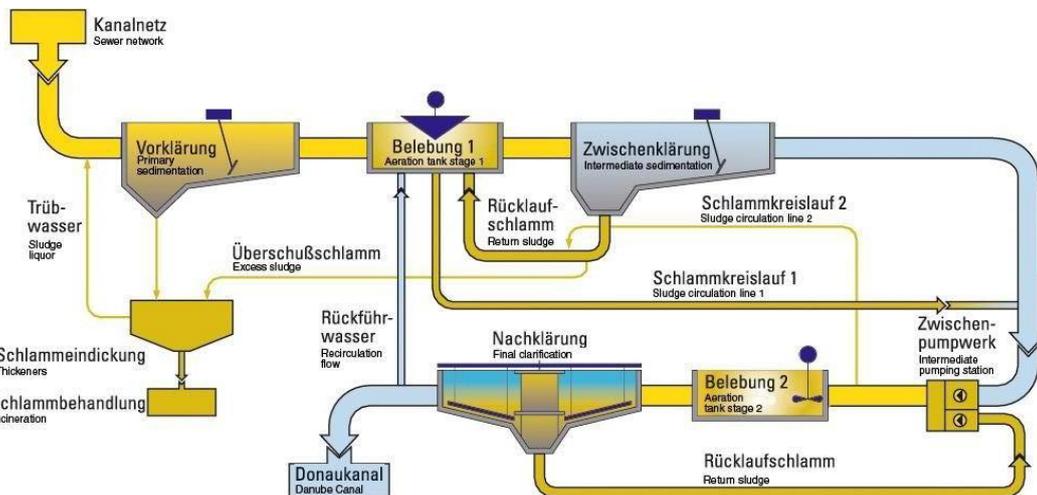


Abbildung 3: Übersicht über das Hybrid[®]-Verfahren

Quelle: <https://www.ebswien.at/hauptklaeranlage/hauptklaeranlage/die-natur-als-vorbild>

Tabelle 2 zeigt einen Überblick über die Reinigungsleistung der ebswien hauptkläranlage sowie der gesetzlichen Vorschriften. Die Berechnung basiert auf Tagesmittelwerten.

Tabelle 2: Übersicht über den Wirkungsgrad sowie die Ablaufkonzentrationen ausgewählter Parameter für den Zeitraum Jänner bis September 2015

Parameter	Wirkungsgrad (%)		Ablaufkonzentration (mg/L)	
	Hauptkläranlage Wien	Mindestwirkungsgrad gemäß 1. AEV	Hauptkläranlage Wien	Mindestwirkungsgrad gemäß 1. AEV
BSB ₅	99,2	95	3	15
CSB	94,0	85	38	75
TOC	93,5	85	10	25
N _{ges}	85,6	70	-	-
NH ₄ -N	-	-	1,13	5
P _{ges}	-	-	0,83	1

Quelle: <https://www.ebswien.at/hauptklaeranlage/hauptklaeranlage/reinigungswerte/>, 28.10.2015

2.2 BESCHREIBUNG DER KOMOZAK-ANLAGENTEILE

Die KomOzAk-Versuchsanlage ist im Bereich des Ablaufgerinnes der Hauptkläranlage installiert. Ein Teilstrom des Kläranlagenablaufes wird mittels Tauchpumpen zur Versuchsanlage gepumpt. Das in der Versuchsanlage behandelte Abwasser wird dann wieder in den Kläranlagenablauf zurückgeleitet.

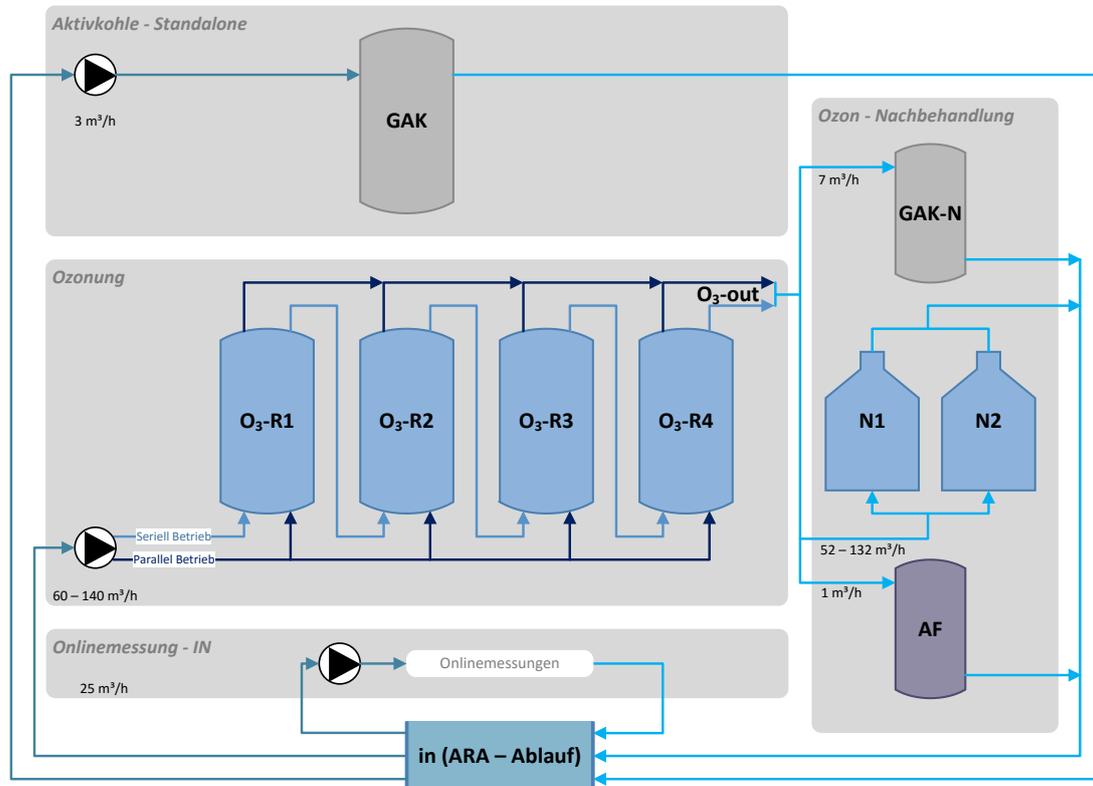


Abbildung 4: Übersicht über die Verfahrenskette der KomOzAk-Versuchsanlage

Die Versuchsanlage (Schema siehe Abbildung 4) ist modular aufgebaut und beinhaltet als wesentliche Anlagenteile bzw. Verfahrensschritte:

- 1) „Ozonung“ (siehe Kapitel 2.2.1), bestehend aus einer Kaskade von 4 Reaktionsbehältern inkl. Ozon-Eintragssystem mittels Injektoren sowie die „Ozon-Nachbehandlung“ (siehe Kapitel 2.2.2) – als Nachbehandlungsschritte kommen Nachklingbehälter (Ozon-Abklingvolumen), ein Aktivkohle-Druckfilter sowie ein Anthrazitfilter zur Anwendung, welche parallel betrieben und miteinander verglichen werden können.
Die hydraulische Kapazität des Ozonungs-Teils liegt bei 140 m³/h (max.), wobei ein Betriebsbereich zwischen 50 und 140 m³/h möglich ist.
- 2) Aktivkohle-Druckfilter („GAK-Filter“, siehe Kapitel 2.2.3), welcher als eigenständige Einheit zur Elimination der Spurenstoffe betrieben wird („Aktivkohle-Druckfilter Stand-Alone“).
Der Stand-Alone-Filter wurde konstant mit 3 m³/h betrieben.
- 3) „Messcontainer“: Onlinemessungen im Messcontainer, mit Hilfe derer die Charakterisierung des Zulaufs erfolgt. Dabei kommen umfangreiche Onlinemessungen (s. a. Kapitel 2.2.4) zum Einsatz, die in Abbildung 4 mit „Onlinemessung – IN“ abgebildet sind.
Der Online Messcontainer wurde konstant mit ca. 25 m³/h beschickt.

Abbildung 5 zeigt eine 3D Visualisierung der Versuchsanlage bzw. der Anlagenteile sowie die Positionierung vor Ort im Bereich des Ablaufgerinnes der Hauptkläranlage Wien.



Abbildung 5: Rendering der KomOzAk-Versuchsanlage

2.2.1 ANLAGENTEIL - OZONUNG

Das gereinigte Abwasser wird mit einer Pumpe aus dem Ablaufgerinne zur Versuchsanlage gepumpt. Unmittelbar nach der Zulaufpumpe ist ein Schmutzfänger mit einer Maschenweite von 3 mm installiert, um etwaige Grobpartikel vom Abwasser zu entfernen und die nachfolgenden Anlagenteile vor mechanischer Beanspruchung zu schützen. Der Ozoneintrag erfolgt mittels vier Injektoren. Pro Reaktor ist ein Injektor vorgesehen. Dabei wird ein Teilstrom des Zulaufs zum Reaktor entnommen („Treibstrahl“) und über den Injektor gepumpt, in welchem das gasförmige Ozon angesaugt und in die flüssige Wasserphase eingetragen wird. Zwei statische Mischer sorgen für eine intensive Durchmischung des Gas-Wasser-Gemisches.

Anschließend erfolgt die Reaktion (Oxidation) mit Ozon in den vier Ozonreaktoren. Die Reaktoren können entweder parallel oder in Serie (nacheinander) durchflossen werden. Der Parallelbetrieb und der serielle Betrieb unterscheiden sich signifikant in Bezug auf die dahinterliegende Verfahrenstechnik. Beim parallelen Betrieb wird ein voll durchströmter Reaktor simuliert (siehe Abbildung 6). Beim seriellen Betrieb hingegen wird durch Hintereinanderschalten mehrerer Ozonreaktoren eine kaskadenförmige Strömung nachgestellt (siehe Abbildung 7). Auch die Art des Ozoneintrags unterscheidet sich grundlegend zwischen den beiden Betriebsarten. Der Zulauf wird beim parallelen Betrieb in vier gleiche Volumenströme aufgeteilt und der Ozoneintrag erfolgt folglich in den jeweiligen Teilstrom. Beim seriellen Betrieb wird das Ozon hingegen ein- oder mehrmals in den gesamten Volumenstrom eingetragen, wobei die Art und die Menge je nach Betriebsart unterschiedlich sein können.

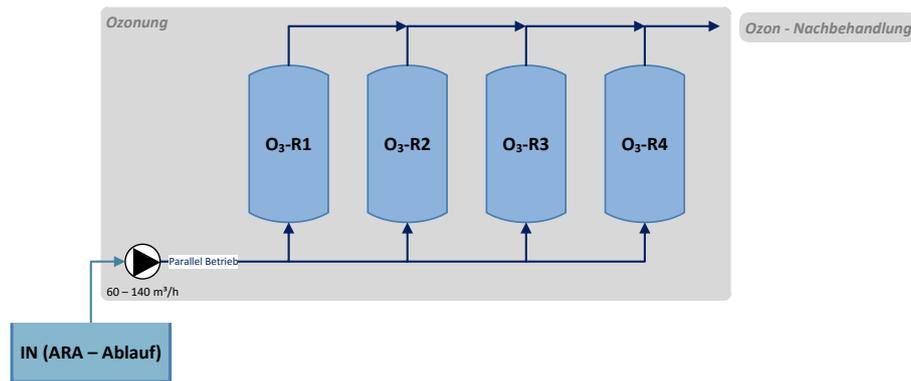


Abbildung 6: Konfiguration der Ozon-Reaktoren im parallelen Betrieb

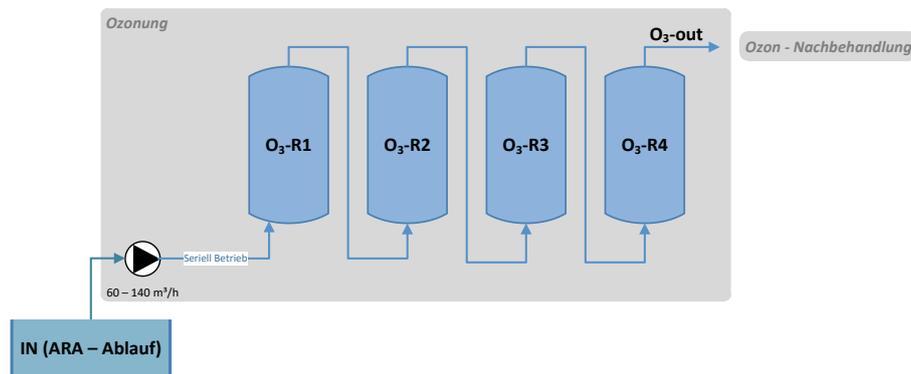


Abbildung 7: Konfiguration der Ozon-Reaktoren im seriellen Betrieb

Die Erzeugung des Ozongases erfolgt im Ozongenerator. Hierbei fungiert Sauerstoff als Eingangsgas, welches in Form eines vakuumisolierten Sauerstoff-Speicherbehälters mit 2.630 m³ Füllvolumen (O₂ gasförmig) bereitgestellt wird. Aus dem Behälter wird verflüssigter Sauerstoff entnommen und über einen luftbeheizten Aluminiumrippenrohrverdampfer in den gasförmigen Aggregatzustand gebracht. Der gasförmige Sauerstoff wird dann über eine Rohrleitung zum Ozongenerator geleitet. Da die Ozonerzeugung ein exothermer Prozess ist und somit Wärmeenergie freigesetzt wird, erfolgt eine Kühlung des Generators über ein im Außenraum installiertes Kühlaggregat.

Das erzeugte Ozon/Sauerstoffgemisch wird in den Container („Pilotplant Container“) geleitet, wo sich die Ozoneintragssysteme und die assoziierte Verrohrung befinden (siehe Abbildung 8 rechts). Der Zulauf zu den Edelstahlreaktoren, in denen die Ozonreaktion abläuft, erfolgt im unteren, der Ablauf im oberen Bereich (siehe Abbildung 8 links). Die Ozonreaktoren werden mit einem Überdruck von ca. 0,6 – 1,0 bar betrieben, um eine höhere, in der Praxis auftretende Einblastiefe (=Tiefe der Reaktionsbehälter) zu simulieren. Die Reaktoren werden ohne Gasvolumen betrieben. Sollte sich im oberen Bereich der Reaktoren ein Gaspolster aufbauen, wird dieser über ein automatisches Entgasungsventil in die Offgas-Leitungen geführt. Von dort wird das Offgas, welches abhängig von der O₃-Zehrung noch gewisse Mengen an Ozon enthalten kann, über einen katalytischen Restozonvernichter geführt.



Abbildung 8: Ozonreaktor 1 (links) und assoziierte Verrohrung sowie Ozoneintragungssystem (rechts)

Im Detail verfügt die Ozonung über folgende Komponenten:

1) Ozongenerator:

Beim Ozongenerator handelt es sich um ein Fabrikat der Firma Wedeco, Typ SOM 7/EOZ 0127 (Xylem Services GmbH) mit einer Produktionskapazität von 1.000 g Ozon/h bei 148 g O₃/Nm³ und einem Gasdurchfluss von 6,9 Nm³/h. Der Generator ist in einem 20-Fuß-Container (Ozongenerator-Container) verbaut, welcher mit den entsprechenden Sicherheitseinrichtungen (Raumluftüberwachung, Not-Abschaltung, ausreichende Querdurchlüftung) ausgestattet ist.

2) Kühlaggregat:

Um die notwendige Kühlung des Ozonerzeugungsprozesses (stark exotherme Reaktion) sicherzustellen, steht ein Kühlaggregat der Firma Carrier, Typ 30A – 021 C9HBG, mit einer Kühlleistung von ca. 21 kW zur Verfügung. Die Kühlung des Ozonerzeugers erfolgt im Gegenstromprinzip. Das Kühlmedium ist Wasser, der Zusatz von Frostschutzmittel dient als Frost- und Korrosionsschutz. Der minimale Kühlwasservolumenstrom beträgt 2 m³/h und die optimale Eingangstemperatur liegt bei ≤ 15°C (bis zu 22°C bei verminderter Ozonleistung).

3) Sauerstoffanlage (Sauerstoff-Behälter und Sauerstoff-Verdampfer) (siehe Abbildung 9):

Zur Ozonerzeugung wird ein vakuumisolierter Doppelwandbehälter von Messer Austria, Typ KV 33 installiert. Der Behälter hat einen Durchmesser von ca. 1.600 mm und eine Höhe von ca. 4.140 mm, bei einem Eigengewicht von ca. 2.880 kg und einer maximalen Füllmenge an Flüssigsauerstoff von ca. 3.510 kg. Der Innenbehälter, in dem das verflüssigte Gas gespeichert wird, besteht aus kaltzähem Stahl. Der Raum zwischen Innen- und Außenbehälter ist mit Perlitpulver gefüllt und evakuiert. Der Behälter ist standardmäßig mit einem Manometer für den Behälterdruck und einer Füllstandsanzeige (Differenzdruckmessung) für den Behälterinhalt ausgestattet. Der flüssige Sauerstoff wird über einen luftbeheizten Aluminiumrippenrohrverdampfer von Messer Austria, Typ 100, verdampft. Der Verdampfer hat die Abmessungen 1.676 x 940 x 3 425 mm (L x B x H) und ein Gewicht von ca. 320 kg. Für die konstante Druckregelung im Speicherbehälter sind ohne Hilfsenergie arbeitende Regeleinrichtungen am tiefsten Punkt des Behälters angebracht. Der Behälter ist mit zwei Sicherheitsventilen ausgestattet. Die Sicherheitsventile sprechen beim maximalen Betriebsdruck (ca. 20 bar) an, und können im Falle der Wartung über ein Wechselventil umgeschaltet werden. Der Außenbehälter ist über eine Überdrucksicherung gegen inneren Überdruck geschützt.



Abbildung 9: links: Sauerstoffanlage, bestehend aus Sauerstoff-Behälter (im Hintergrund) und Sauerstoff-Verdampfer (im Vordergrund); rechts: Restozonvernichter

4) Restozonvernichter (siehe Abbildung 9):

Die Ozonreaktoren 1-4 sind abgasseitig mit einem Restozonvernichter (ROV) der Firma Wedeco, Typ COD28 verbunden. Der Restozonvernichter besteht aus einem Mantelrohr mit innenliegendem, selbstregulierendem Heizstab in der Vorwärmkammer. Im Mantelrohr befindet sich die Katalysatormasse aus Magnesium-, Kupfer- und Aluminiumoxiden. Ozon wird beim Durchströmen der Katalysatormasse zu Sauerstoff reduziert, wobei Reaktionswärme frei wird. Da der Katalysator nicht nass werden darf, ist in die Abgasleitung eine Wasserfalle eingebaut. Zusätzlich muss das gebildete Kondenswasser regelmäßig über Kugelhähne am ROV abgelassen werden. Da die Ozonreaktoren unter Druck betrieben werden, wird das Abgas selbstständig abgeführt.

5) Ozoninjektor und Pilotplant-Container:

Das Ozoninjektor-System (Abbildung 11) mit der entsprechenden Verrohrung ist in einem 20-Fuß-Container, dem sogenannten „Pilotplant-Container“ (PP-Container) verbaut. Die Hauptnennweite der Verrohrung ist DN 150. Hier erfolgt die manuelle Umschaltung zwischen Parallelbetrieb und seriellem Betrieb (Abbildung 10). Weiters befinden sich die Gasleitungen in diesem Container. Der Pilotplant-Container ist mit einer Raumluftüberwachung für Ozon ausgerüstet. Messpanele für die Messung von Ozon im Abgas der 4 Ozon-Reaktionsbehälter und die Qualitätsüberprüfung der Abläufe (Absorption, Ozon und Redoxpotential in der Flüssigphase) der unterschiedlichen Verfahrensschritte sind ebenfalls in diesem Container untergebracht.

6) Ozon-Reaktionsbehälter:

Die Reaktion zwischen dem Ozon und dem Abwasser erfolgt in vier seriell oder parallel betriebenen Druckbehältern. Der Betriebsdruck der Reaktionsbehälter beträgt 0,6 bis 1,0 bar (entspricht 6 bis 10 m Wassersäule in einem konventionellen Becken). Die Behälter sind in ozonbeständigem Edelstahl 1.4571 ausgeführt. Der Behälterdurchmesser beträgt 1.500 mm, die zylindrische Höhe ist 1.900 mm.



Abbildung 10: Rohrleitungsführung im Verrohrungscontainer mit den 4 Strängen, welche zu den Ozon-Reaktoren führen

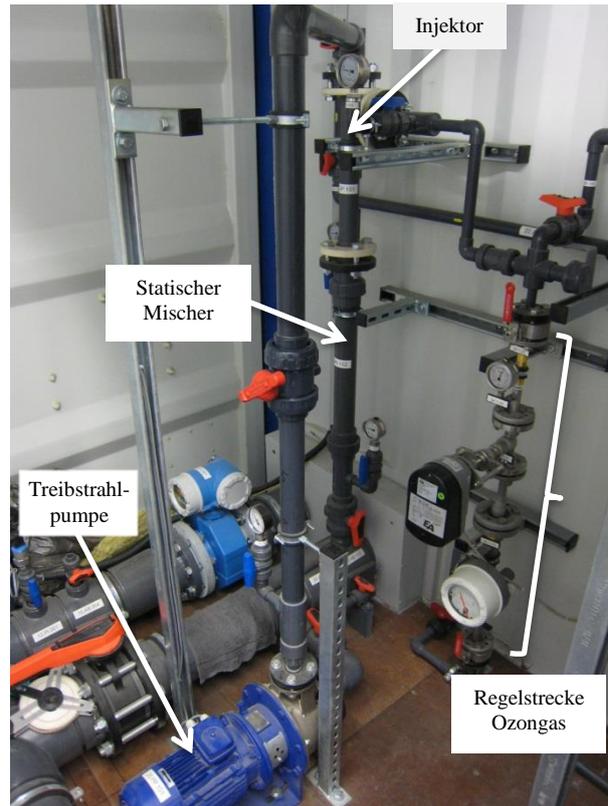


Abbildung 11: Ansicht einer Injektorstrecke, in welcher das gasförmige Ozon in die Wasserphase mittels Injektoren eingetragen wird

2.2.2 ANLAGENTEIL - OZON-NACHBEHANDLUNG

Nach der Ozonung sind drei unterschiedliche Verfahrensschritte installiert, welche auf ihr Verhalten in Hinblick auf Restozonentfernung in der flüssigen Phase, sowie weitergehende Entfernung von organischen Spurenstoffen und DOC miteinander verglichen werden. Die primäre Funktion der Nachbehandlungsstufen ist es zu gewährleisten, dass eventuell verbleibendes Restozon in der flüssigen Phase nach den Ozonreaktoren gesichert abregiert bevor der Ablauf das technische System verlässt. Sie sind somit als Sicherheitsstufe anzusehen.

Bei den Nachbehandlungsstufen handelt es sich um

- zwei Ozon-Nachklingbehälter,
- einen Aktivkohle-Druckfilter (nachgeschaltet),
- sowie um einen Anthrazitfilter.

Nachfolgend sind die Verfahrensschritte der Ozon-Nachbehandlung näher beschrieben:

1) Ozon-Nachklingbehälter:

Der größte Teil des mit Ozon behandelten Abwassers fließt nach der Ozonung über die beiden Abklingbehälter. Die zwei parallel betriebenen, voll durchmischten **Ozon-Nachklingbehälter** (siehe Abbildung 12) fungieren als drucklose Reaktionsbehälter. Die Behälter bestehen aus Polyethylen und weisen ein Volumen von 2 x 8 m³ auf (2,0 m Durchmesser, 2,5 m Höhe). Die hydraulische Aufenthaltszeit des Abwassers für einen Volumenstrom zwischen 60 und 140 m³/h ergibt sich somit mit 7 bis 16 Minuten. Aufgrund der geringen Ozonkonzentration im Zulauf ist nicht mit Restozon im Abgas zu rechnen.

2) Aktivkohle-Druckfilter (nachgeschaltet):

Ein Teilstrom von $7 \text{ m}^3/\text{h}$ wird nach der Ozonung mit einem **Aktivkohle-Druckfilter** (nachgeschaltet, siehe Abbildung 12) behandelt. Der Aktivkohle-Druckfilter der Firma Donau Chemie W 1200 D besteht aus Edelstahl 1.4301 und ist mit PE-verstärkten Filterdüsen ausgestattet. Der Filter hat einen Durchmesser von ca. 1.300 mm und eine Gesamthöhe von ca. 2.350 mm . Daraus ergibt sich ein Füllvolumen von ca. 2 m^3 , im Versuchsbetrieb lag das tatsächliche Füllvolumen bei $1,5 \text{ m}^3$. Das Leergewicht beträgt 800 kg und das Betriebsgewicht liegt bei ca. 2.800 kg . Der Betriebsüberdruck beträgt max. 6 bar und der Differenzdruck max. 1 bar . Die maximale Durchflussleistung beläuft sich auf $15 \text{ m}^3/\text{h}$. Der Aktivkohle-Druckfilter ist mit granulierter Kohle vom Typ „Epibon A“ mit der Körnung $8 \times 40 \text{ mesh}$ gefüllt, die Filtergeschwindigkeit liegt bei $5,3 \text{ m/h}$. Das Wasser durchfließt den Druckfilter von oben nach unten. Bei Überschreiten des Differenzdruckes muss der Aktivkohle-Druckfilter in regelmäßigen Abständen zurückgespült werden, um Verstopfungen zu vermeiden. Die Rückspülungen erfolgen manuell mit einer flexiblen Spüleleitung und Nutzwasser vom Hydranten (Brunnenwasser). Die Geschwindigkeit wird während der Rückspülung schrittweise von 3 auf 23 m/h erhöht. Durch die kontinuierliche Betriebsweise und die organische Matrix im Abwasser wird der Filter als biologisch aktiver Filter betrieben.

3) Anthrazitfilter:

Ein Teilstrom von etwa $1 \text{ m}^3/\text{h}$ wird über den **Anthrazitfilter** geleitet (siehe Abbildung 12). Der Filter ist gänzlich mit Hydroanthrazit mit einer Körnung von $1,5$ bis $2,5 \text{ mm}$ gefüllt, die Filtergeschwindigkeit liegt bei $5,1 \text{ m/h}$. Der Anthrazitfilter besteht aus DN 500 Polypropylenrohren und ist mit einer Düsenplatte ausgestattet. Das Filterbett hat eine Höhe von $1,3 \text{ m}$, das resultierende Filterbettvolumen beträgt $0,26 \text{ m}^3$. Durch die kontinuierliche Betriebsweise und die organische Matrix im Abwasser wird der Anthrazitfilter als biologisch aktiver Filter betrieben. Um etwaige Feststoffe zu entfernen, welche den Filter verstopfen können, müssen regelmäßige Rückspülungen durchgeführt werden.



Abbildung 12: Ozon-Nachklingbehälter, Anthrazitfilter und Aktivkohle-Druckfilter (nachgeschaltet), von links nach rechts

2.2.3 ANLAGENTEIL - AKTIVKOHLE-DRUCKFILTER (STAND-ALONE)

Parallel zur Ozonung wird ein Aktivkohle-Druckfilter (Stand-Alone) betrieben. Dabei wird ein Volumenstrom von etwa 3 m³/h vom Ablaufgerinne der Kläranlage mit einer Tauchpumpe direkt zum Filter gepumpt. Im Gegensatz zum oben beschriebenen Aktivkohle-Druckfilter (nachgeschaltet) wird diese Einheit parallel als eigenständige Aufbereitungstechnik betrieben. Eine Abbildung des Filters findet sich in Abbildung 13.

Der Aktivkohle-Druckfilter W 1200 D besteht wie der oben beschriebene Filter (Aktivkohle-Druckfilter nachgeschaltet) aus Edelstahl 1.4301 (Filterdüsen PE-verstärkt). Der Filter hat einen Durchmesser von ca. 1.300 mm und eine Gesamthöhe von ca. 2.350 mm. Daraus ergibt sich ein Aktivkohlefüllvolumen von ca. 2 m³. Im Versuchsbetrieb lag das tatsächliche Füllvolumen bei 1,5 m³ (siehe Kapitel 3.3). Das Leergewicht liegt bei 800 kg und das Betriebsgewicht bei ca. 2.800 kg. Der Betriebsüberdruck liegt bei max. 6 bar und der Differenzdruck bei max. 1 bar. Die maximale Durchflussleistung beläuft sich auf 15 m³/h. Der Aktivkohle-Druckfilter ist mit der granulierten Kohle vom Typ „Epibon A“ mit der Körnung 8 x 40 mesh gefüllt, die Filtergeschwindigkeit liegt bei 2,3 m/h.

Beim Aktivkohle-Druckfilter (Stand-Alone) sowie Aktivkohle-Druckfilter (nachgeschaltet) handelt es sich um idente technische Systeme mit identer Kohle-Füllung, die sich nur durch die Filtergeschwindigkeit unterscheiden.



Abbildung 13: Aktivkohle-Druckfilter im Stand-Alone-Betrieb

2.2.4 ANLAGENTEIL - MESSCONTAINER

Zur kontinuierlichen Überwachung des Pilotanlagenzulaufs wurde ein Messcontainer der TU Wien aufgestellt. Mittels trocken aufgestellter Kreiselpumpe wird ein Teilstrom vom Ablauf der Hauptkläranlage Wien über eine Messwanne (Abbildung 14) wieder zurück in das Ablaufgerinne gefördert. In der Messwanne befinden sich Online-Sensoren, die kritische Parameter zur Beurteilung der Wasserqualität kontinuierlich aufzeichnen. Zur Steuerung und Verarbeitung der Daten wurde seitens der TU Wien eine eigene Messtechnikplattform namens i^{TUW}mon entwickelt (siehe Kapitel 2.3.2).



Abbildung 14: Messwanne im Messcontainer mit installierten Online-Sonden (Messstelle „IN“)

2.3 MESSTECHNIK

2.3.1 MESSSTELLEN UND SONDEN

Für eine kontinuierliche Überprüfung relevanter Parameter in der Versuchsanlage werden Online-Messsonden eingesetzt. Bei den Onlinemessungen gibt es grundsätzlich drei Messstellen, diese sind mit *IN*, *O3-OUT* (Messstrecke) und *OUT-Panel* (Messpanel) bezeichnet. Die jeweiligen bei den Messpunkten zur Anwendung gelangten Messmethoden sind Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3: Messstellen und jeweilige Onlinemessungen

Messstelle	Parameter	Methode	Firma
Messcontainer (IN)	UV	Spektralphotometrie	s::can
	UV/Vis	Spektralphotometrie	s::can
	NH ₄ -N (low)	ionensensitiv	Nadler
	NH ₄ -N (high)	ionensensitiv	Nadler
	Kalium	ionensensitiv	Nadler
	Leitfähigkeit	konduktiv	Hach Lange
	pH	potentiometrisch	Nadler
	Temperatur	Widerstandsmessung	Nadler
	Trübung	Streulichtmessung	Hach Lange
	Redoxpotential	potentiometrisch	Hach Lange
Messstrecke (O3-OUT)	Sauerstoff	Lumineszenzmessung	Hach Lange
	UV	Spektralphotometrie	s::can
Messpanel (OUT-Panel)	Ozon	potentiometrisch	Hach Lange
	UV	Spektralphotometrie	s::can
	Redoxpotential	potentiometrisch	Hach Lange

Die Messstelle *IN* befindet sich im Messcontainer. In der Messstrecke (*O3-OUT*) werden das UV-Spektrum sowie die Ozonkonzentration im Ablauf der Ozonung gemessen. Im Messpanel (*OUT-Panel*) wird zwischen den 10 Messstellen O3-R1, O3-R2, O3-R3, O3-R4, O3-OUT, N1, N2, GAK-N, AF und GAK umgeschaltet. Diese Lösung beinhaltet jeweils eine Messzelle für jede Sonde und ermöglicht durch geeignete Ansteuerung von Magnetventilen und einer Probenförderpumpe durch *i^{TUW}mon* die Erfassung der Parameter. Die Messzellen werden dabei in einer zeitlichen Abfolge wechselnd vom Messmedium durchströmt und eine größere Zahl von Parametern wird mit einem gemeinsamen Sondenaufbau erfasst. Im Messpanel befinden sich Sonden zur Messung des UV-Spektrums, der Ozonkonzentration und des Redoxpotentials.

2.3.2 DIE MESSTECHNIKPLATTFORM *i^{TUW}mon*

Die Software *i^{TUW}mon* (Intelligent Information Monitoring Networks) stellt eine am Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft entwickelte Datenplattform dar und übernimmt die Messdatenerfassung vor Ort, die Verarbeitung durch automatisierte Plausibilitätsprüfung und Alarmierung im Störfall sowie die Weitergabe und Ablage der Messwerte in einem zentralen Datenbestand.

Die Basis einer homogenen und nachvollziehbaren Datensammlung ist ein im gesamten Messnetz einheitlicher und zur UTC-Zeit synchroner Sampling-Zeitstempel. Neben den Messdaten selbst sind auch sämtliche Metadaten auf die gleiche Zeitbasis bezogen und ermöglichen so einen nachvollziehbaren Stationsbetrieb und umfangreiche Post-Mortem-Analysen im Fehlerfall. Aufbauend auf diesem Zeitstempel findet eine Abstraktion der Messdaten in ein offenes, konsistentes und herstellerunabhängiges Datenformat statt. Zu diesem Zwecke stehen mittlerweile zu fast allen Hersteller-Implementierungen kompatible Schnittstellen zur Verfügung und die Geräte können ohne zusätzlichen Aufwand in das Messnetz eingebunden werden. *i^{TUW}mon* verknüpft somit Messwerte aus Qualitätsmessungen (Onlinesonden) mit Aufzeichnungen zu Betriebszuständen, die zum Zeitpunkt der jeweiligen Messungen gegeben waren und stellt somit die Basis für die folgende Datenaufbereitung dar.

Direkt nach der Messdatenerfassung findet auf der Messstation selbst eine automatische Qualitätsbeurteilung basierend auf stationsspezifischen, statistischen Kriterien statt. Die Prüfergebnisse werden dem Benutzer sofort in Form einer Codierung mit Ampel-Farben präsentiert und gemeinsam mit den Rohdaten redundant in einem Datenarchiv vor Ort und in einem weiteren am zentralen Server abgelegt. Basierend auf dieser Qualitätszuweisung werden Störungs- und Alarmmeldungen generiert, die per E-Mail und SMS den für die Anlage zuständigen Stellen weitergeleitet werden. Diese Vorgehensweise ermöglicht die zeitnahe Detektion von Messfehlern und Geräte-Fehlfunktionen und in weiterer Folge einen Eingriff zur Betriebswiederherstellung über einen Fernwartungszugang.

Sämtliche Anlagendokumentationen, Wartungsdaten und -prozeduren sowie Handbücher der eingesetzten Geräte werden von zentraler Stelle aus verwaltet und stehen zu jeder Zeit dem Benutzer vor Ort zur Verfügung. Nach erfolgter Wartung werden die aktuellen Datenbestände wieder in die Zentrale übertragen und somit steht allen Beteiligten ein gemeinsamer, gleichartiger Datensatz zur Verfügung. Der Fernwartungszugang zur Anlage ermöglicht eine ereignisgesteuerte und bedarfsgerechte Wartungsplanung.

Die Architektur des Messnetzes lässt sich in drei Ebenen gliedern:

- *i^{TUW}mon.Acquisition*:
Die Datenerfassung selbst bildet die unterste Ebene der Messapplikation, umfasst die zeitliche Steuerung der Abläufe Messen/Reinigen und findet vor Ort auf der Station statt.
- *i^{TUW}mon.DataToInformation*:
Die erweiterte Datenverarbeitung, Plausibilitätsprüfung, Alarmierung und Aggregation ist Teil dieser Ebene. Die Darstellung der Visualisierung für die Anlagenüberwachung durch die HKA-Warte findet ebenfalls in dieser Ebene statt.

- *i*^{TUW}mon.Presentation:
Der Benutzer agiert hauptsächlich mit dieser Anwendungsschicht direkt vor Ort oder durch Zugriff aus der Ferne; die gesammelten und bewerteten Ergebnisse, erweitert um Metadaten aus Wartung und Labor, werden hier zur Darstellung gebracht.

i^{TUW}mon.ACQUISITION

Das Modul „Acquisition“ repräsentiert das Messprogramm auf der Station selbst und dient zur zentralen Erfassung der Messgrößen sowie der Betriebszustände der Ozon und GAK-Anlagenteile. Der zeitliche Charakter der Messungen wird vom Benutzer vorgegeben, z. B. „10 Messungen pro Stunde“ und vom System entsprechend umgesetzt. Die Zeiten der Sondenreinigung mittels Druckluft werden ebenso vom Benutzer vorgegeben. Der Algorithmus der Zeitsteuerung setzt diese Vorgaben im Messbetrieb um und löst gleichzeitige Anforderungen (z. B. „Messen und Reinigen zur vollen Stunde“) entsprechend einer Priorisierung um; die Messdatenerfassung hat im Normalbetrieb Vorrang vor den Reinigungszyklen. Im Fehlerfall werden die Prioritäten automatisiert angepasst und das Ziel der Wiederherstellung eines normalen Messbetriebs z. B. durch Auslösung eines zusätzlichen Reinigungszyklus erhält eine höhere Priorität im Vergleich zur Messung.

Die Benutzeroberfläche ist in Abbildung 15 dargestellt. Jeder Messkanal wird in einer Zeile der Benutzeroberfläche dargestellt. Der erste Zahlenwert entspricht dem letzten abgelegten Datenpunkt zum Zeitpunkt (Zeitbasis „sampled“), der zweite Zahlenwert repräsentiert den aktuell auf der Datenschnittstelle vorliegenden Wert (Zeitbasis „live“). Zum Zeitpunkt einer geplanten Messung wird also der aktuelle Wert auf der Schnittstelle in den aktuellen Wert des Messzeitpunktes übertragen und gespeichert. Die farbigen Felder repräsentieren jeweils die auf Messungen angewendeten statistischen Tests und ihr Ergebnis (grün: Daten in Ordnung; gelb: Daten noch in Ordnung; rot: Daten außerhalb der erlaubten Grenzen).

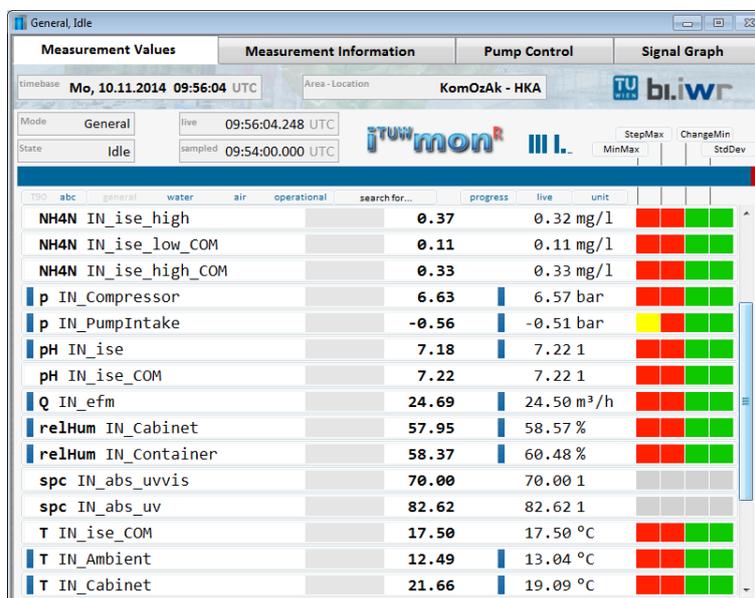


Abbildung 15: Darstellung des Hauptfensters von *i*^{TUW}mon im Messmodus „General“

Zusätzlich zu den dargestellten Momentwerten der Messkanäle besteht auch die Möglichkeit, den Zeitverlauf der Signale innerhalb der letzten 24 Stunden in einer konfigurierbaren Übersicht zur Darstellung zu bringen (siehe Abbildung 16). Der Benutzer hat die Möglichkeit, bis zu vier Kanäle auf zwei Achsen verschiedener Skalierung darzustellen. Dies dient zur Visualisierung von Trends in den aufgezeichneten Messgrößen (Messwerte sowie Verfahrenstechnik) und wurde zum Beispiel für die Abschätzung von Zeitpunkten für Filtrerrückspülungen, Schmutzfängerreinigungen sowie Wartungsarbeiten an den KomOzAk-Anlagenteilen herangezogen.

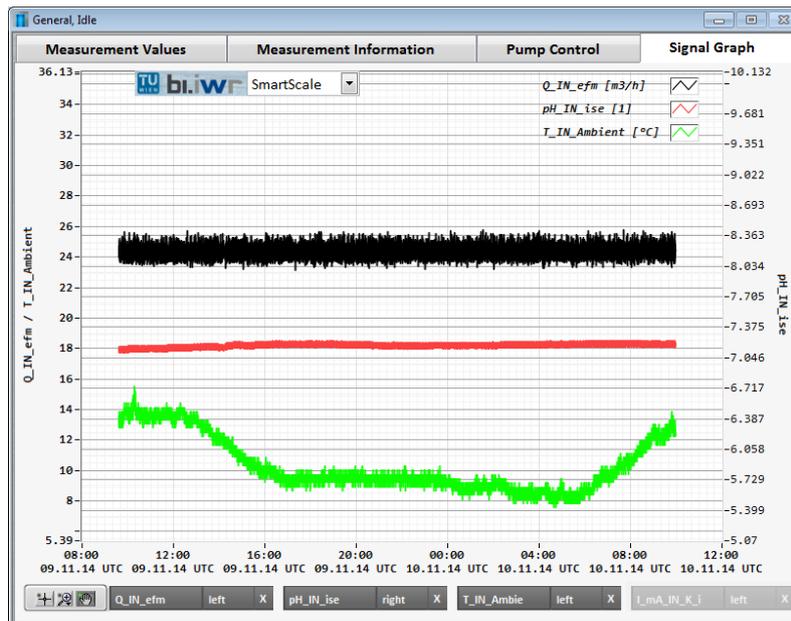


Abbildung 16: Messdatendarstellung im „Signal Graph“

i^{TUW}mon.DATATOINFORMATION

Direkt nach der Messung werden die Daten im Modul „DataToInformation“ konfigurierbaren, statistischen Tests unterzogen. Basierend auf diesen Kriterien werden entsprechende Störungs- und Alarmmeldungen generiert und automatisiert versendet. Die Kriterien sind dabei spezifisch dem jeweiligen Messort zugeordnet und werden basierend auf Erfahrungswerten bzw. Modellierungen zugewiesen. Öffnungswinkel von Ventilen für den Ozonetrug mittels Injektoren, Informationen über kritische Systemdrücke oder Wasserspiegellagen sind hierfür Beispiele, für die Alarm- bzw. Störmeldungen konfiguriert wurden. Eine weitere Aufgabe dieser Schicht ist die automatische Erstellung von Berichten und Publikation der Daten bzw. des Anlagenzustands auf einer für bestimmte Benutzer freigeschalteten, statischen Weboberfläche ohne dafür weitere notwendige Zusatzprogramme bzw. Browser-Plugins. Der Inhalt der Seite wird über JavaScript nach spätestens drei Sekunden auf Letztstand gebracht und umfasst neben den Messergebnissen selbst auch textuelle (Summen-)Meldungen betreffend dem Anlagenzustand. Parallel dazu sind für ein bestimmtes Set an Messpunkten die Generierung von Summen-Alarmen und der automatische Versand per SMS im Falle einer Störung bzw. eines Anlagenausfalls vorgesehen. Dies stellt eine zentrale Voraussetzung für die Implementierung der technischen Verfahren in den Routinebetrieb von Kläranlagen sowie einen kontinuierlichen 24/7-Betrieb dar.

Abbildung 17 zeigt beispielhaft eine Darstellung des Anlagenzustands auf der internen Webseite und ist geeignet, einen schnellen Überblick über den Systemzustand von jedem mobilen, mit dem VPN verbundenen Endgerät, zu erreichen.

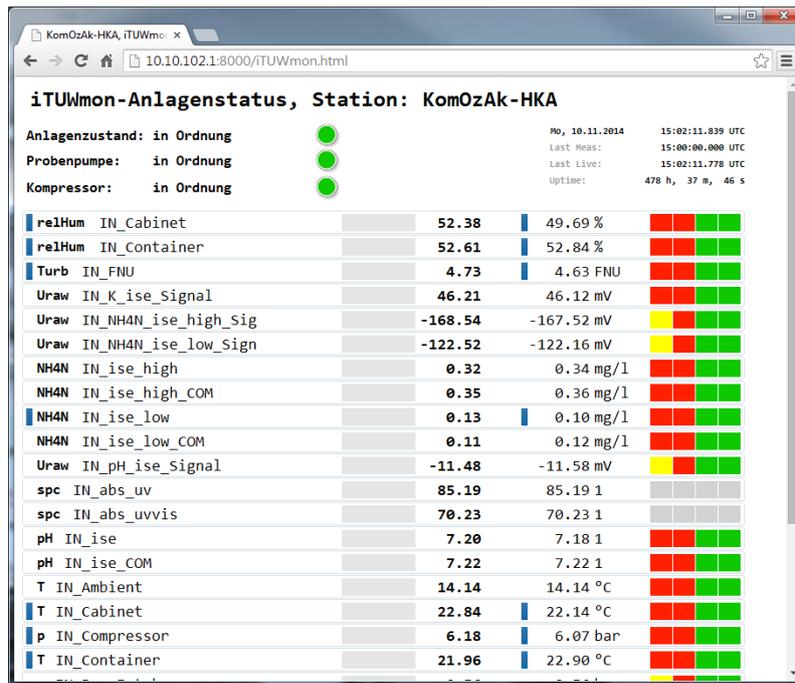


Abbildung 17: Visualisierung des Anlagenzustandes auf interner Webseite

In Abbildung 18 ist die Visualisierung für den Einsatz der Fernüberwachung durch den Bereitschaftsdienst der Kläranlage dargestellt. Die drei Anlagenteile werden jeweils mit ihrem Betriebszustand und den dazugehörigen Einzelmeldungen auf einem iPad, welches mit dem Messnetz-VPN verbunden ist, angezeigt. Im Alarmierungsfall werden, abhängig von der Schwere des aufgetretenen Fehlers, die weitere Vorgehensweise (Kontrollgang) beziehungsweise die Kontaktdaten des aktuell verfügbaren Ansprechpartners aus dem KomOzAk-Team eingeblendet.

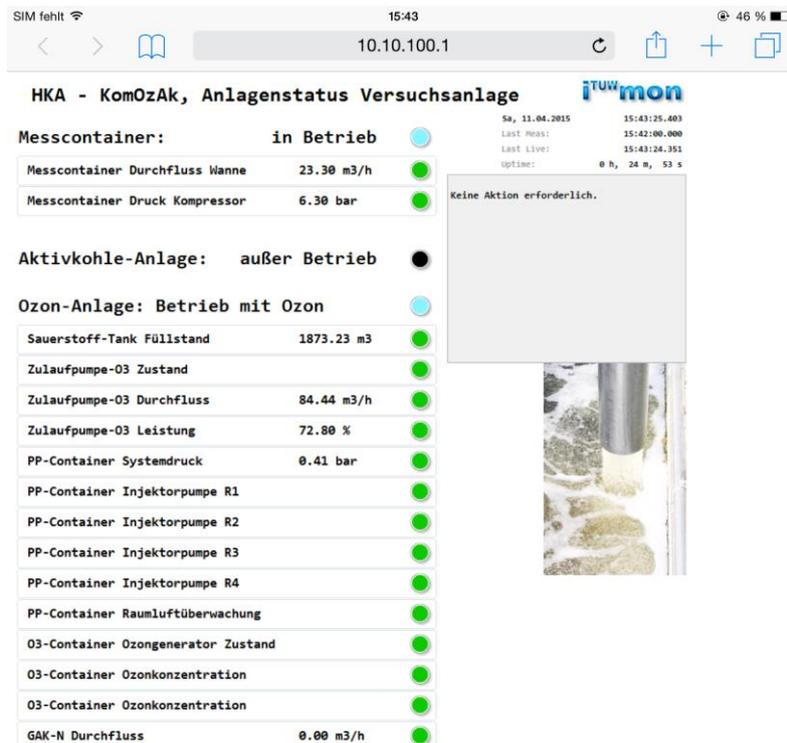


Abbildung 18: Visualisierung des Anlagenzustandes für die Betriebsüberwachung über Fernzugriff

iTUWmon.PRESENTATION

In der Schicht „Presentation“ findet die Datendarstellung über längere Zeiträume statt. Das Programm „Examine“ ist dazu auf den Arbeitsplatzrechnern der Mitarbeiter installiert und ermöglicht, nach Auswahl eines jeweils interessanten Zeitbereichs, die Darstellung der kompletten Datensätze des betreffenden Projektes (siehe Abbildung 19) und liefert somit die Basis für weitergehende Datenauswertungen und Interpretationen. Neben der reinen Datendarstellung sind auch leistungsfähige Exportroutinen in ein genormtes Datenformat zur Weiterverarbeitung vorgesehen. Neben der Möglichkeit, den aktuell hervorgehobenen, interessanten Bereich als Bild abzulegen umfasst der „Merged Export“ sämtliche Messdaten aller Sonden auf der Station, automatisch ausgerichtet auf einen gemeinsamen, messnetzweit gültigen Zeitstempel. Der Benutzer muss demnach nicht mehr die Logdaten verschiedener Endgeräte in zeitliche Übereinstimmung bringen – sie stehen auf Knopfdruck und über die gesamte Betriebszeit gesehen zur Verfügung.

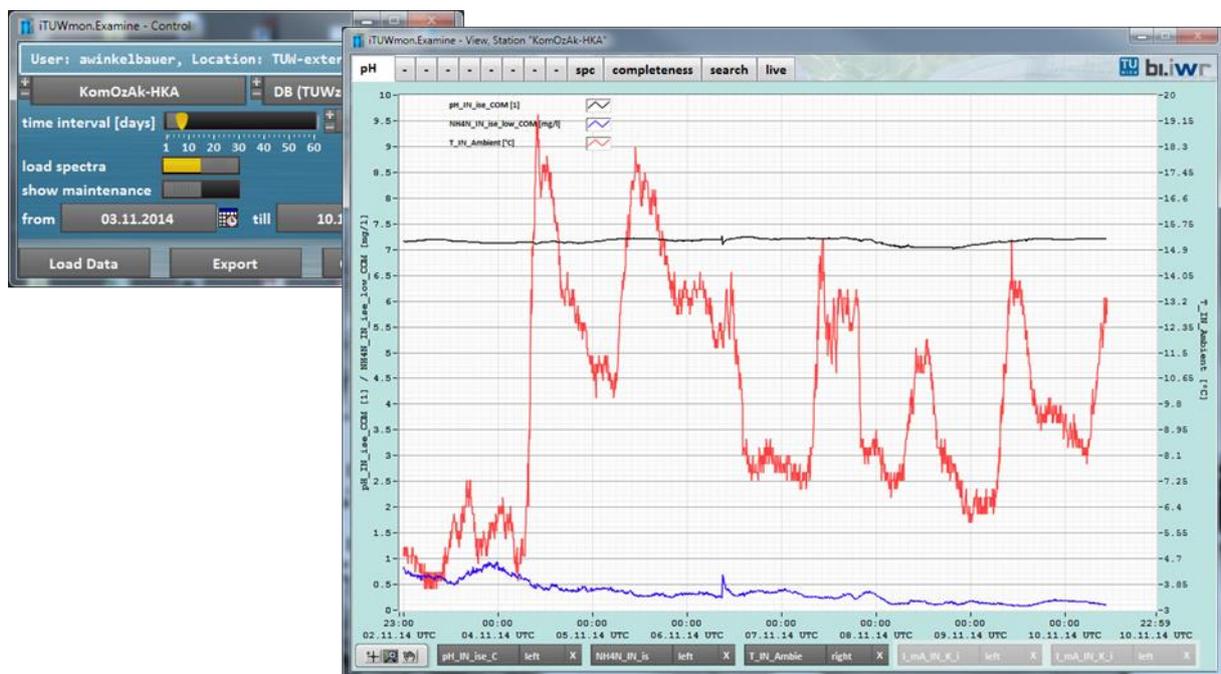


Abbildung 19: Benutzeroberfläche vom Datensichtungs- und Exporttool

3 VERSUCHSBETRIEB

3.1 OZONUNG

Die Ozonung wurde am 25.06.2014 in Betrieb genommen und bis Anfang Mai 2015 diskontinuierlich, im Präsenzbetrieb betrieben. Anschließend erfolgte bis 14.10.2015 ein kontinuierlicher, automatisierter Betrieb. Der Versuchsbetrieb der Ozonung erfolgte bei unterschiedlichen Betriebseinstellungen und Bedingungen (Trocken- bzw. Mischwasserzulauf zur Kläranlage). Die Ozonung wurde in unterschiedlicher Reaktorkonfiguration (seriell/parallel), mit unterschiedlichem Reaktorvolumen (Anzahl Reaktoren) und unterschiedlichen Betriebseinstellungen (hydraulische Durchflussmenge, Ozondosis) betrieben. Mittelwerte, Minimum und Maximum ausgewählter Prozessparameter sind in Tabelle 4 dargestellt. Die Beschickungsmenge ist sowohl für den gesamten Betriebszeitraum als auch separat für den Seriell- und den Parallelbetrieb aufgezeigt. Beim Seriellbetrieb wurden ca. zwei Drittel der Messkampagnen mit drei in Serie geschalteten Reaktoren durchgeführt. Um die Aufenthaltszeit trotz unterschiedlichen Betriebs vergleichbar zu gestalten, wurde auch die Durchflussmenge entsprechend angepasst. Die mittlere Aufenthaltszeit in der Ozonung betrug 11 min, während sie in der Ozonung inkl. Ozon-Nachklingbehälter 25 min betrug.

Tabelle 4: Betriebsparameter (MW, Min-/Max-Werte) während der Ozonung

Durchfluss Zulaufpumpe m ³ /h	spezifische Ozondosis g O ₃ /g DOC	HRT* min (Ozonung)	HRT min (Ozonung +Ozon- Nachklingbehälter)
70 (45 - 95)			
S: 63 (45 - 95)	0,69 (0,18 - 1,22)	11 (10 - 14)	25 (18 - 37)
P: 74 (45 - 95)			

* hydraulische Aufenthaltszeit

S Seriellbetrieb

P Parallelbetrieb

Als Standardeinstellung außerhalb von Messkampagnen mit spezifischen Fragestellungen und Einstellungen wurde für den kontinuierlichen Betrieb eine spezifische Ozondosis von rund 0,7 g O₃/g DOC bei einer hydraulischen Aufenthaltszeit in den Ozonreaktoren von ca. 10 min im Parallelbetrieb gewählt. Die spezifische Ozondosis wurde im Verlauf des Versuchsbetriebs zwischen 0,2 und 1,2 g O₃/g DOC variiert. Während das Gas beim Parallelbetrieb in alle Ozonreaktoren eingetragen wurde, erfolgte der Eintrag beim Seriellbetrieb mit unterschiedlichen Aufteilungen, um im Kaskadenbetrieb die Optimierungen des Ozoneintrags in Hinblick auf Maximierung der Entfernung organischer Spurenstoffe zu testen. Folgende Varianten des Ozoneintrags wurden im Seriellbetrieb getestet (Anteile der Gasmenge in Klammer „x/3“ = x Drittel der auf Basis von Z_{spez}, DOC und Wassermenge vom Leitsystem errechneten Ozonmenge):

- gesamte Gasmenge in R1 eingetragen (3/3+0+0)
- gleichwertige Aufteilung der Gasmenge in alle drei betriebenen Reaktoren (1/3+1/3+1/3)
- ein Drittel der Gasmenge in R1 und zwei Drittel in R2 (1/3+2/3+0)
- zwei Drittel der Gasmenge in R1 und ein Drittel in R3 (2/3+0+1/3)
- jeweils die Hälfte der Gasmenge in R1 und R3 (1/2+0+1/2)

Im Präsenzbetrieb vor dem kontinuierlichen Durchlaufbetrieb betrug die eingetragene Gasmenge in der Regel 6 m³/h. Während des kontinuierlichen Betriebs wurde sie zuerst auf 4,5 und danach auf 4 m³/h reduziert, da die geringere Gasmenge einen stabileren Betrieb der Injektorpumpen gewährleistete.

3.2 NACHBEHANDLUNG

3.2.1 OZON-NACHKLINGBEHÄLTER

Die beiden Nachklingbehälter können entweder einzeln oder gemeinsam (parallel) betrieben werden, was sich auf die hydraulische Aufenthaltszeit auswirkt. Die Aufteilung auf die zwei Behälter kann mittels Regelklappen so eingestellt werden, dass sich eine gleichmäßige Beschickung ergibt. In der Regel wurden beide Reaktoren beschickt und nur bei 13 von 59 Kampagnen wurde ein Behälter außer Betrieb genommen.

3.2.2 AKTIVKOHLE-DRUCKFILTER (NACHGESCHALTET)

Der der Ozonung nachgeschaltete Aktivkohle-Druckfilter (GAK-N) wurde im Oktober 2013 gestellt und am 01.07.2014 in Betrieb genommen. Der Filter ist mit granulierter Aktivkohle („Epibon A“ der Körnung 8 x 40 mesh) gefüllt. Vor der Inbetriebnahme wurde die Aktivkohle im Druckfilter bis über die Oberfläche der Filterschicht mit Wasser befüllt. Durch die Wässerung füllen sich die offenen Porenräume der Aktivkohle mit Wasser, wodurch bei der ersten Rückspülung ein durch Auftrieb verursachter Kohleverlust minimiert wird. Nach über 24 Stunden Wässerung wurde der Druckfilter rückgespült. Als Rückspülwasser wurde Nutzwasser (Brunnenwasser) verwendet. Dabei wurde zu Beginn mit einem Volumenstrom von 4 m³/h (Filtergeschwindigkeit von 3 m/h) rückgespült, der Durchfluss wurde kontinuierlich bis auf 30 m³/h (Filtergeschwindigkeit von 23 m/h) gesteigert. Es wurde so lange rückgespült, bis das Rückspülwasser klar war, da durch die Rückspülung Feinkornanteile, die im Aktivkohle-Druckfilter aufschwimmen, entfernt werden. Das Füllvolumen lag bei 1,5 m³.

Der Aktivkohle-Druckfilter (nachgeschaltet) wurde von Anfang Juli 2014 bis Mitte Oktober 2015 betrieben, wobei der Start des kontinuierlichen Dauerbetriebs Anfang Mai 2015, bei ca. 1.400 Bettvolumina (Bettvolumen = m³ durchgesetztes Volumen/m³ Füllvolumen) erfolgte. Der der Ozonung nachgeschaltete Aktivkohle-Druckfilter wurde bis Projektende mit insgesamt 17.035 m³ ozoniertem Kläranlagenablauf beschickt. Bei einem Füllvolumen von 1,5 m³ ergeben sich somit 11.357 erreichte Bettvolumina. Dabei wurde der Aktivkohle-Druckfilter mit einem Volumenstrom von ca. 7 m³/h (Q-Soll) betrieben. Bei diesem Volumenstrom werden im Dauerbetrieb 112 Bettvolumina täglich bzw. 784 Bettvolumina wöchentlich erreicht.

Tabelle 5 zeigt die Kenndaten des Aktivkohle-Druckfilters (nachgeschaltet). Der Tabelle kann die Filtergeschwindigkeit sowie die Kontaktzeit des der Ozonung nachgeschalteten Aktivkohle-Druckfilters bei einem eingestellten Volumenstrom von 7,0 m³/h entnommen werden.

Tabelle 5: Kenndaten GAK-N

Parameter	
Füllvolumen	1,5 m ³
Volumenstrom	7,0 m ³ /h
Filtergeschwindigkeit	5,3 m/h
Kontaktzeit	12,9 min

Die Regelung des Volumenstroms zum Aktivkohle-Druckfilter (nachgeschaltet) erfolgte manuell mittels Kugelhahn vor Ort. Der Durchfluss wurde mittels IDM (magnetisch-induktive Durchflussmessung) gemessen und kontinuierlich aufgezeichnet (i^{TUW}mon), der Wasserstand wurde vor Ort abgelesen. Die Bettvolumina wurden mit der durchgesetzten Wassermenge aus dem Wasserstand des IDM ermittelt. Der Aktivkohle-Druckfilter wurde insgesamt 13 Mal rückgespült (manuelle Rückspülung), was im Dauerbetrieb eine durchschnittliche Filterlaufzeit zwischen den Rückspülungen von einer Woche bedeutet. Der Steuerparameter für die Rückspülung war der Behälterdruck. Der Aktivkohlefilter wurde ab einem Behälterdruck von ca. 0,4 bar rückgespült, da ab diesem Behälterdruck Q-Soll (7,0 m³/h) nicht mehr erreicht

werden konnte. Die Rückspülung erfolgte analog der ersten Rückspülung, der Volumenstrom wurde alle 5 Minuten um 5 m³/h erhöht. Insgesamt wurde für ca. 30 Minuten rückgespült. Im Dauerbetrieb war ca. wöchentlich eine Rückspülung notwendig.

3.2.3 ANTHRAZITFILTER

Der der Ozonung nachgeschaltete Anthrazitfilter wurde am 04.08.2014 in Betrieb genommen. Der Anthrazitfilter war ursprünglich als Zweischichtfilter mit einer Grob- (Hydroanthrazit) und einer darunterliegenden Feinschicht (Filtersand) geplant. Da im nachgeschalteten Anthrazitfilter nur biologische Aktivität aufgebaut werden soll und der Feststoffrückhalt in der gegenständigen Anwendung nicht von Bedeutung ist, wurde dieser schlussendlich nur mit Hydroanthrazit gefüllt (Körnung 1,5 bis 2,5 mm), da dadurch längere Filterlaufzeiten erreicht werden können. Hydroanthrazit hat im Vergleich zu grobem Filtersand den Vorteil, dass er rauer ist und somit mehr Oberfläche für den auszubildenden Biofilm aufweist.

Der Anthrazitfilter wurde von Anfang August 2014 bis Mitte Oktober 2015 betrieben, wobei der Start des Dauerbetriebs Anfang Mai 2015, bei ca. 800 Bettvolumina erfolgte. Der Anthrazitfilter wurde mit insgesamt 2.530 m³ ozoniertem Kläranlagenablauf beschickt. Bei einem Füllvolumen von 0,26 m³ ergeben sich 9.731 erreichte Bettvolumina. Der Anthrazitfilter wurde mit einem Volumenstrom von ca. 1 m³/h (Q-Soll) betrieben. Bei diesem Volumenstrom werden im Dauerbetrieb 92 Bettvolumina täglich bzw. 646 Bettvolumina wöchentlich erreicht.

Tabelle 6 zeigt die Kenndaten des Anthrazitfilters. Der Tabelle kann die Filtergeschwindigkeit sowie die Kontaktzeit bei einem eingestellten Volumenstrom von 1,0 m³/h entnommen werden.

Tabelle 6: Kenndaten AF

Parameter	
Füllvolumen	0,26 m ³
Volumenstrom	1,0 m ³ /h
Filtergeschwindigkeit	5,1 m/h
Kontaktzeit	15,3 min

Die Regelung des Volumenstroms zum Anthrazitfilter erfolgte manuell mittels Kugelhahn vor Ort. Der Schwebekörper-Durchflussmesser im Zulaufrohr zum Anthrazitfilter (Auro Austria GmbH) wurde im Jänner 2015 mit einem Messwertsensor (Messwertsensor Z 60, Auro Austria GmbH) nachgerüstet, der ein binäres Signal (Unter-/Überschreitung eines eingestellten Durchflusses) ausgibt. Der Schwebekörper-Durchflussmesser wurde mit dem Messwertsensor nachgerüstet, da für den Winterbetrieb die kontinuierliche Überwachung eines minimalen Durchflusses notwendig war. Der Durchfluss zum Anthrazitfilter wurde nicht kontinuierlich aufgezeichnet, die Bettvolumina wurden mit der durchgesetzten Wassermenge, die mittels Wasserzähler gemessen wurde, ermittelt. Der Wasserstand musste vor Ort am Wasserzähler abgelesen werden.

Der Anthrazitfilter wurde insgesamt 7 Mal rückgespült (manuelle Rückspülung), was im Dauerbetrieb eine durchschnittliche Filterlaufzeit zwischen den Rückspülungen von 2 Wochen bedeutet. Da der Anthrazitfilter mit keiner Druckmessung ausgestattet war, wurde dieser rückgespült, wenn der Volumenstrom von 1,0 m³/h trotz vollständig geöffnetem Kugelhahn nicht mehr erreicht werden konnte. Die Rückspülung erfolgte mit Brunnenwasser bei einem konstanten Volumenstrom. Der Filter wurde so lange rückgespült (ca. 15 Minuten), bis das Rückspülwasser klar war.

3.3 AKTIVKOHLE-DRUCKFILTER (STAND-ALONE)

Der Aktivkohle-Druckfilter im Stand-Alone-Betrieb wurde Ende Oktober 2013 bereitgestellt und am 02.07.2014 in Betrieb genommen. Der Filter war mit granulierter Aktivkohle („Epibon A“ der Körnung 8 x 40 mesh) gefüllt. Die Rückspülung des Aktivkohle-Druckfilters im Stand-Alone-Betrieb erfolgte analog der Rückspülung des nachgeschalteten Aktivkohle-Druckfilters (siehe Kapitel 3.2.2). Das Füllvolumen nach der ersten Rückspülung lag wie beim nachgeschalteten Aktivkohle-Druckfilter bei 1,5 m³.

Der Aktivkohle-Druckfilter im Stand-Alone-Betrieb wurde von Anfang Juli 2014 bis Mitte Oktober 2015 betrieben, wobei der Start des Dauerbetriebs Mitte Jänner 2015, bei ca. 500 Bettvolumina erfolgte. Der Aktivkohle-Druckfilter wurde mit insgesamt 14.488 m³ Kläranlagenablauf beschickt. Bei einem Füllvolumen von 1,5 m³ ergeben sich somit 9.659 erreichte Bettvolumina. Der Aktivkohlefilter (Stand-Alone) wurde mit einem Volumenstrom von ca. 3 m³/h (Q-Soll) betrieben (Ausnahme: Q-Soll von 5 m³/h zwischen 18.02.2015 und 04.03.2015). Bei einem Volumenstrom von 3 m³/h werden im Dauerbetrieb 48 Bettvolumina täglich bzw. 336 Bettvolumina wöchentlich erreicht.

Tabelle 7 zeigt die Kenndaten des Aktivkohle-Druckfilters (Stand-Alone). Der Tabelle kann die Filtergeschwindigkeit sowie die Kontaktzeit bei einem eingestellten Volumenstrom von 3,0 m³/h entnommen werden.

Tabelle 7: Kenndaten GAK

Parameter	
Füllvolumen	1,5 m ³
Volumenstrom	3,0 m ³ /h
Filtergeschwindigkeit	2,3 m/h
Kontaktzeit	30,0 min

Die Regelung des Volumenstroms zum Aktivkohle-Druckfilter erfolgte manuell mittels Kugelhahn vor Ort (s. a. Kapitel 4.2). Die Bettvolumina wurden mit der durchgesetzten Wassermenge, die mittels Wasserzähler gemessen wurde, ermittelt.

Der Aktivkohle-Druckfilter im Stand-Alone-Betrieb wurde insgesamt 10 Mal rückgespült (manuelle Rückspülung). Der Steuerparameter für die Rückspülung war der Behälterdruck. Der Aktivkohle-Druckfilter wurde ab einem Behälterdruck von ca. 0,8 bar rückgespült. Die Rückspülung wurde analog der Rückspülung des nachgeschalteten Aktivkohle-Druckfilters durchgeführt (siehe Kapitel 3.2.2). Im Dauerbetrieb war ca. zwei Mal monatlich eine Rückspülung notwendig.

Abbildung 20 zeigt exemplarisch den Anstieg des Behälterdrucks des Aktivkohlefilters zwischen zwei Rückspülungen (Zeitraum zwischen 4. Rückspülung am 04.05.2015 und 5. Rückspülung am 22.05.2015). Der Behälterdruck wurde nicht kontinuierlich aufgezeichnet, sondern wurde vor Ort am Manometer abgelesen. Die Abbildung zeigt, dass der Anstieg des Behälterdrucks zwischen den beiden Rückspülungen einem linearen Verlauf folgt.

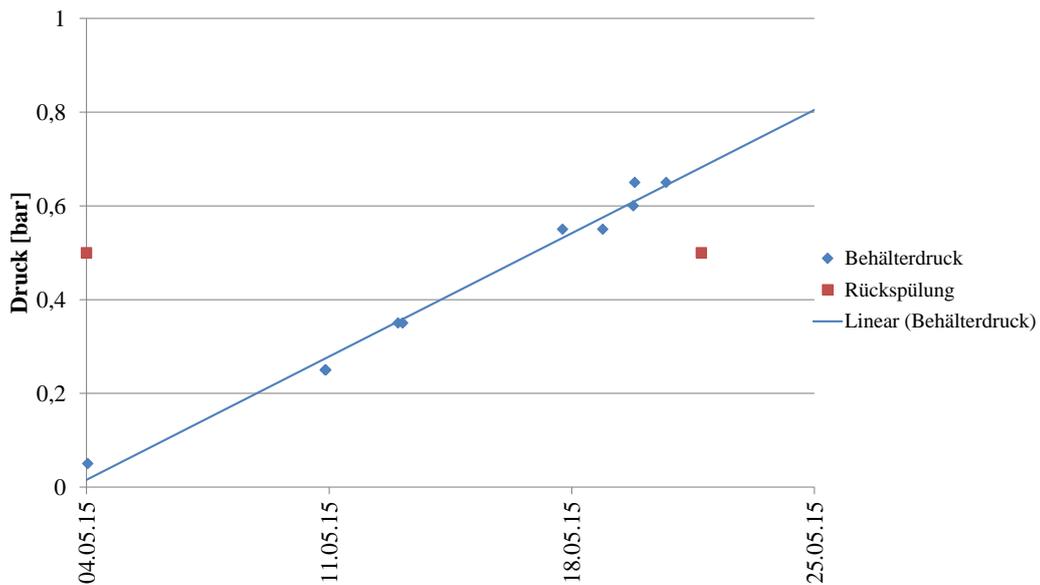


Abbildung 20: Anstieg des Behälterdrucks (GAK) nach Rückspülung

Tabelle 8 zeigt wichtige Zeitpunkte während des Versuchsbetriebs des Aktivkohle-Druckfilters (Stand-Alone). Der Volumenstrom zum Filter wurde vom 18.02.2015 bis zum 04.03.2015 erhöht, um die Auswirkungen einer höheren Filtergeschwindigkeit zu testen. Während des Versuchsbetriebs gab es zudem drei Ausfälle der Zulaufpumpe zum Aktivkohlefilter. Die ersten beiden Ausfälle waren auf Lagerschäden der Pumpe zurückzuführen. Die Pumpe wurde in beiden Fällen gegen eine neue Pumpe ausgetauscht. Der 3. Pumpenausfall ist auf einen fehlerhaften Einbau der Pumpe nach dem 2. Pumpenausfall zurückzuführen. Nachfolgend ist der Versuchsbetrieb der Aktivkohleeinheit genauer beschrieben. Alle Ausfälle sollten in einem Routinebetrieb nicht auftreten.

Tabelle 8: Ereignisse beim Betrieb des GAK-Stand-Alone Filters

Datum	Meilenstein/Ereignis	Wasserstand [m³]	Bettvolumina
02.07.2014	Inbetriebnahme	0	0
12.01.2015	Start Dauerbetrieb	737	492
18.02.2015	Erhöhung Q-Soll von 3 m³/h auf 5 m³/h	2.861	1.908
04.03.2015	Verringerung Q-Soll von 5 m³/h auf 3 m³/h	3.960	2.640
04.03.2015	Sieb aus Wasserzähler entfernt	3.958	2.639
29.03.2015- 17.04.2015	Pumpenausfall	5.539	3.693
07.07.2015- 11.08.2015	Pumpenausfall	10.914	7.276
17.08.2015- 25.08.2015	Pumpenausfall	11.211	7.474
14.10.2015	Außerbetriebnahme (Projektende)	14.488	9.659

Wie Tabelle 8 entnommen werden kann, wurde der Volumenstrom in der Zeit von Mitte Februar bis Anfang März von 3 auf 5 m³/h erhöht, um mehr Bettvolumina im gleichen Zeitraum erreicht zu können und die Auswirkungen einer erhöhten Filtergeschwindigkeit zu erkennen. Abbildung 21 zeigt den Volumenstrom zum Aktivkohle-Druckfilter (Stand-Alone) in diesem Zeitraum (18.02.2015 bis 05.03.2015). Der Abbildung kann entnommen werden, dass der eingestellte Volumenstrom vor allem ab dem 23.02.2015 innerhalb weniger Stunden durch die rasche Verlegung des Schmutzfängers vor dem Aktivkohle-Druckfilter rasch

abnahm und somit eine tägliche Reinigung des Schmutzfängers und Nachregelung des Volumenstroms vor Ort notwendig war, was einem kontinuierlichen Betrieb zugegen lief. Da die Aktivkohle-Anlage zum Ausbau und zur Reinigung des Schmutzfängers jedesmal außer Betrieb genommen werden musste ($Q = 0 \text{ m}^3/\text{h}$), können die notwendigen Reinigungsarbeiten am Schmutzfänger der Abbildung entnommen werden.

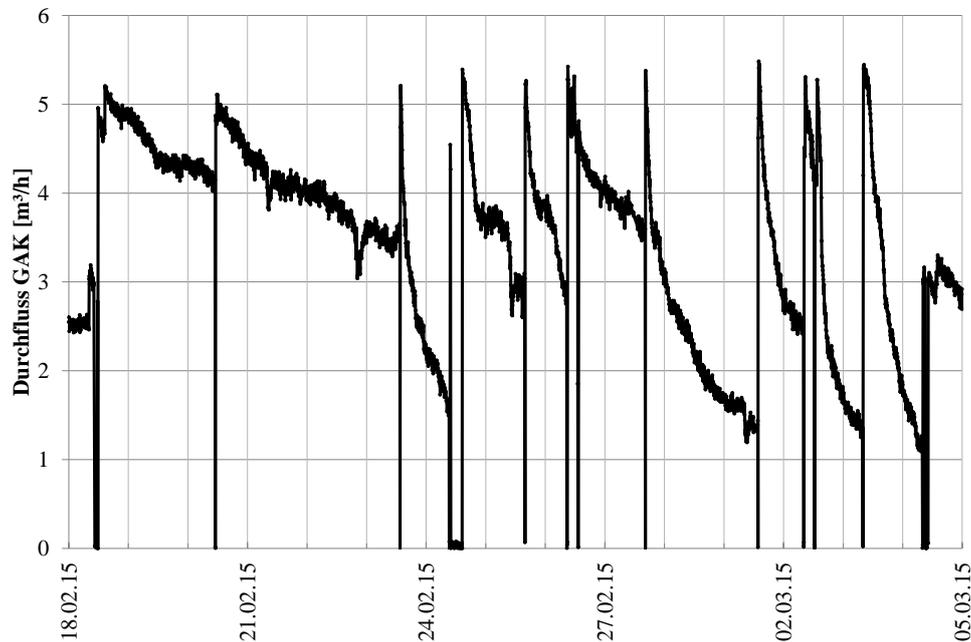


Abbildung 21: Volumenstrom [m^3/h] zum Aktivkohle-Druckfilter (Stand-Alone) in der Zeit vom 18.02.2015 bis 05.03.2015 (Q -Soll = $5 \text{ m}^3/\text{h}$)

Am 04.03.2015 wurde bei der Reinigung des Schmutzfängers, der nach der GAK-Zulaufpumpe und vor dem GAK-Wasserzähler eingebaut ist (siehe Abbildung 22) das Sieb, das im Wasserzähler vor dem Flügelrad zum Schutz des Zählers vor Verunreinigungen sitzt, nach dem GAK-Schmutzfänger gefunden. Dieses hatte sich vermutlich durch Druckstöße gelöst. Wie Abbildung 22 zeigt, war dieses Sieb stark veralgt und mit Schwebstoffen belegt. Da dieses Sieb wie ein zusätzlicher Schmutzfänger wirkte, war es für die rasche Abnahme des Volumenstroms zum Aktivkohle-Druckfilter verantwortlich. Nach dem Entfernen dieses Siebs wurde der Volumenstrom von $3 \text{ m}^3/\text{h}$ wieder eingestellt und es konnte ein durchgehend stabiler Betrieb mit konstantem Volumenstrom sichergestellt werden.

Abbildung 23 zeigt den Volumenstrom zum Aktivkohle-Druckfilter (Stand-Alone) während des Zeitraums vom 22.06.2015 bis zum 02.07.2015. Die Abbildung zeigt den stabilen Betrieb des Aktivkohle-Druckfilters im Stand-Alone-Betrieb mit konstantem Volumenstrom (Q -Soll = $3 \text{ m}^3/\text{h}$). Nach der Reinigung des Schmutzfängers am 22.06.2015 blieb der eingestellte Volumenstrom bis zur nächsten Reinigung des Schmutzfängers (01.07.2015) konstant. Die Schwankungen der Durchflussmenge (siehe Abbildung 23) ergeben sich durch die verhältnismäßig großen Signalschwankungen der kontinuierlichen Schwebkörper-Durchflussmessung, die auf Störeinflüsse und die große Leitungslänge der Anbindung des zugehörigen analogen Messsignals zurückzuführen sind.



Abbildung 22: Foto links: Einbau GAK-Schmutzfänger, Foto rechts: Sieb von Wasserzähler (links) und belegter GAK-Schmutzfänger (rechts)

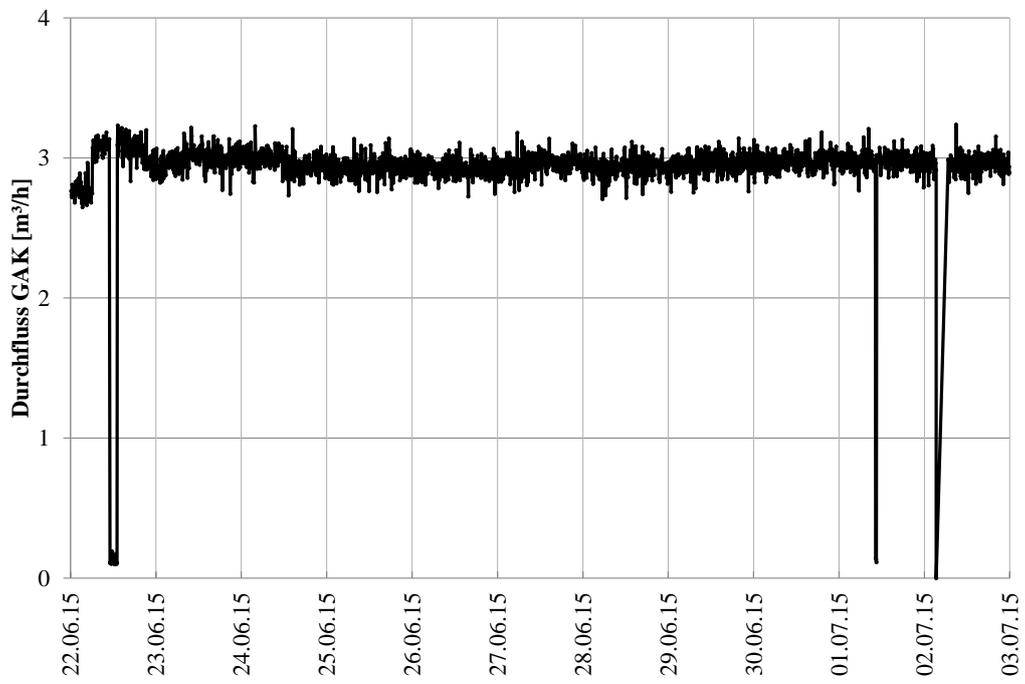


Abbildung 23: Volumenstrom zum Aktivkohle-Druckfilter (Stand-Alone) in der Zeit vom 22.06.2015 bis 02.07.2015

4 STEUERUNG UND REGELUNG

Wenngleich Ozonung und Aktivkohleanwendung gleichermaßen als geeignete Schritte für eine weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer gelten, stellen deren Steuerung und Regelung im kontinuierlichen Praxisbetrieb noch eine Herausforderung dar. Für einen breiten großtechnischen Einsatz stellen sie jedoch zentrale Aspekte dar und sind somit auch im Projekt zentrale Punkte.

4.1 OZONUNG

Die für die Behandlung notwendige Ozondosis wird über eine Reihe von Messparametern (siehe weitere Ausführungen unten) der Anlage ermittelt, einem Regelalgorithmus zugeführt und schließlich als Leistungs-Vorgabewert an den Ozongenerator gebracht. Der folgende Abschnitt befasst sich mit den Abhängigkeiten und Größen der technischen Realisierung dieser Regelungsaufgabe.

4.1.1 ERMITTLUNG DER OZONDOSIERUNG

Grundlage der Ozondosierung im Rahmen der weitergehenden Reinigung ist der Bezug auf die vorliegende Organik des Kläranlagenablaufs. Als taugliche, nicht nur auf die Abwassermenge alleine bezogene Größe, hat sich die spezifische Ozonzehrung, dargestellt als Z_{spez} in [g O₃/g DOC], erwiesen (Schaar *et al.*, 2011). In diesem Bericht wird Z_{spez} synonym für die spezifische Ozondosis, nicht die spezifische Ozonzehrung verwendet, weil die spezifische Dosis a priori errechnet werden kann, die Ozonzehrung jedoch erst nach Ozoneintrag unter Berücksichtigung des Restozons im Offgas und in der Flüssigphase. Abbildung 24 zeigt schematisch die für die Regelung der Ozondosierung relevanten Anlagenteile. Im Zentrum der elektrischen Gewerke findet sich die speicherprogrammierbare Steuerung der Firma WAGO, die im Pilotplant-Container montiert ist. Die Betriebsmodi „Aus“, „Lokal“ und „Fern“ werden auf einem Touchdisplay vom Anwender ausgewählt und bestimmen das Anlagenverhalten der Ozonregelung in folgender Weise:

- „Aus“: Anlage außer Betrieb
- „Lokal“: Anlagenbetrieb mit lokal vorgegebenen Größen
- „Fern“: Anlagenbetrieb mit zum Teil durch $i^{\text{TUW}}_{\text{mon}}$ bestimmten (errechneten) Parametern

Die Kommunikation zwischen $i^{\text{TUW}}_{\text{mon}}$ und der SPS basiert auf ModbusTCP, einem Internet-Protokoll-basierten Datenbus; alle relevanten Parameter werden lesend und schreibend übertragen. Für die Ozonregelung relevant sind dabei folgende Signale:

- Wassermenge der Zulaufpumpe zur Ozonanlage
- Öffnungswinkel der Regelventile der Injektoren
- Tatsächlicher Gaseintrag in die vier Reaktoren (Aufteilung des Gasvolumenstroms).

Die weiteren für die Ozonregelung notwendigen Signale werden durch direkt in $i^{\text{TUW}}_{\text{mon}}$ angebundene Sonden erfasst beziehungsweise basierend darauf über Modellierung der DOC-Konzentration berechnet (siehe Kapitel 6.2).

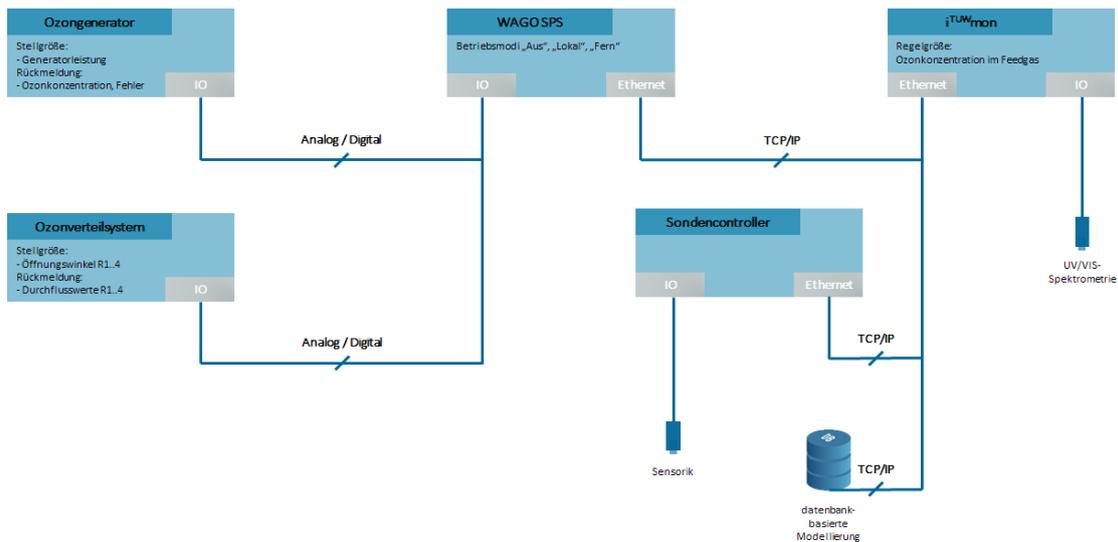


Abbildung 24: Anlagenschema der Ozonregelung

Im Rahmen des Versuchsbetriebs kam folgender Zusammenhang zur Ermittlung der zur Behandlung notwendigen Ozondosis zur Anwendung:

$$\text{GasKonz}_{\text{SOLL}} = \frac{Q_{\text{Zulaufpumpe } O_3} \cdot \text{DOC}_{\text{eq}} \cdot Z_{\text{spez}}}{\text{WENN } \text{Öffnung}(\text{Regelventil } R_i) > 0 \%}$$

$$\text{DANN } Q_{\text{Gas,neu}} = Q_{\text{Gas,alt}} + Q_{\text{Gas},R_i}$$

Eine zentrale Fragestellung des Projekts war, ob dieser Ansatz als Regelkreislauf geeignet ist, in geeigneter Weise auf die Zulaufdynamik zu reagieren ohne ins Schwingen zu geraten. Die Regelung der Parameter des aktuell notwendigen Ozoneintrags wird über die Messnetzsoftware iTUWmon ausgeführt und die Ergebnisse in die Anlagensteuerung als Vorgabewerte eingespielt (Ausgangsgrößen aus Sicht von iTUWmon). Alle Durchflüsse und Öffnungswinkel werden von der Anlagensteuerung eingelesen und über eine digitale Busschnittstelle in iTUWmon übertragen (Eingangsgrößen). Die spezifische Ozondosis Z_{spez} wird manuell vom Anlagenbetreiber entsprechend den Erfordernissen des Versuchsbetriebs eingegeben. Das folgende Kapitel gibt einen Überblick zur technischen Implementierung der Ozonregelung in die Messnetzsoftware. In Kapitel 6.2 ist die Modellierung der DOC-Konzentration im Zulauf der Pilotanlage (DOC_{eq}) auf Basis von gemessenen UV/Vis-Spektren beschrieben.

4.1.2 TECHNISCHE IMPLEMENTIERUNG DER OZONREGELUNG

Die regelungstechnische Fragestellung führte zu einer umfangreichen Erweiterung der Funktionalität von iTUWmon über eine reine Messtechnik-Applikation hinaus in Richtung Regelung und Steuerung von Aktorik. Unter Aktorik werden hier, neben der Steuerung der Magnetventile und der Pumpe des Messpanels (siehe Kapitel 2.3.1), alle zur Erreichung der gewünschten Ozondosierung notwendigen Anlagenteile verstanden. Im Speziellen ist damit die Ansteuerung des Ozongenerators, die Durchflussregelung der Gasvolumenströme sowie die Injektoren gemeint. Die Soll-Wertvorgabe ist über die Kommunikation mit der WAGO SPS implementiert, welche die Vorgabe der Generatorleistung in [%] über eine analoge 4-20 mA-Schnittstelle als Eingangsgröße an den Ozongenerator leitet.

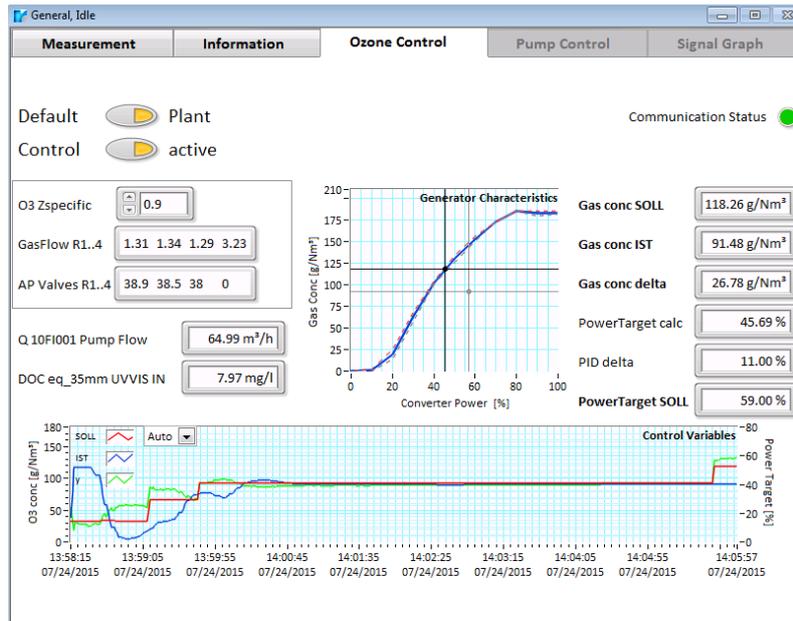


Abbildung 25: iTUWmon-Benutzerschnittstelle der Ozonregelung

Abbildung 25 zeigt die für den Endbenutzer gestaltete Oberfläche der Ozonregelung. Mittig im Bild ist die aus der Leistungsfahrt gewonnene Kennlinie des Ozongenerators dargestellt (Zusammenhang O₃-Produktion bzw. O₃-Konzentration im Gas und Generatorleistung in [%] bei definiertem Gasvolumenstrom). Auf Basis dieser Kennlinie wird die im Programm aus den Parametern errechnete Führungsgröße (mit dem Soll-Wert als Augenblickswert) in eine Vorgabe der gewünschten Generatorleistung in [%] umgerechnet und in die Steuerung übertragen. Die Rückführungsgröße (mit dem Ist-Wert als Augenblickswert) wird als Ergebnis der Messung des Feedgases als Eingangswert der Regelung verwendet. Der Graph des Zeitverlaufs im unteren Teil des Bildes zeigt in rot gefärbt die Änderung der gewünschten Ozonkonzentration. In grün dargestellt ist die Stellgröße als Reglerausgang, welche als Generatorleistung in [%] in die Steuerung übertragen wird. In blau schließlich wird die tatsächlich gemessene Ozonproduktion der Anlage angezeigt.

Deutlich sichtbar ist eine gewisse zeitliche Verzögerung zwischen der Wirkung der Stellgröße auf den Generator und der erreichten IST-Ozonkonzentration im Feedgas im Bereich von etwa einer Minute. Sowohl ruckartige Änderungen von Z_{spez} , die als Reaktion die Stoßantwort des Systems provozieren und somit ideal für die Parametrierung des Regelkreises herangezogen werden können, sowie der modellierten DOC-Werte führten im Rahmen der Implementierung zu umfangreicheren Optimierungen des Regelalgorithmus. So wird beispielsweise bei jedem Stellvorgang, der in der Regel sekundlich durchgeführt wird, neben anderen Vorkehrungen auch auf die oberen und unteren Warnschwellen der erlaubten Ozonkonzentration im Feedgas Rücksicht genommen. Zusätzlich wird das Ergebnis der DOC-Modellierung einer gewissen Plausibilisierung unterzogen, bevor die Größen direkt auf den Reglereingang geschaltet werden. Die sich so ergebenden Einstellvorgänge zeigen im Betrieb eine hohe Präzision in der Erreichung des Regelungsziels. Die typische Abweichung der erreichten Ozonkonzentration von der gewünschten liegt im Bereich $< 5 \text{ g/Nm}^3$.

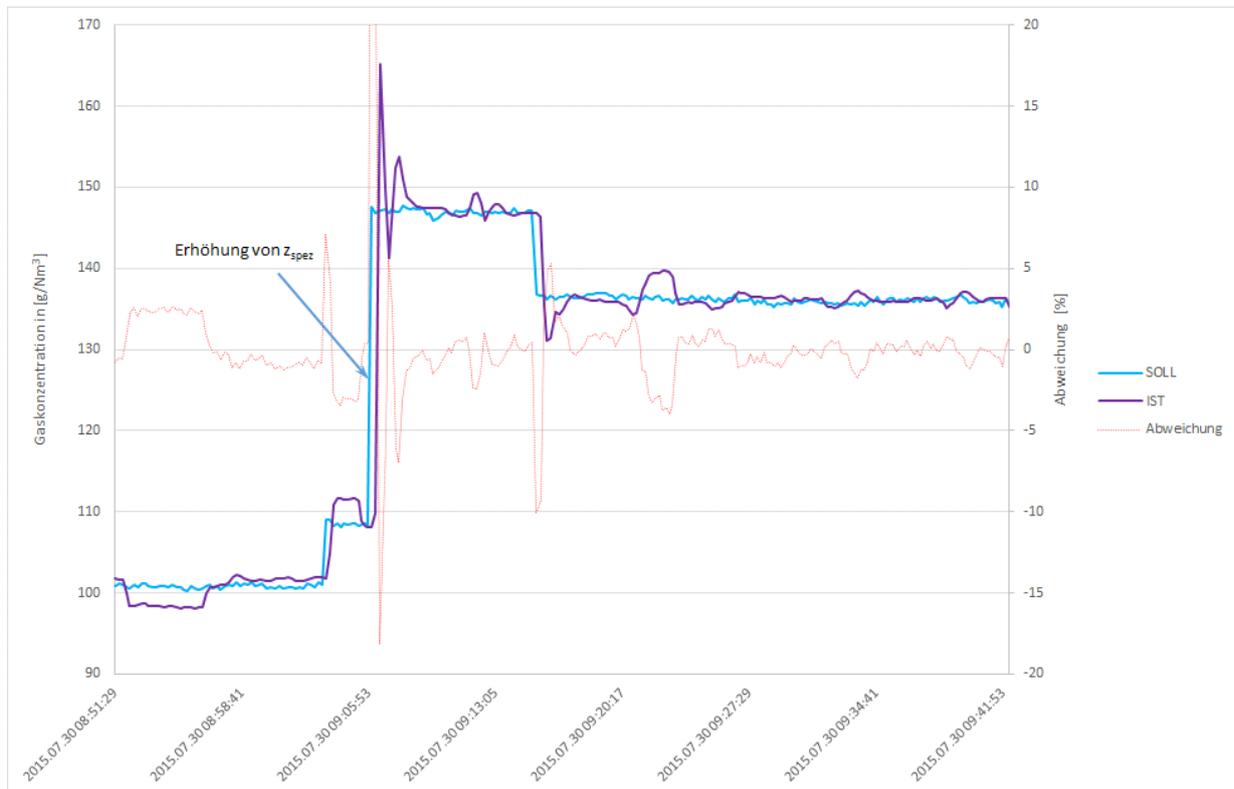


Abbildung 26: Verhalten der Ozonregelung bei sprunghafter Erhöhung von Z_{spez} ; rechts: Abweichung in [%]

Abbildung 26 zeigt einen typischen Verlauf der Ozonkonzentration bei einem bewussten Eingriff ins System zum Testen der Robustheit der Regelung durch Anheben des Z_{spez} (ist gleichbedeutend mit Abnahme des DOC durch ein Regenereignis), mit zeitlich hoch aufgelöster Messreihe. Am 30.07.2015 um 09:05 Uhr (UTC-Zeit) wurde durch einen Eingriff die Vorgabe für Z_{spez} von 0,7 auf 0,95 g O_3 /g DOC erhöht. Die Abweichung der erreichten von der gewünschten Gaskonzentration beträgt daher im ersten Moment knapp 40 g/ Nm^3 und wird in der Folge durch die Wirkung des Reglers rasch minimiert. Die maximale Amplitude des Überschwingens beträgt rund 18 g/ Nm^3 und damit 12 % vom gewünschten Sollwert. Mit Blick auf ein damit gewonnenes, zeitlich rasches angleichendes Verhalten der Größen liegt das Überschwingen damit im akzeptablen Bereich. Die in der Abbildung dargestellten weiteren Signalsprünge sind auf Änderungen der neben Z_{spez} auf die Ozondosierung wirkenden Eingangsgrößen (Zusammenhänge in der Formel in Kapitel 4.1.1) bzw. auf den ebenfalls stattfindenden Vor-Ort-Einsatz der Wartungsmannschaft zurückzuführen.

In Abbildung 27 ist das Führungsverhalten des Reglers über 48 Stunden unbeaufsichtigten Normalbetrieb dargestellt. Für die Öffnungswinkel der Gasregelventile und Durchflüsse im System lässt sich hierbei im Wesentlichen ein statisches Verhalten der Größen feststellen; die zeitlichen Änderungen der Sollwertvorgaben sind daher durch Änderungen der DOC-Konzentration im Zulauf zur Ozonung bestimmt. Der Absolutbetrag der Abweichung von tatsächlicher und gewünschter Ozonkonzentration beträgt im Mittel 1,4 g/ Nm^3 oder, auf die Mittelwerte der gewünschten Ozonkonzentration bezogen, rund 1,6 %.

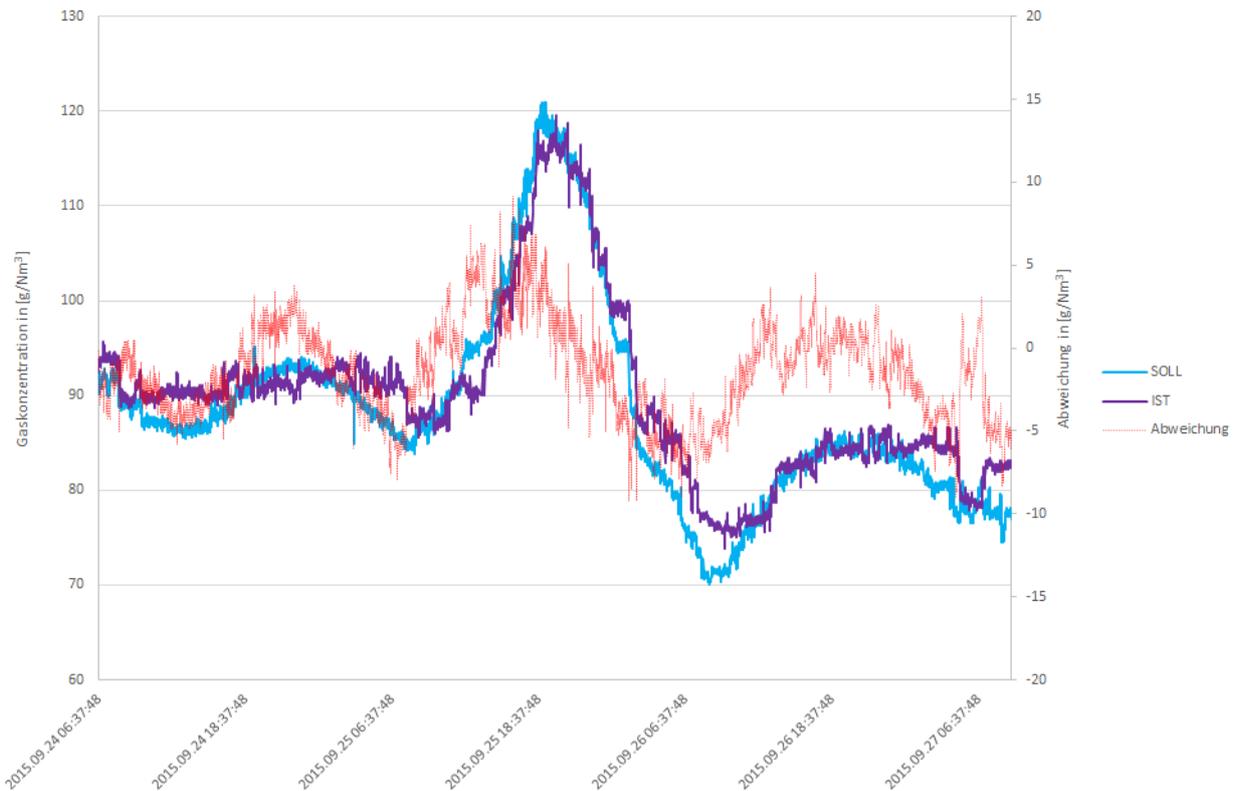


Abbildung 27: Führungsverhalten der Ozonregelung

4.2 AKTIVKOHLE-DRUCKFILTER (STAND-ALONE)

Der Aktivkohle-Druckfilter wurde mit einem Soll-Durchfluss von 3 m³/h betrieben (siehe Tabelle 7). Die Durchflussregelung erfolgte manuell mittels Kugelhahn vor Ort. Der Schwebekörper-Durchflussmesser im Zulaufrohr zum Aktivkohlefilter (Stand-Alone) (Auro Austria GmbH) wurde im Jänner 2015 mit Grenzwertkontakten (Grenzwertkontakte Z 40 min. und Z 42 max. der Firma Auro Austria GmbH) nachgerüstet, da für den Winterbetrieb die kontinuierliche Überwachung eines minimalen Durchflusses notwendig war.

Die kontinuierliche Aufzeichnung des Durchflusses dient auch als Vergleichswert zu der durchgesetzten Wassermenge, die mittels Wasserzähler gemessen wird. Abbildung 28 zeigt für einen exemplarischen Zeitraum (04.02.2015 bis 04.06.2015) das durchgesetzte Volumen, das sich aus dem aufsummierten Volumenstrom der Schwebekörper-Durchflussmessung errechnet, im Vergleich zum Wasserstand des Wasserzählers, der sich in der Zulaufleitung zum Filter (Stand-Alone) befindet. Da der Wasserstand des Wasserzählers vor Ort abgelesen wurde, gibt es für diesen Parameter keine kontinuierliche Aufzeichnung. Die Abbildung zeigt, dass das durchgesetzte Volumen der beiden Messungen vernachlässigbar gering voneinander abweicht.

Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, ist der Steuerparameter für die Rückspülung der Behälterdruck. Dieser wurde auf der Versuchsanlage nicht kontinuierlich aufgezeichnet, sollte jedoch bei großtechnischer Implementierung auf Anlagen kontinuierlich überwacht werden und entsprechende Hinweise für die Notwendigkeit von Rückspülungen liefern, die sich damit auch automatisiert durchführen lassen.

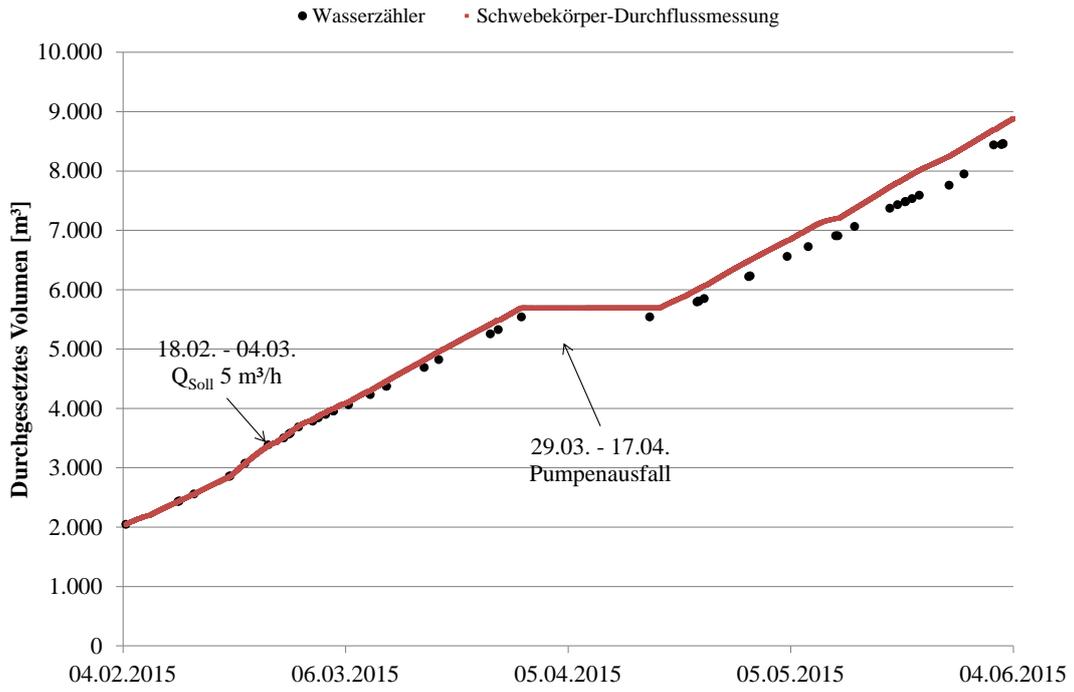


Abbildung 28: Vergleich durchgesetztes Volumen aus Wasserstand (Wasserzähler) und Schwebekörper-Durchflussmessung

5 ELIMINATIONSPOTENTIALE

In diesem Kapitel werden nach der Erläuterung der Probenahme und Analytik die erzielten Eliminationspotentiale für organische Spurenstoffe, DOC und Keime dargestellt.

5.1 PROBENAHMME

Abbildung 29 zeigt das Fließschema der Versuchsanlage mit den 11 Probenahmestellen. In Tabelle 9 sind die 11 Stellen samt Beschreibung angeführt. Der Tabelle kann auch die Häufigkeit der Probenahme an den entsprechenden Stellen entnommen werden.

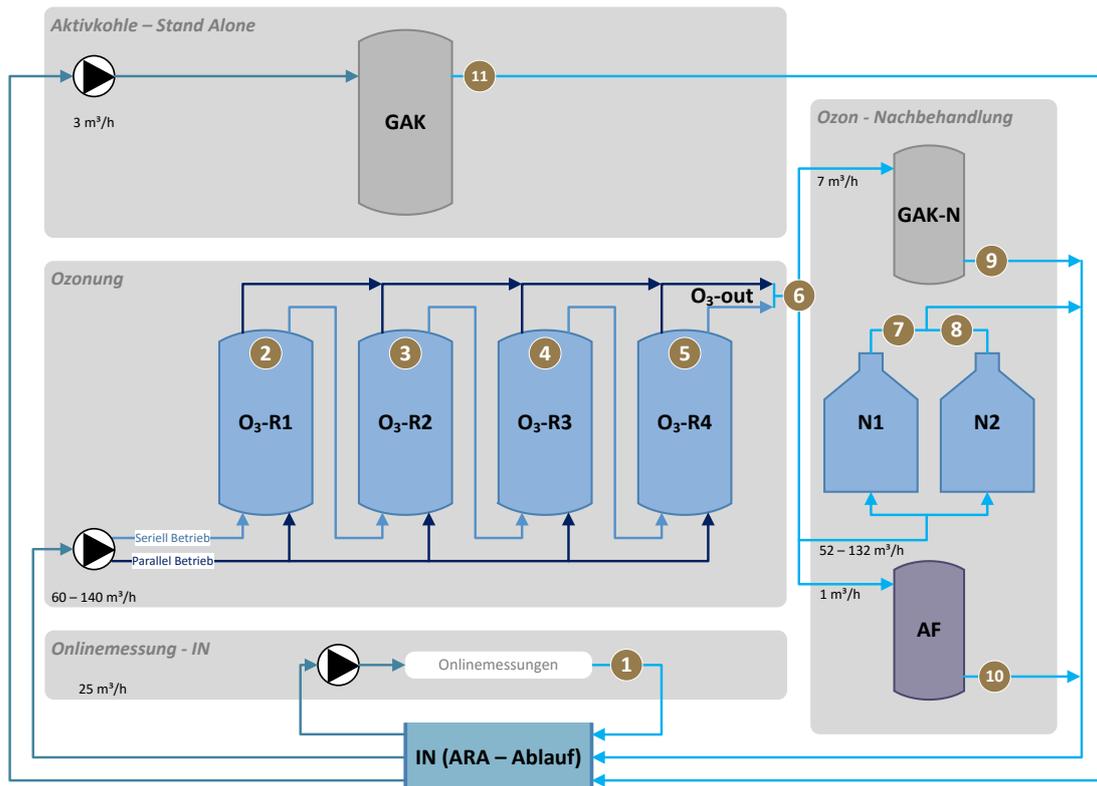


Abbildung 29: Fließschema der Versuchsanlage mit Probenahmestellen

Tabelle 9: Probenahmestellen (w = wöchentlich, M = bei Messkampagnen)

Nr.	Beschreibung	Abkürzung	Häufigkeit
1	Zulauf zur Versuchsanlage (= Kläranlagenablauf)	IN	w, M
2	Ozonreaktor 1	O3-R1	M
3	Ozonreaktor 2	O3-R2	M
4	Ozonreaktor 3	O3-R3	M
5	Ozonreaktor 4	O3-R4	M
6	Ablauf Ozonung (Ozonreaktor 1-4)	O3-OUT	w, M
7	Ozon-Nachklingbehälter 1	N1	w, M
8	Ozon-Nachklingbehälter 2	N2	M
9	Aktivkohle-Druckfilter (nachgeschaltet)	GAK-N	w, M
10	Anthrazitfilter	AF	w, M
11	Aktivkohle-Druckfilter (Stand-Alone)	GAK	w, M

In Tabelle 10 ist das Probenahmekonzept (Probenahmestellen, analysierte Parameter und Häufigkeit) dargestellt. Einmal wöchentlich wurde eine Probenahme der Messstellen IN, O3-OUT, N1, GAK-N, AF und GAK durchgeführt („Routineprobenahme“). Die gezogenen Stichproben wurden auf Spurenstoffe (siehe Tabelle 13) sowie auf weitere abwassertypische Parameter (DOC, BSB₅, PO₄-P, NH₄-N, NO_x-N, NO₂-N) analysiert. Im Labor wurden zusätzlich das UV/Vis-Spektrum sowie die Fluoreszenz gemessen und die Proben wurden auf ihren Keimgehalt (siehe Kapitel 5.2.4) untersucht. Die Probe der Messstelle IN wurde außerdem periodisch auf TOC, Gesamtphosphor, Gesamtstickstoff und Schwebstoffe analysiert.

Tabelle 10: Probenahmekonzept für Laboranalysen (w = wöchentlich, M = bei Messkampagnen)

Messstelle	Parameter	Häufigkeit
IN	TOC	M
	DOC	w, M
	BSB ₅	M
	PO ₄ -P	w, M
	NH ₄ -N, NO _x -N, NO ₂ -N	w, M
	Gesamtphosphor	M
	Gesamtstickstoff	M
	Schwebstoffe	M
	UV/Vis	w, M
	Fluoreszenz	w, M
	Bromat	M
	Keime ¹⁾	w, M
Spurenstoffe ²⁾	w, M	
O3-OUT N1 GAK-N AF GAK	DOC	w, M
	BSB ₅	M
	PO ₄ -P	w, M
	NH ₄ -N, NO _x -N, NO ₂ -N	w, M
	UV/Vis	w, M
	Fluoreszenz	w, M
	Bromat	M
	Keime ¹⁾	w, M
	Ozon (gelöst)	w, M
Spurenstoffe ²⁾	w, M	
O3-R1 O3-R2 O3-R3 O3-R4 N2	DOC	M
	BSB ₅	M
	PO ₄ -P	M
	NH ₄ -N, NO _x -N, NO ₂ -N	M
	UV/Vis	M
	Fluoreszenz	M
	Bromat	M
	Keime ¹⁾	M
Ozon (gelöst)	M	
Spurenstoffe ²⁾	M	

¹⁾ siehe Kapitel 5.2.5 / ²⁾ für analysierte Spurenstoffe siehe Tabelle 13

Im Gegensatz zu den wöchentlich durchgeführten Probenahmen wurden bei Messkampagnen alle 11 Messstellen beprobt und auf die in Tabelle 10 angeführten Parameter analysiert. Die Analyse- bzw. Messmethoden der angeführten Parameter sind Kapitel 5.2 zu entnehmen. Bei den Messkampagnen wurden Stichproben gezogen, da vorangegangene Studien (ADEQUAD, 2007) zeigten, dass Konzentrationsspitzen des Kläranlagenzulaufs aufgrund der hydraulischen Aufenthaltszeit in der Anlage (im Falle der Hauptkläranlage Wien ca. 20 h) im Ablauf nicht mehr nachgewiesen werden können und auftretende Schwankungen innerhalb der analytischen Genauigkeit liegen. Dies bedeutet, dass sich die Konzentrationen zum Zulauf der Versuchsanlage über die hydraulische Aufenthaltszeit in der Anlage (etwa 20 Minuten) nicht verändern und somit eine direkte Berechnung der Entfernung aus den Stichproben zulässig ist. Tabelle 11 zeigt Details zur Probenahme (Art der Probenahmegefäße und Probenkonservierung). Die Probenahme erfolgte in Anlehnung an das in Deutschland behandelte RiSKWa-Querschnittsthema „Probenahme für organische Spurenstoffanalytik“ (Sacher, 2015).

Tabelle 11: Art der Probenahmegefäße und Probenkonservierung

Parameter	Probenahmegefäß	Stabilisierung mit Na ₂ S ₂ O ₃	Mechanisches Schütteln
TOC	HDPE		x ²⁾
DOC	HDPE		x ²⁾
BSB ₅	HDPE		x ²⁾
PO ₄ -P	HDPE		x ²⁾
NH ₄ -N, NO _x -N, NO ₂ -N	HDPE		x ²⁾
Gesamtphosphor	HDPE		x ²⁾
Gesamtstickstoff	HDPE		x ²⁾
Schwebstoffe	HDPE		x ²⁾
UV/Vis	HDPE		x ²⁾
Fluoreszenz	HDPE		x ²⁾
Bromat	Weißglas		x ²⁾
Keime	HDPE (sterilisierte Einwegflaschen)		x ²⁾
Ozon (gelöst) ¹⁾	-		
Spurenstoffe	Weißglas	x ²⁾	

¹⁾ Messung vor Ort

²⁾ Messstellen: O3-R1, O3-R2, O3-R3, O3-R4, O3-OUT, N1, N2 (ev. Vorhandensein von Restozon)

Die Proben für die organischen Spurenstoffe und Bromat wurden in Weißglasflaschen, die im Labor mit Ethanol und deionisiertem Wasser gereinigt wurden, gefüllt. Für sonstige abwasserspezifische Parameter wurden Kunststoffflaschen aus HDPE (high density polyethylen) verwendet. Die Proben für die Untersuchung auf Keimreduktion wurden in sterilisierten Einwegkunststoffflaschen abgefüllt. Vor der Probenahme wurden die Entnahmehähne sowie die Probenahmegefäße gründlich mit Probe gespült. Da die Analysenwerte die Beschaffenheit der Proben bei der Probenahme wiedergeben sollen, ist wegen einem potentiellen Vorhandensein von Restozon eine Probenkonservierung im Sinne eines „Ozon-Quenching“ wichtig. Für die Beprobung der organischen Spurenstoffe wurde deshalb bei den Proben der Messstellen, in denen Restozon vorhanden sein könnte (O3-R1, O3-R2, O3-R3, O3-R4, O3-OUT, N1, N2) Natriumthiosulfat vorgelegt. Natriumthiosulfat bindet eventuell vorhandenes Restozon. Es wurde 1 mL Natriumthiosulfatlösung (100 mM-Lösung) pro Liter Probenahmevolumen dosiert. Für die Beprobung nicht ozonreaktiver Parameter wurden die Proben der angeführten Messstellen intensiv geschüttelt, da durch das mechanische Schütteln ebenfalls – wenn auch weniger effektiv - potentielles Restozon entfernt wird. Die Proben wurden kühl und dunkel transportiert und gelagert (4°C). Die Analytik erfolgte so rasch wie möglich, für organische Spurenstoffe innerhalb von 7 Tagen, für alle anderen Parameter spätestens am nächsten Tag.

5.2 ANALYTIK

5.2.1 STANDARDPARAMETER

Tabelle 12 zeigt die Analyse- bzw. Messmethoden der durchgeführten Analysen.

Tabelle 12: *Analysierte Parameter und deren Methoden*

Parameter	Methode	Wöchentliche Beprobung	Beprobung bei Messkampagnen
TOC	Verbrennungsmethode	-	IN
DOC	Verbrennungsmethode	Routinemessstellen ²⁾	IN
BSB ₅	Verdünnungsmethode	-	alle ³⁾
PO ₄ -P	CFA - photometrisch	Routinemessstellen ²⁾	alle ³⁾
NH ₄ -N, NO _x -N, NO ₂ -N	CFA - photometrisch	Routinemessstellen ²⁾	alle ³⁾
Gesamtposphor	CFA - photometrisch	-	IN
Gesamtstickstoff	CFA - photometrisch	-	IN
Schwebstoffe	gravimetrisch	IN	IN
UV/Vis	Spektralphotometer	Routinemessstellen ²⁾	alle ³⁾
Fluoreszenz	Fluoreszenzphotometer	Routinemessstellen ²⁾	IN
Ozon ¹⁾	photometrisch	O3-OUT	O3-R1-4 O3-OUT

¹⁾ Messung vor Ort

²⁾ Routinemessstellen: IN, O3-OUT, N1, GAK-N, AF, GAK

³⁾ alle Messstellen: IN, O3-R1, O3-R2, O3-R3, O3-R4, O3-OUT, N1, N2, GAK-N, AF, GAK

Die Messung von gelöstem Ozon erfolgte vor Ort, unmittelbar nach der Probenahme mittels AccuVac® bzw. Chematec 20S von Swan Analytical Instruments.

Die Labormessung des UV- bzw. des UV/Vis-Spektrums wurde durchgeführt, da die spektralen Absorptionskoeffizienten bei 254 nm (SAK₂₅₄) und bei 436 nm (SAK₄₃₆) Parameter zur Charakterisierung des Gehalts an organischen Stoffen darstellen. Die Messung des SAK₂₅₄ diente auch zur stichprobenartigen Überprüfung der Onlinesonde, da die Onlinewerte als Basis für die Modellbildung für die Steuerung der Ozonanlage herangezogen wurden. Zudem wurden UV- bzw. UV/Vis-Messung sowie die Fluoreszenzmessung als Parameter zur Anlagensteuerung evaluiert (siehe Kapitel 6).

5.2.2 3D-FLUORESZENZSPEKTROSKOPIE

Von den Proben der Messstellen wurde bei den Routinebeprobungen sowie bei zusätzlichen Messkampagnen ein 3D-Fluoreszenzspektrum (EEM – Excitation-Emission-Matrix) mittels Fluoreszenzspektrometer (HORIBA Aqualog) aufgenommen.

Fluoreszenzspektroskopie im Allgemeinen bedient sich der Eigenschaft, dass gewisse Stoffe aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften dazu neigen, bei bestimmten Anregungswellenlängen (Excitation) Licht zu emittieren (Emission). In Standardverfahren werden meistens definierte Anregungs- und Emissionswellenlängen verwendet. Bei der 3D-Fluoreszenzspektroskopie wird hingegen anregungs- und emissionsseitig ein Wellenlängenscan durchgeführt, der zu einem 3D-Spektrum führt, welches die unterschiedlichen Fluoreszenzfraktionen (je nach Anwendung) wiedergibt. In Abbildung 30 ist exemplarisch die EEM für einen ca. 2.000-fach konzentrierten Spurenstoffmix dargestellt. Die Mischung der einzelnen analysierten Spurenstoffe gleicht in etwa einem mittleren Verhältnis der Konzentrationen der im Projekt KomOzAk analysierten Spurenstoffe im Zulauf der Pilotanlage.

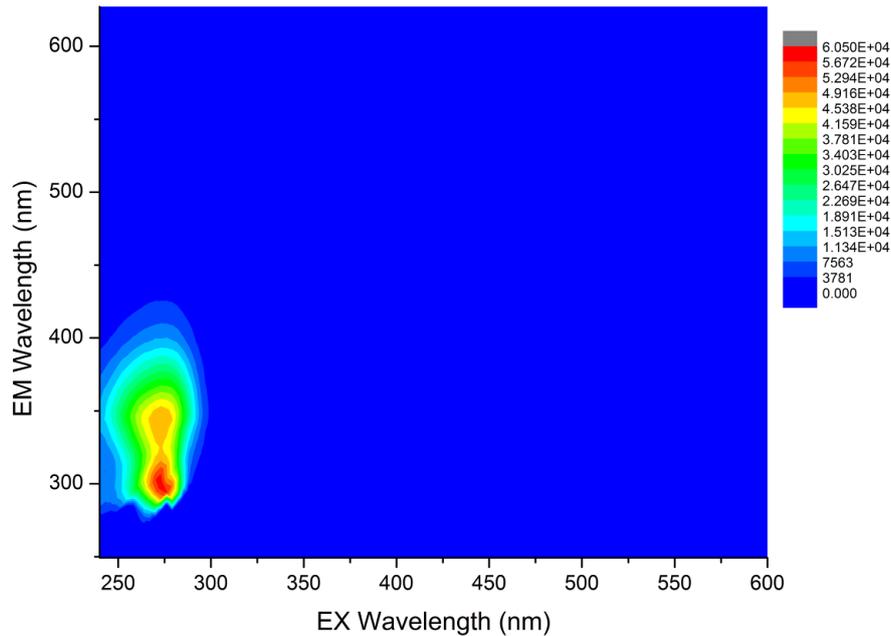


Abbildung 30: EEM von konzentriertem Spurenstoffmix analog zur mittleren Zusammensetzung im IN

Eine genauere Beschreibung der EEM Matrices erfolgt im Kapitel 6.3.

5.2.3 SPURENSTOFFE

Die im Projekt analysierten organischen Spurenstoffe sind in Tabelle 13 angeführt. Es handelt sich zum Großteil um verfahrensspezifische Indikatorsubstanzen lt. dem RiSKWa-Leitfaden „Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf“ (Jekel und Dott, 2013). Der Tabelle können auch die nach DIN 32645 (Normenausschuss Materialprüfung, 2008) errechneten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (LOD = limit of detection; LOQ = limit of quantification) entnommen werden. Es ist zu berücksichtigen, dass diese Werte noch niedriger liegen, wenn man das in der Chromatographie übliche Signal-to-Noise-Verhältnis (S/N) betrachtet (Kromidas, 2011).

Tabelle 13: Ionisationsmodus, Retentionszeit (t_R), spezifische Massenübergänge (Q1/Q3), Nachweis- (LOD) und Bestimmungsgrenzen (LOQ) sowie Signal-to-Noise-Verhältnis (S/N) der Spurenstoffbestimmung

Spurenstoff	Ionisationsmodus	t_R [min]	Q1/Q3	LOD [ng/L]	LOQ [ng/L]	S/N [40 ng/L]
Metoprolol	positiv	1,4	267,8/77,1	137	274	2
Benzotriazol	positiv	2,2	120,1/92,2	88	166	499
Sulfamethoxazol	positiv	2,4	254,1/156,2	147	274	3230
Amidotrizoesäure	positiv	3,2	614/361	194	361	1
Carbamazepin	positiv	3,1	237,2/193,3	112	211	1540
TCPP	positiv	12,1	328,9/99,1	73	139	12
Acesulfam K	negativ	6,3	161,8/81,9	112	210	10
Bezafibrat	negativ	7,7	359,9/153,9	27	54	761
Diclofenac	negativ	14,1	293,8/214,1	66	126	343
Ibuprofen	negativ	14,2	204,9/161,0	33	65	17

Für die Bestimmung der Spurenstoffe wurde eine LC/MS-Methode mit Online-SPE verwendet. Dafür wurden 10 mL-Probe in einer Online-Kartusche angereichert, mit Lösungsmittel eluiert, in der chromatographischen Säule getrennt und mittels Massenspektrometer detektiert.

Nachfolgend sind die LC/MS-Parameter für die Bestimmung der Spurenstoffe angeführt:

- Online SPE-Kartusche:
Strata-X Mercury;
Phenomenex;
25 µm Porengröße;
20x2,0 mm
- Chromatographische Trennsäule:
Luna Reversed Phase;
5 µm C18;
150x3,0 mm
- Eluent:
A: 0,1 % (v/v) Essigsäure in H₂O
B: 0,1 % (v/v) Essigsäure in Acetonitril
- Eluentprogramm:
Fließgeschwindigkeit: 0,80 mL/min
Injektionsvolumen: 10 µL
Druck: ca. 130 bar

Zum Detektieren wurde ein Massenspektrometer von „ab sciex“ (QTRAP 3200) im ESI-Modus verwendet:

- Temperatur bei der Ionisierung: 500°C
- Ion-Spray: -4500 (5500) V
- Messzeit: ca. 18 min

In Abbildung 31 ist ein Beispiel-Chromatogramm für die Spurenstoffbestimmung angeführt.

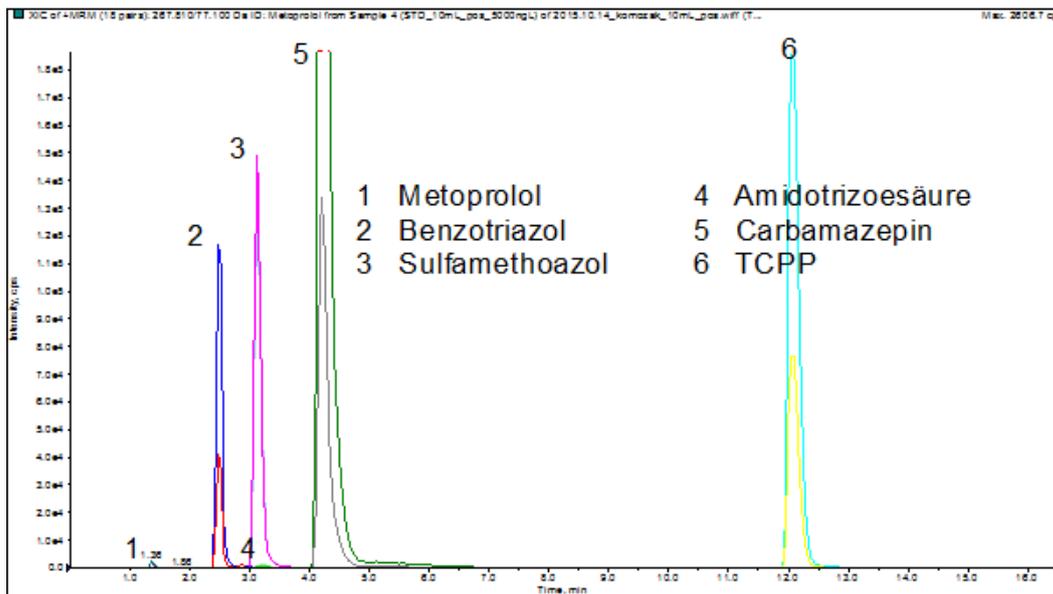


Abbildung 31: Beispiel-Chromatogramm für die Bestimmung der Spurenstoffe im ESI-Modus (positiver Ionisationsmodus)

5.2.4 BROMAT

Bei ausgewählten Messkampagnen wurden die Proben auf Bromat analysiert, da Bromat als relevantes Oxidationsnebenprodukt in der Ozonung durch die Oxidation von Bromid gebildet wird. Für die Bestimmung von Bromat wurde eine LC/MS-Methode verwendet.

Nachfolgend sind die LC/MS-Parameter für die Bestimmung von Bromat angeführt:

- Chromatographische Trennsäule:
Synergy MAX-RP;
4 µm C12;
250x4,6 mm
- Eluent:
A: 0,1 % (v/v) Ameisensäure in H₂O
B: 0,1 % (v/v) Ameisensäure in Acetonitril
- Eluentprogramm:

min	A (%)	B (%)
1,2	95	5
3,5	95	5
7,0	20	80
7,1	20	80
12,1	95	5

Fließgeschwindigkeit: 0,70 mL/min
Injektionsvolumen: 50 µL
Druck: ca. 130 bar

Zum Detektieren wurde ein Massenspektrometer von „ab sciex“ (QTRAP 3200) im ESI-Modus verwendet:

- Temperatur bei der Ionisierung: 400°C
- Ion-Spray: -4500 V
- Messzeit: ca. 13 min

Tabelle 14: Ionisationsmodus, Retentionszeit (t_R), spezifische Massenübergänge ($Q1/Q3$), Nachweis- (LOD) und Bestimmungsgrenzen (LOQ) sowie Signal-to-Noise-Verhältnis (S/N) der Bromatbestimmung

	Ionisationsmodus	t_R [min]	Q1/Q3	LOD [ng/L]	LOQ [ng/L]	S/N [10 µg/L]
Bromat	negativ	5,1	126,7/110,8	5	10	17

In Abbildung 32 ist ein Beispiel-Chromatogramm für die Bromatbestimmung angeführt.

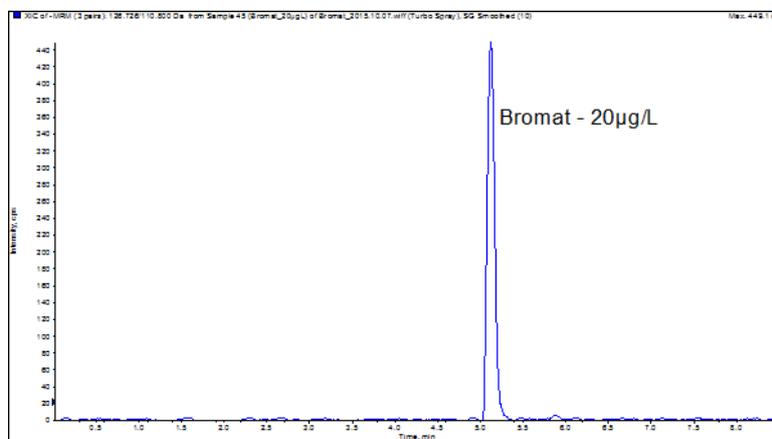


Abbildung 32: Beispiel-Chromatogramm für die Bestimmung von Bromat (20 µg/L) im negativen ESI- Modus

Wegen Matrix-Problemen bei der Bromatmessung in realen Proben wurde für die Bestimmung die Aufstockungsmethode nach DIN 32633 (Normenausschuss Materialprüfung, 2013) gewählt. Dabei wurde Originalprobe mit unterschiedlichen Bromatkonzentrationen aufgestockt und nach DIN 32633 ausgewertet.

5.2.5 ZELLZAHL VON COLIFORMEN BAKTERIEN UND E. COLI

Zur Bestimmung der Keimreduktion wurde die Colilert-Methode (Defined Substrate Technology ®) verwendet. Colilert wird zum gleichzeitigen Nachweis der Gesamtzellzahl von Coliformen und *E.coli* eingesetzt. Die zwei Nährstoffindikatoren, ONPG und MUG, sind die von der Methode verwendeten Kohlenstoffquellen und können durch das Coliform-Enzym β -Galactosidase bzw. das *E.coli*-Enzym β -Glucuronidase verstoffwechselt werden. Die β -Galactosidase-Aktivität der Coliformen-Keime führt bedingt durch die chemischen Eigenschaften des Substrats zu einer direkten Gelbfärbung des Mediums, während die β -Glucuronidase-Aktivität der *E.coli*-Bakterien zur Fluoreszenz unter UV-Licht führt (siehe Abbildung 33). Mittels gezielter Substratlimitierung auf Zielorganismen wird eine falsch-positiv Detektion verhindert. Die Ergebnisse dieser Methode werden in MPN (most probable number) ausgedrückt. Hierbei handelt es sich um ein auf mehreren Verdünnungsreihen basierendes statistisches Verfahren, zur Ermittlung vermehrungsfähiger Keime.



Abbildung 33: *E.coli* (Fluoreszenzfärbung unter UV-Licht) und Coliforme (Gelbfärbung unter Tageslicht)

5.3 DOC-ENTFERNUNG

Nachfolgend wird das Eliminationspotential des Summenparameters DOC dargestellt.

5.3.1 OZONUNG

Während der Ozonung kommt es zu keinem Abbau bzw. Reduktion des DOC (Mineralisierung zu CO_2), sondern lediglich zu einem Umbau der organischen Verbindungen, weshalb es hier keiner weiteren Ausführung bedarf.

5.3.2 AKTIVKOHLE-DRUCKFILTER (DER OZONUNG NACHGESCHALTET)

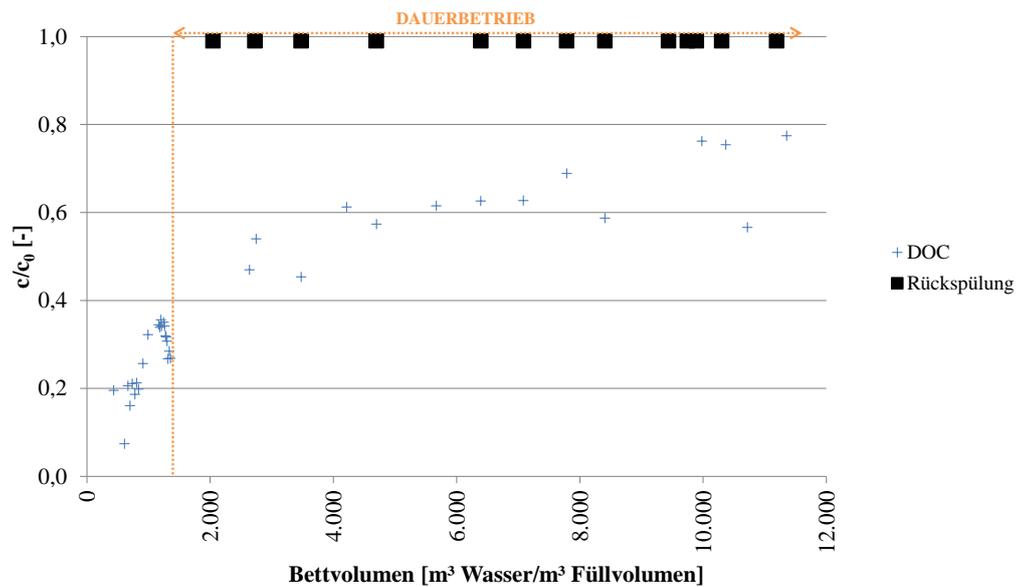


Abbildung 34: Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) des Parameters DOC des GAK-Filters (nachgeschaltet)

Abbildung 34 zeigt die normierten DOC-Ablaufkonzentrationen des der Ozonung nachgeschalteten Aktivkohle-Druckfilters. Die normierten Ablaufkonzentrationen beziehen sich auf den Zulauf zum Aktivkohle-Druckfilter (nachgeschaltet) ($c_0 = \text{O}_3\text{-OUT}$, d.h. Messwert Ablauf GAK-N bezogen auf Zulauf GAK-N-Filter). Bis ca. 4.000 Bettvolumina kann eine DOC-Entfernung von mindestens 50 % beobachtet werden, danach nimmt diese auf ca. 20-40 % ab. Aus Abbildung 34 ist zu erkennen, dass die normierten DOC-Ablaufkonzentrationen anfangs rasch ansteigen und der Anstieg ab ca. 2.000 Bettvolumina deutlich abnimmt. Durch die biologische Aktivität des Filters, die durch BSB₅- und O₂-Messungen im Filterzu- und -ablauf bestätigt wurde, ist von einem biologisch bedingten DOC-Abbau auszugehen. Während der BSB₅ im Zulauf zum Filter (Ablauf der Ozonung) bei im Mittel 4,8 mg/L liegt, wird er selbst in der kurzen Verweilzeit im GAK-N-Filter im Mittel auf 2 mg/L reduziert. Die DOC-Konzentration ändert sich durch die Ozonung nicht wesentlich, es wird jedoch ein Teil des inerten CSB in biologisch verfügbaren BSB umgewandelt, d.h. der biologisch abbaubare Anteil liegt bei unverändertem DOC im Ablauf der Ozonung höher (Schaar *et al.*, 2011). Die DOC-Entfernung lag am Ende der Filterlaufzeit trotz geringer Kontaktzeit bei 20-40 % des eingetragenen DOC. Es ist jedoch nicht quantifizierbar, welcher Anteil des eliminierten DOC adsorbiert und welcher Anteil biologisch abgebaut wurde. Schwankungen in der DOC-Eliminationsleistung sind, wie in Kapitel 5.4.3 erläutert, auf unterschiedliche Volumenströme bzw. möglicherweise auch auf die Art der Betriebsweise der Ozonung bei der jeweiligen Beprobung zurückzuführen. Auffallend ist z. B. die vergleichsweise höhere DOC-Elimination bei ca. 10.700 Bettvolumina, bei der der Volumenstrom zum Aktivkohle-Druckfilter (nachgeschaltet) bei 3,2 m³/h und somit deutlich unterhalb dem Q-Soll von 7 m³/h lag und die geringere Filtergeschwindigkeit bzw. höhere Kontaktzeit somit zu einer Erhöhung des DOC-Abbaus beiträgt.

Die mittlere DOC-Entfernung (ca. 60 %) über die gesamte Filterlaufzeit kann Abbildung 52 (siehe Kap. 5.4.3) entnommen werden. Generell bestätigt sich die Erkenntnis, dass der Parameter DOC nicht geeignet ist, eine Aktivkohleeinheit für die weitergehende Entfernung organischer Spurenstoffe zu überwachen, da trotz verminderter DOC-Elimination die Entfernung bestimmter Spurenstoffe (z. B. Benzotriazol) noch deutlich über 80 % liegt.

5.3.3 ANTHRAZITFILTER

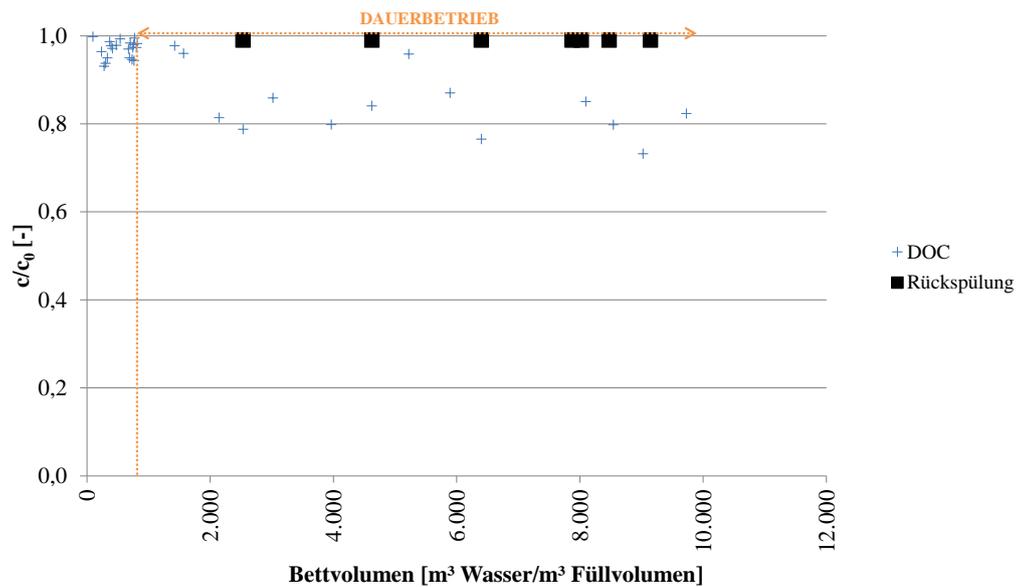


Abbildung 35: Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) des Parameters DOC des Anthrazitfilters

In Abbildung 35 sind die normierten Konzentrationen des Parameters DOC im Ablauf des Anthrazitfilters dargestellt. Die normierten Konzentrationen wurden mit den Ablauf- und Zulaufkonzentrationen zum Filter berechnet, c_0 entspricht somit der Ablaufkonzentration nach der Ozonung (O3-OUT). Die Abbildung zeigt, dass es nach der Inbetriebnahme des Anthrazitfilters und während des Präsenzbetriebes (bis ca. 800 Bettvolumina) zu keiner wesentlichen DOC-Elimination kommt. Im Dauerbetrieb sinkt die normierte Ablaufkonzentration, d.h. die DOC-Elimination steigt. Dies ist auf die Wirkung des Anthrazitfilters als biologisch aktiver Filter zurückzuführen. Diese wurde durch BSB₅- und O₂-Messungen im Zu- und Ablauf des Filters bestätigt. Die mittlere Entfernung des BSB₅ liegt dabei in derselben Größenordnung wie die des nachgeschalteten GAK-N-Filters. Die mittlere DOC-Elimination über die gesamte Filterlaufzeit lag bei ca. 10 % und liegt somit deutlich unter jener des nachgeschalteten GAK-Filters.

5.3.4 AKTIVKOHLE-DRUCKFILTER (STAND-ALONE)

In Abbildung 36 sind die normierten DOC-Ablaufkonzentrationen des Aktivkohle-Druckfilters (Stand-Alone) dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass die normierte Ablaufkonzentration wie beim Aktivkohle-Druckfilter (nachgeschaltet) bis zu ca. 2.000 Bettvolumina rasch steigt. Ab ca. 4.000 Bettvolumina liegt die DOC-Elimination bei ca. 30-40 %. BSB₅- und O₂-Messungen im Zu- und Ablauf des Filters zeigen, dass ein Teil des eliminierten DOC auf biologische Aktivität zurückzuführen ist, was die diesbezüglichen Ergebnisse aus Kapitel 5.3.2 bestätigt.

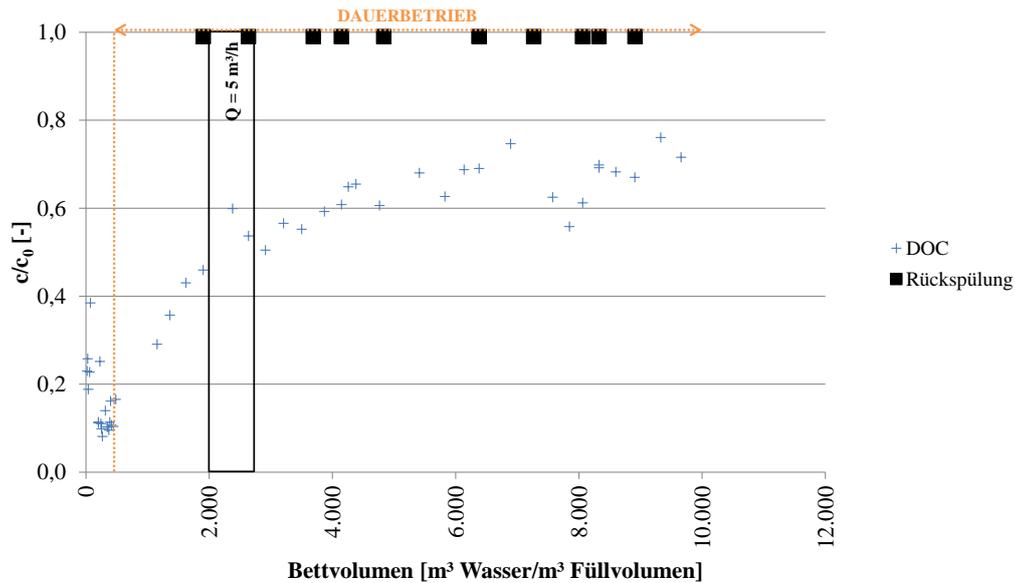


Abbildung 36: Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) des Parameters DOC des GAK-Filters (Stand-Alone)

Abbildung 37 vergleicht die normierten DOC-Ablaufkonzentrationen der beiden Aktivkohle-Druckfilter (GAK und GAK-N). Die Abbildung zeigt, dass der Verlauf der DOC-Durchbruchskurven der beiden Aktivkohle-Druckfilter gut übereinstimmt, obwohl der Aktivkohle-Druckfilter (Stand-Alone) mit einem geringeren Volumenstrom ($3 \text{ m}^3/h$ im Vergleich zu $7 \text{ m}^3/h$) betrieben wird. Es muss angemerkt werden, dass der Soll-Durchfluss beim nachgeschalteten Aktivkohle-Druckfilter bei $7 \text{ m}^3/h$ lag und der tatsächliche Durchfluss im Versuchsbetrieb oft deutlich niedriger war. Die DOC-Absolutkonzentrationen im Zulauf der Filter sind in beiden Fällen annähernd gleich, da sich die DOC-Konzentration durch die Ozonung nicht wesentlich ändert. Die tendenziell niedrigeren Werte (höheren Entfernungsgrade) im der Ozonung nachgeschalteten Filter lassen sich durch das Aufbrechen inerter in biologisch abbaubare Verbindungen durch die Ozonung erklären, die im biologisch aktiven nachgeschalteten Filter entfernt werden.

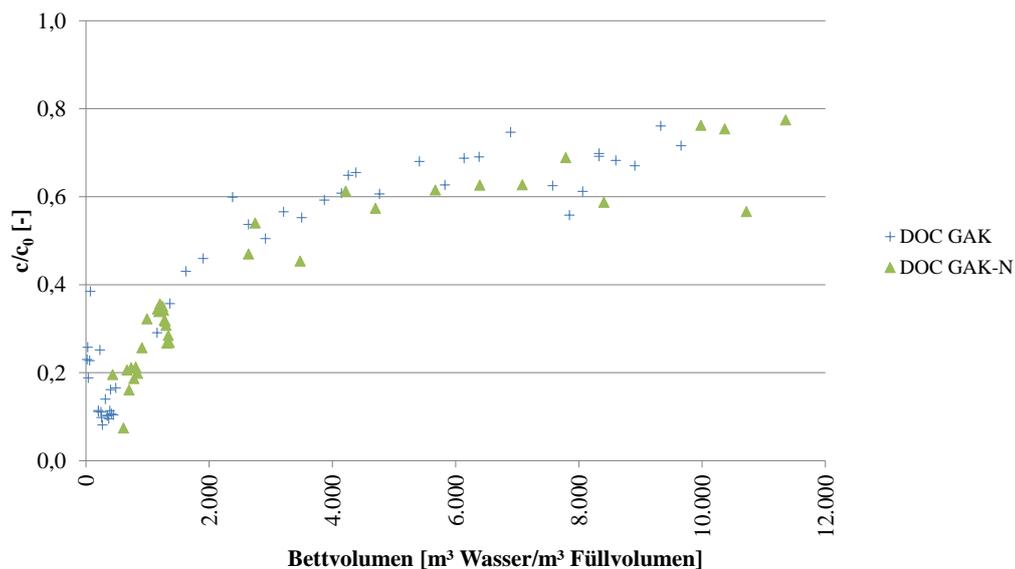


Abbildung 37: Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) des Parameters DOC der beiden GAK-Filter (GAK = Aktivkohle-Druckfilter im Stand-Alone-Betrieb, GAK-N = der der Ozonung nachgeschaltete Aktivkohle-Druckfilter)

5.4 ENTFERNUNG ORGANISCHER SPURENSTOFFE

Nachfolgend wird das Eliminationspotential für die im Projekt untersuchten Spurenstoffe in den einzelnen verfahrenstechnischen Schritten der Versuchsanlage dargestellt. Liegen die gemessenen Spurenstoffkonzentrationen unter der Bestimmungs- (LOQ) oder Nachweisgrenze (LOD), wurden diese Werte für die Berechnung der Entfernung gleich null gesetzt. Werden bereits im Zulauf eines Verfahrensschrittes Werte unter der LOQ gemessen, so wird für diesen Verfahrensschritt keine Entfernung errechnet.

5.4.1 OZONUNG

Die Spurenstoffentfernung in der Ozonung, d. h. in den Ozonreaktoren (R1-4) ist abhängig von der Reaktivität der Substanzen mit Ozon und der spezifischen Ozondosis. Jekel und Dott (2013) stellen in ihrem Leitfaden *Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf – Ergebnisse des RiSKWa-Querschnittsthemas „Indikatorsubstanzen“* eine Reihe von Indikatorsubstanzen für die Ozonung dar (siehe Tabelle 15). Die Kategorisierung dieser Substanzen erfolgt basierend auf ihrer Ozonreaktivität. Mit Hilfe der Indikatorsubstanzen ist es möglich, die technische Funktion der Ozonung zu überwachen bzw. das Potential für die Spurenstoffentfernung abzuschätzen und zu vergleichen. Carbamazepin und Diclofenac werden im Leitfaden als Hauptindikatoren für Substanzen mit hoher Ozonreaktivität ($k_{O_3} > 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), Benzotriazol und Acesulfam für Substanzen mit moderater Reaktivität ($k_{O_3} = 10^2 - 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) vorgeschlagen. Die Verbindungen mit mittlerer Reaktivität eignen sich zudem für Optimierungsansätze der Verfahrenstechnik, wie dies auch im gegenständlichen Projekt erfolgt ist (siehe Ausführungen rund um Abbildung 44). Laut Leitfaden können alternativ auch andere Spurenstoffe mit ähnlicher Reaktivität als Indikatoren herangezogen werden (siehe „mögliche Indikatorsubstanzen“ in Tabelle 15). Im Projekt KomOzAk werden für Substanzen mit hoher Reaktivität die im Leitfaden vorgeschlagenen Indikatoren Carbamazepin und Diclofenac verwendet, während für die Gruppe der Substanzen mit moderater Reaktivität neben der im Leitfaden vorgeschlagenen Indikatorsubstanz Benzotriazol als zweiter Indikator Bezafibrat gewählt wurde (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15: Indikatorsubstanzen für die Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung, modifiziert nach Jekel und Dott (2013)

Reaktivität mit Ozon	$k_{O_3} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$	Mögliche Indikatorsubstanzen	Indikatoren nach Leitfaden	Hauptindikator KomOzAk
hoch	$>10^4$	Carbamazepin	x	x
hoch	$>10^4$	Diclofenac	x	x
hoch	$>10^4$	Sulfamethoxazol		
hoch	$>10^4$	Estron		
hoch	$>10^4$	Estradiol		
hoch	$>10^4$	Ethinylestradiol		
mittel	$10 - 10^4$	Benzotriazol	x	x
mittel	$10 - 10^4$	Acesulfam	x	
mittel	$10 - 10^4$	Bezafibrat		x
mittel	$10 - 10^4$	Metoprolol		

Abbildung 38 zeigt die aus den Rohdaten errechnete Entfernung aller analysierten Spurenstoffe. Für eine bessere Übersichtlichkeit werden die Ergebnisse der Spurenstoffentfernung durch Ozon in weiterer Folge nur mehr anhand der vier gewählten Indikatorsubstanzen dargestellt.

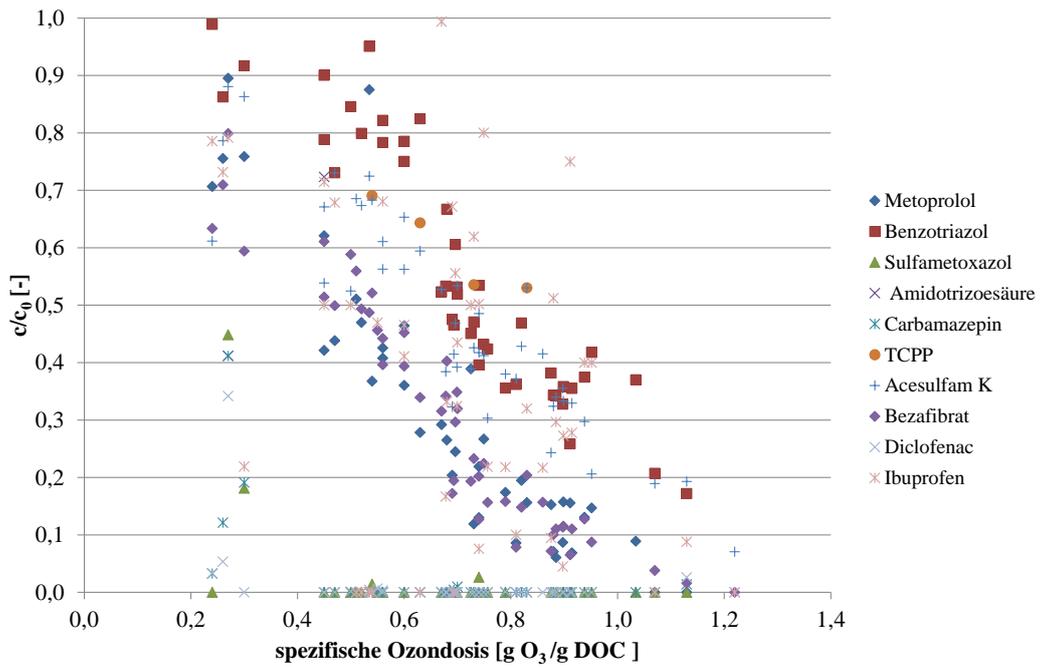


Abbildung 38: Entfernung der analysierten Spurenstoffe in der Ozonung

Abbildung 39 zeigt die Spurenstoffentfernung in der Ozonung für die ausgewählten Indikatorsubstanzen.

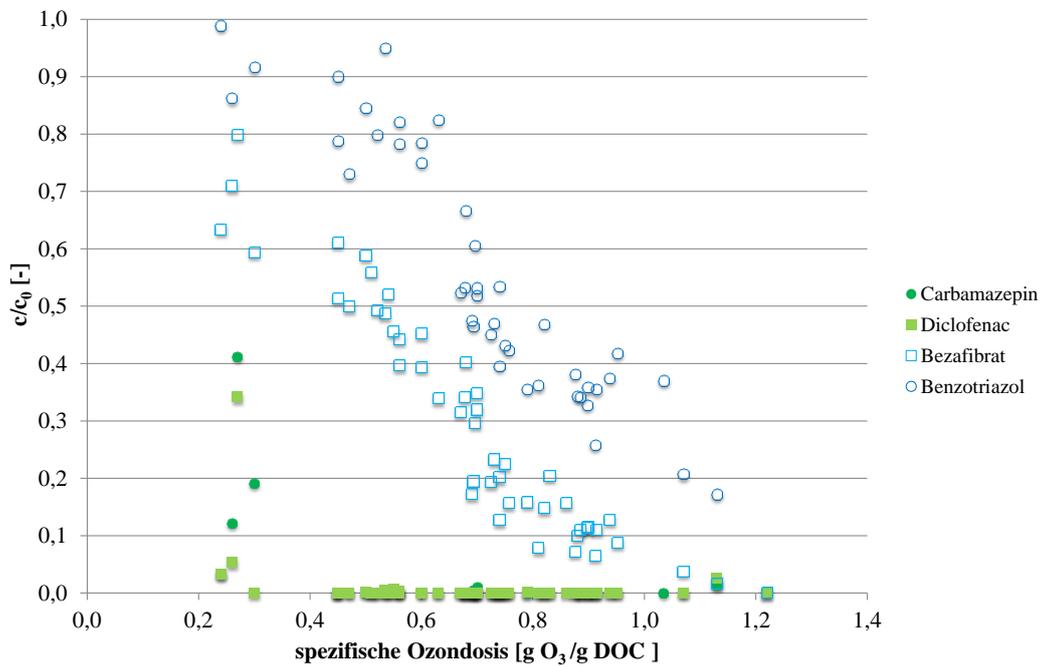


Abbildung 39: Entfernung der vier gewählten Indikatorsubstanzen in der Ozonung

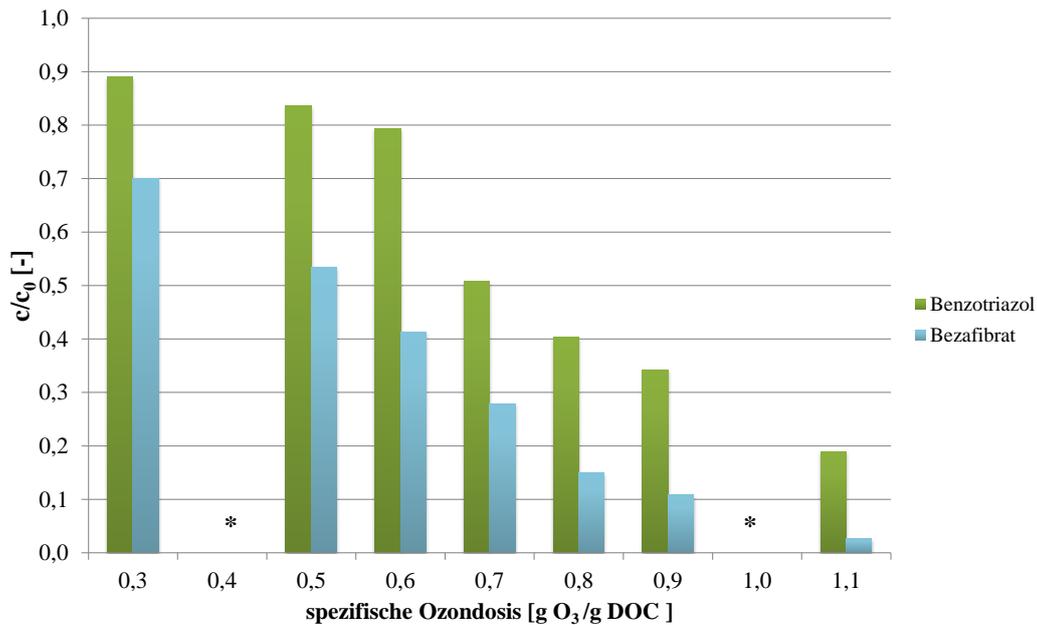


Abbildung 40: Mittlere Entfernung der Indikatoren mit moderater Ozonreaktivität in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis; * keine/zu wenig Daten

Bei einer spezifischen Ozondosis $< 0,4 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$ werden selbst die ozonaffinen Indikatoren Carbamazepin und Diclofenac nicht vollständig entfernt, was sich mit den Ergebnissen der Literatur deckt (Bahr *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2013; ARGE, 2014). Ab $0,4 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$ wurden beide Substanzen bis unter die Nachweisgrenze eliminiert. Für Benzotriazol ($k_{\text{O}_3} = 2,4 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei pH 7) und Bezafibrat ($k_{\text{O}_3} = 5,9 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) als Vertreter der Substanzen mit moderater Reaktivität ergab sich in Summe erwartungsgemäß eine deutlich geringere Entfernung. Sowohl der Unterschied in der spezifischen Reaktivität als auch der Einfluss der spezifischen Ozondosis spiegelten sich in den Ergebnissen wider. Für beide Substanzen spielt nicht mehr nur der direkte Reaktionsmechanismus über Ozon, sondern auch der indirekte über OH-Radikale eine gewisse Rolle. Lee *et al.* (2014) berechneten für Krankenhausabwasser einen relativen Beitrag der indirekten Reaktion bei pH 7 von $> 70 \%$ für Bezafibrat bzw. $> 80 \%$ für Benzotriazol. Da die OH-Radikalexposition mit der spezifischen Ozondosis steigt, nimmt auch die Entfernung zu. Im Gegensatz dazu wurden für die ozonaffinen Spurenstoffe Carbamazepin und Diclofenac relative Beiträge der Oxidation über OH-Radikale von 20 - 30 bzw. 10 - 20 % berechnet.

In Abbildung 40 sind Mittelwerte für die Entfernung der Indikatorensubstanzen mit moderater Ozonreaktivität bei spezifischen Ozondosen zwischen 0,3 und 1,1 $\text{g O}_3/\text{g DOC}$ dargestellt. Bei den dargestellten Ozondosen handelt es sich um Gruppen rund um einen Mittelwert (z. B. $0,3 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$ umfasst Ozondosen von 0,25 bis $0,34 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$). Der Rückgang der Restkonzentration mit steigender Ozondosis wird deutlich sichtbar.

Eine Auftrennung der in Abbildung 39 dargestellten Entfernung in Ergebnisse für den Parallelbetrieb und Seriellbetrieb erfolgte in Abbildung 41 und in Abbildung 42. Für die Entfernung der vier Substanzen ergibt sich dasselbe Bild und es ergibt sich bei gleicher spezifischer Ozondosis statistisch kein Unterschied für die Entfernungen im Parallel- bzw. Seriellbetrieb, was eine der zentralen Projektergebnisse in Hinblick auf die Planung bzw. Umsetzung möglicher Reaktorkonfigurationen (Kaskadierung bzw. voll durchmischter Reaktor) darstellt.

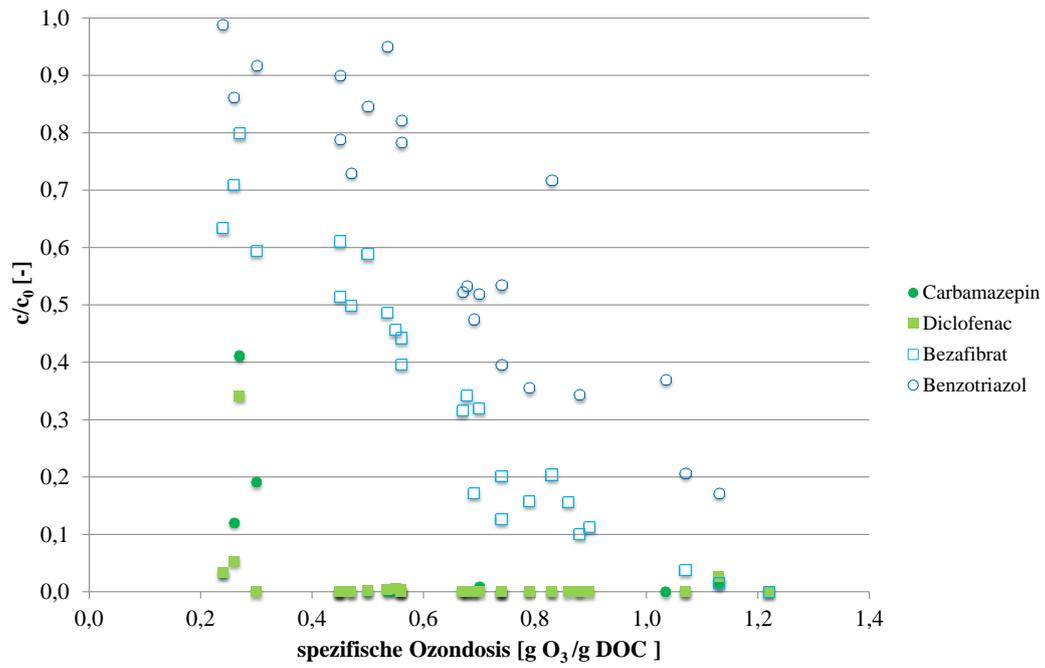


Abbildung 41: Entfernung der vier gewählten Indikatorsubstanzen in der Ozonung (Parallelbetrieb der Ozonreaktoren)

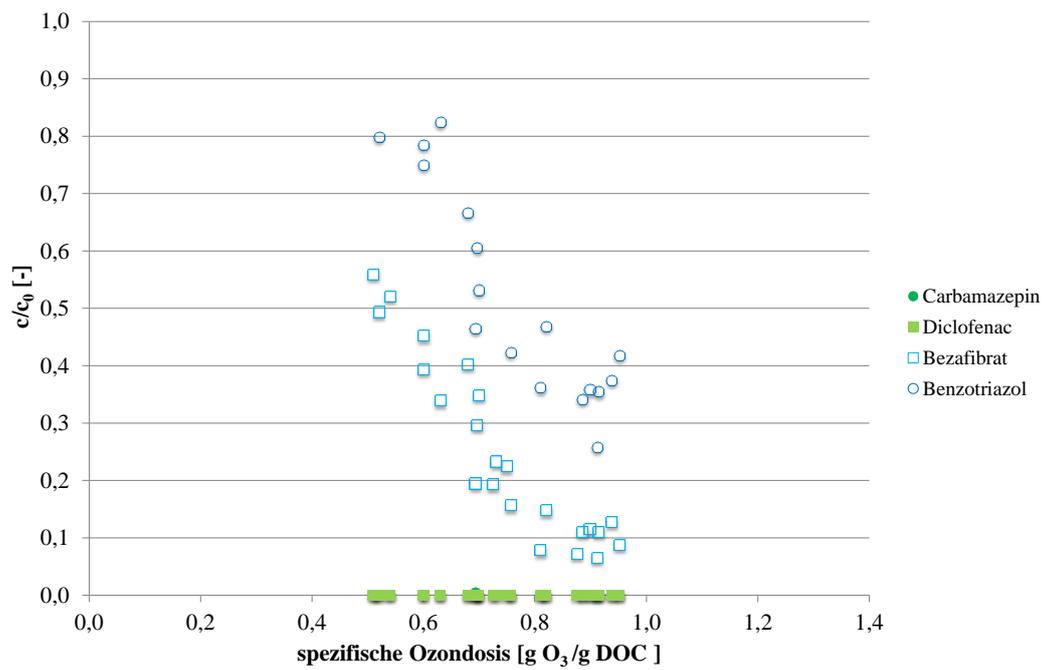


Abbildung 42: Entfernung der vier gewählten Indikatorsubstanzen in der Ozonung (Seriellbetrieb der Ozonreaktoren)

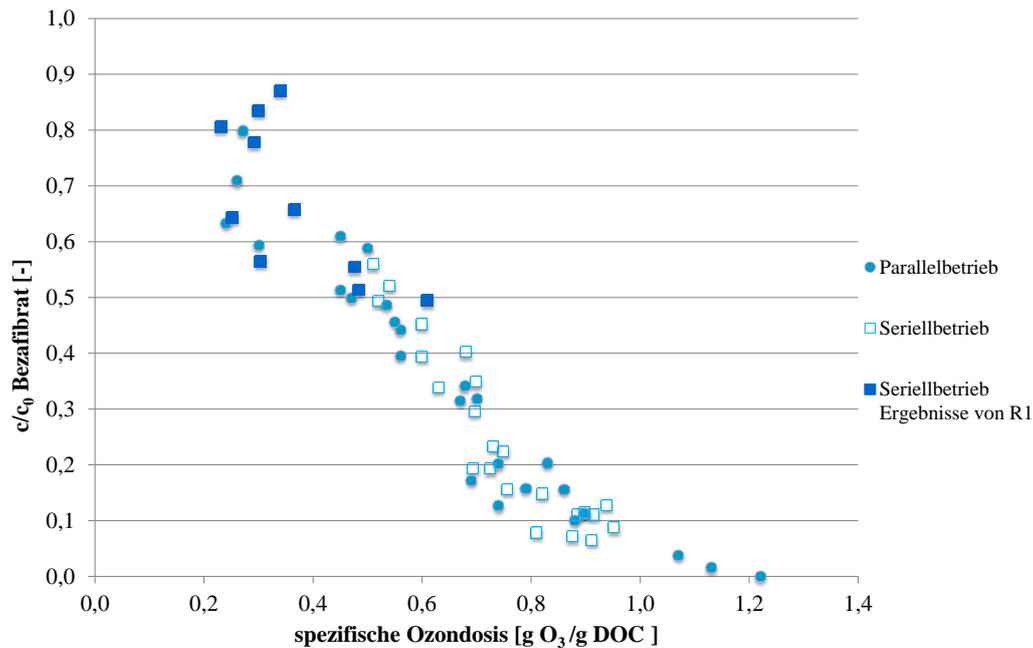


Abbildung 43: Vergleich der Entfernung von Bezafibrat in der Ozonung beim Parallel- und Seriellbetrieb

Abbildung 43 zeigt eine differenziertere und erweiterte Darstellung für Bezafibrat. Beim seriellen Betrieb wurden für Vergleichswerte mit spezifischen Ozondosen $< 0,5 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$ Entfernungen von Ozonreaktor 1 (R1) verwendet, da der Ozoneintrag in R1 bei Gasaufteilung auf die einzelnen Reaktoren entsprechend geringer war. Auch aus diesem Vergleich kann kein Einfluss der Reaktorkonfiguration auf die erreichte Spurenstoffelimination festgestellt werden.

Beim seriellen Betrieb waren zumeist nur drei der vier Reaktoren in Betrieb. Für den Ozoneintrag im seriellen Betrieb wurden unterschiedliche Konfigurationen getestet (siehe auch Kapitel 3.1), indem die gesamte eingetragene Gasmenge unterschiedlich auf die drei in Betrieb befindlichen Reaktoren aufgeteilt wurde. Zur Wiederholung werden die Eintragskonfigurationen nochmals dargestellt:

- gesamte Gasmenge in R1 eingetragen (3/3+0+0)
- gleichwertige Aufteilung der Gasmenge in alle betriebenen Reaktoren (1/3+1/3+1/3)
- ein Drittel der Gasmenge in R1 und zwei Drittel in R2 (1/3+2/3+0)
- zwei Drittel der Gasmenge in R1 und ein Drittel in R3 (2/3+0+1/3)
- jeweils die Hälfte der Gasmenge in R1 und R3 (1/2+0+1/2)

Die Eintragskonfigurationen wurden für zwei unterschiedliche spezifische Ozondosen von ca. $0,7$ und ca. $0,9 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$ getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 44 und Abbildung 45 zusammenfassend dargestellt. Wenn die Hälfte oder zwei Drittel des Ozons in den ersten Reaktor (R1) und das restliche Gas in den dritten Reaktor (R3) eingetragen wurde, kam es in R2 zu keinem weiteren Rückgang der Spurenstoffkonzentration im Vergleich zu R1. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das gesamte Ozon in R1 gezehrt wird, sodass die Ozonexposition in R2 so gering bzw. nicht vorhanden war, dass keine weitere Entfernung mehr stattfand. Dasselbe Bild zeigte sich sogar, wenn das gesamte Ozon in R1 eingetragen wurde. Wurde die eingetragene Ozonmenge gedrittelt, kam es zu einem quasi linearen Rückgang der Spurenstoffkonzentration. Bei anderen Variationen des Eintrags fiel die Entfernung entsprechend aus. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass unabhängig von der Aufteilung der eingetragenen Gasmenge dasselbe Ergebnis erzielt wurde, was sich auf die Wahl der gewählten Reaktionsvolumina auswirken kann und auch für die Eintragsdimensionierung der unterschiedlichen Reaktorkonfigurationen (Kaskadierung bzw. vollaufmisch) von Bedeutung ist.

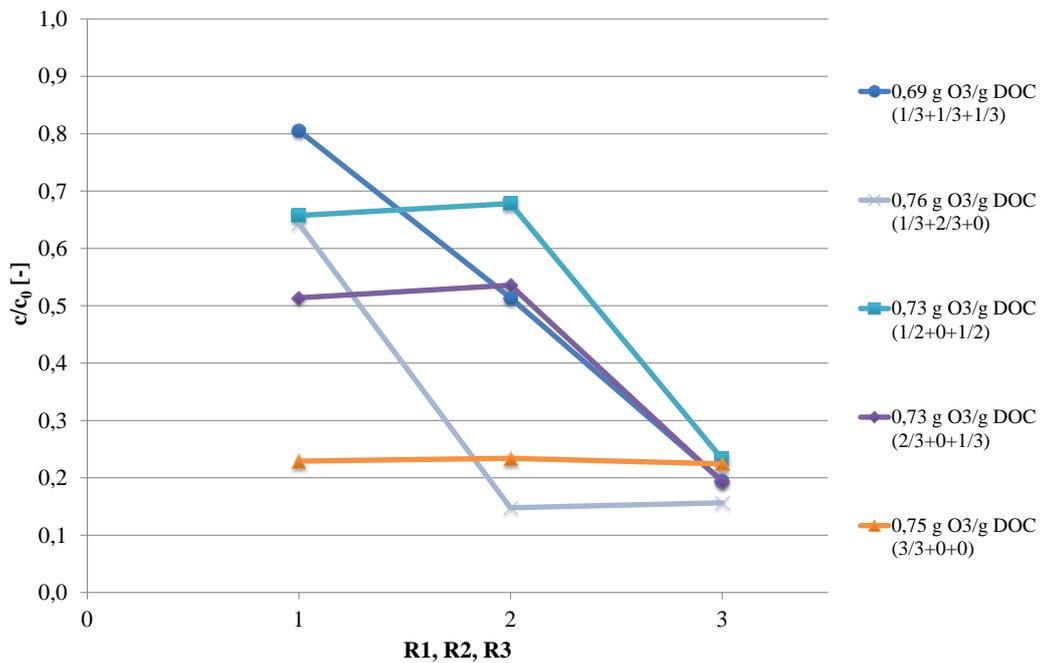


Abbildung 44: Bezafibratentfernung in den drei in Serie betriebenen Ozonreaktoren bei ca. 0,7 g O₃/g DOC und unterschiedlichem Ozoneintrag (Anteil der eingetragenen Gasmenge in die jeweiligen Reaktoren in Klammer)

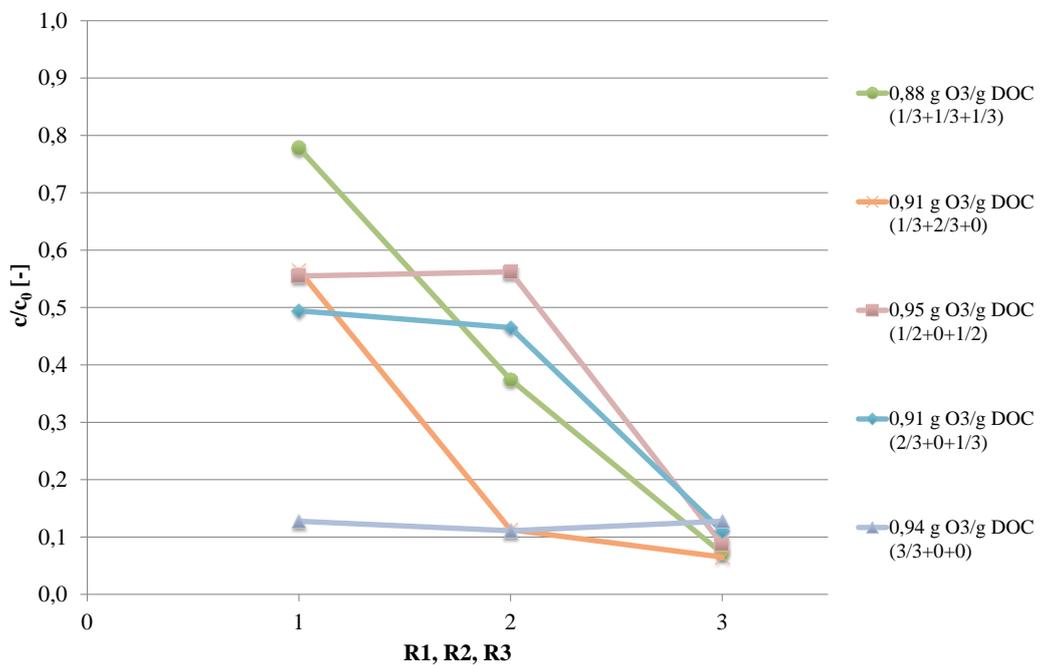


Abbildung 45: Bezafibratentfernung in den drei in Serie betriebenen Ozonreaktoren bei ca. 0,9 g O₃/g DOC und unterschiedlichem Ozoneintrag (Anteil der eingetragenen Gasmenge in die jeweiligen Reaktoren in Klammer)

5.4.2 OZON-NACHKLINGBEHÄLTER

Die Entfernung wird nicht getrennt für Ozonung und Ozon-Nachklingbehälter dargestellt, sondern für die Kombination der Ozonung mit dem nachgeschalteten Reaktionsvolumen von N1 & N2. In Abbildung 46 ist die Entfernung für die vier ausgewählten Indikatorsubstanzen dargestellt, während Abbildung 47 wieder die mittlere Entfernung von Bezafibrat und Benzotriazol bei unterschiedlichen spezifischen Ozondosen darstellt.

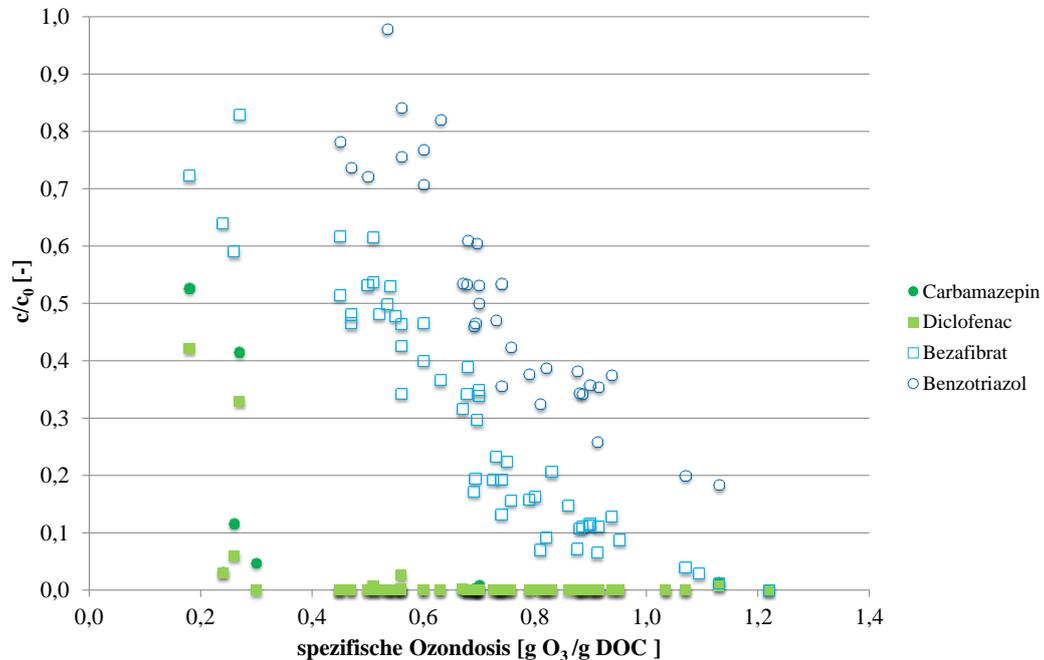


Abbildung 46: Entfernung der vier gewählten Indikatorsubstanzen in der Pilotanlage (Ozonung und Nachklingbehälter)

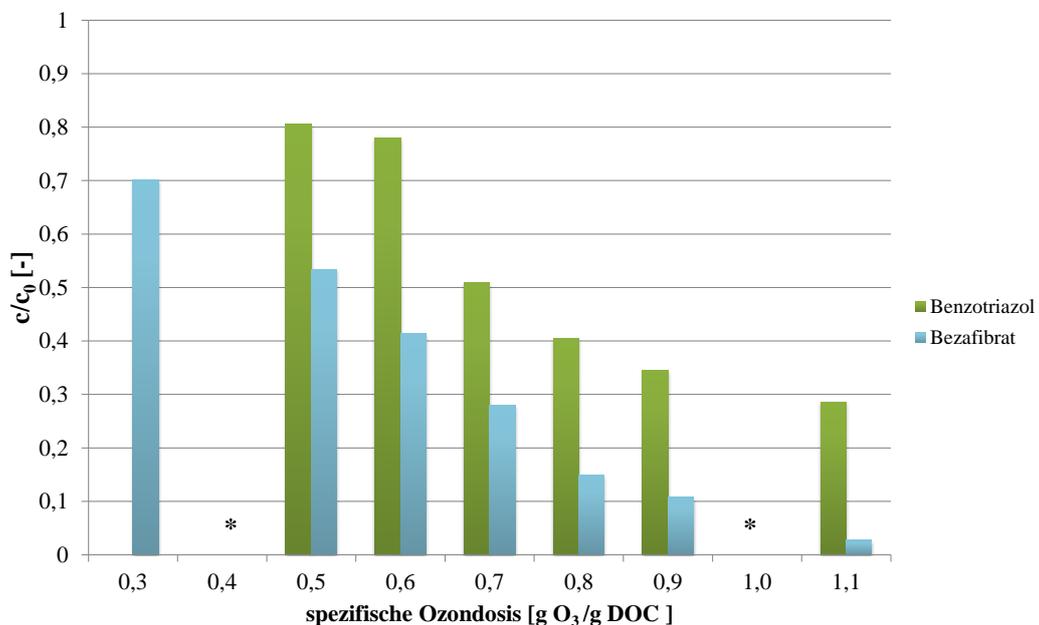


Abbildung 47: Mittlere Entfernung der Indikatoren mit moderater Ozonreaktivität in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis in der Pilotanlage (Ozonung und Nachklingbehälter); * keine/zu wenig Daten

Wie bei der Ozonung ausgeführt, ist für moderat ozonaffine Substanzen ein stetiger Rückgang der Restkonzentration mit steigender Ozondosis zu erkennen. Carbamazepin und Diclofenac werden ab 0,4 g O₃/g DOC bis unter die Nachweisgrenze entfernt.

Abbildung 48 zeigt den direkten Vergleich zwischen der Bezafibrat-Entfernung in der Ozonung und in der Kombination Ozonung inkl. Ozon-Nachklingbehälter anhand von Bezafibrat-Einzelmesswerten während in Abbildung 49 Mittelwerte darstellt sind. Es ist kein statistischer Unterschied zu erkennen, was darauf zurückzuführen ist, dass die Steuerung der Anlage ein Minimum an Ozon (optimaler Weise überhaupt kein Ozon) im Nachklingbehälter gewährleisten soll und damit im Nachklingbehälter keine Ozonexposition mehr erfolgt. Im Gegenteil hat der Nachklingbehälter doch die Aufgabe, eventuell vorhandenem Restozon im Sinne einer Sicherheitsstufe ein Abreagieren zu ermöglichen.

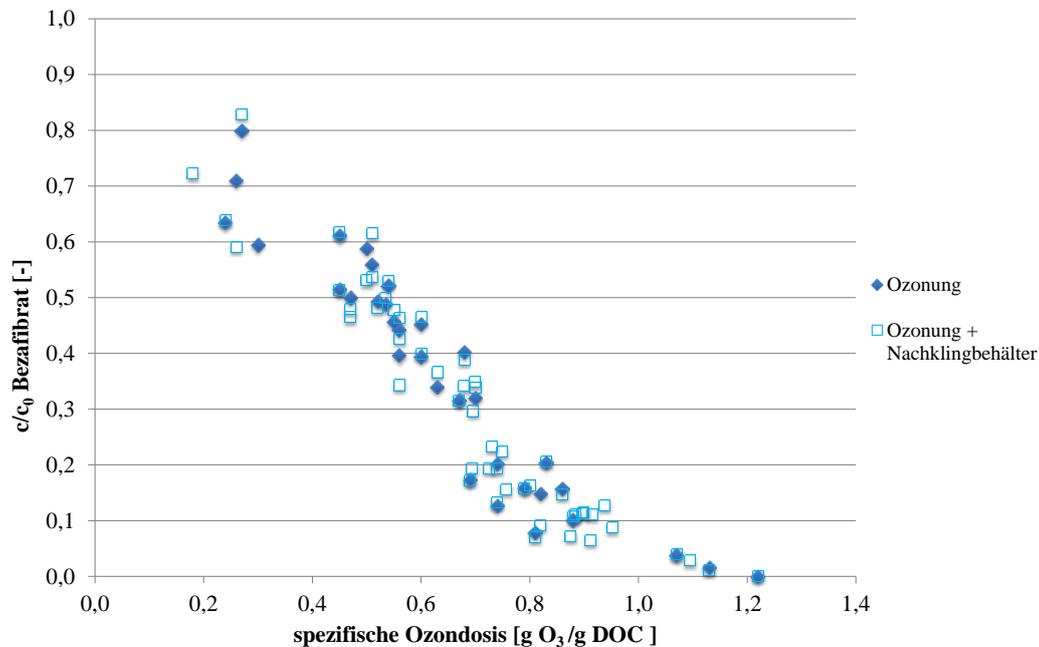


Abbildung 48: Vergleich der Bezafibrat-Entfernung in der Ozonung und der Pilotanlage (Ozonung+Nachklingbehälter)

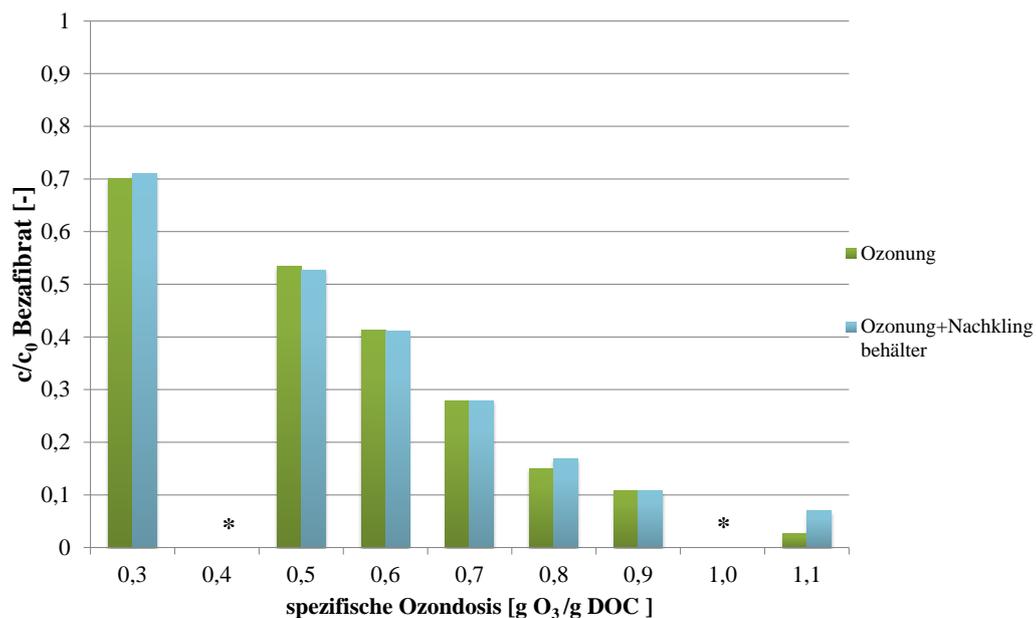


Abbildung 49: Vergleich der Entfernung in O₃-OUT und O₃-OUT+N1; * keine/zu wenig Daten

5.4.3 AKTIVKOHLE-DRUCKFILTER (DER OZONUNG NACHGESCHALTET)

Wie in den vorangegangenen Kapiteln werden aus Gründen der Übersichtlichkeit für die Darstellungen in weiterer Folge wieder vier Indikatorsubstanzen ausgewählt, die sich am Leitfaden *Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf – Ergebnisse des RiSKWa-Querschnittsthemas „Indikatorsubstanzen“* von Jekel und Dott (2013) orientieren. Tabelle 16 stellt die auf Basis ihrer Adsorbierbarkeit ausgewählten Indikatorsubstanzen tabellarisch dar. Im gegenständlichen Projekt wurden als Vertreter der sehr gut bis gut adsorbierbaren Indikatorsubstanzen Benzotriazol und Carbamazepin ausgewählt, als Vertreter von Substanzen mit mittel bis schlechter Adsorbierbarkeit Acesulfam K und Amidotrizesäure. Das Röntgenkontrastmittel Amidotrizesäure wird durch die Ozonung nicht entfernt und eignet sich somit zur Charakterisierung des GAK-Filters als Nachbehandlungsstufe im Sinne der weitergehenden Spurenstoffentfernung. Wie bei der Ozonung, sind vor allem die Substanzen mit mittel bis schlechtem Entfernungspotential dazu geeignet, Auswirkungen von Änderungen in der Betriebsweise bzw. Verfahrensoptimierungen in Hinblick auf damit einhergehende Verbesserungen in der adsorptiven Entfernung zu identifizieren.

Tabelle 16: Indikatorsubstanzen für die Aktivkohleadsorption zur weitergehenden Abwasserreinigung, modifiziert nach Jekel und Dott (2013)

Adsorbierbarkeit an Aktivkohle	Mögliche Indikatorsubstanzen	Indikatoren nach Leitfaden	Hauptindikator KomOzAk
sehr gut bis gut	Benzotriazol	x	x
sehr gut bis gut	Carbamazepin		x
sehr gut bis gut	Diclofenac		
mittel bis schlecht	Acesulfam	x	x
mittel bis schlecht	Sulfamethoxazol		
mittel bis schlecht	Röntgenkontrastmittel		x (Amidotrizesäure)
mittel bis schlecht	Primidon		
nicht adsorbierbar	EDTA	x	
nicht adsorbierbar	MTBE		
nicht adsorbierbar	ETBE		

Die folgenden Abbildungen zeigen die normierten Ablaufkonzentrationen der im Projekt untersuchten Spurenstoffe des Aktivkohle-Druckfilters (nachgeschaltet). Alle diesbezüglichen Abbildungen beziehen sich auf die Elimination im Aktivkohle-Druckfilter selbst und stellen normierte Ablaufkonzentrationen dar, die sich auf den Zulauf zum Aktivkohle-Druckfilter beziehen (c_0 = Konzentration von O₃-OUT). Diese Darstellung wurde gewählt, weil durch die Aktivkohlefiltration im Gegensatz zum reinen Abklingvolumen der Nachklingbehälter eine signifikante weitere Entfernung der organischen Spurenstoffe erfolgt und somit in der Ozonung nicht oder nicht vollständig eliminierte Spurenstoffe reduziert werden. Eine normierte Ablaufkonzentration „ $c/c_0 = 0$ “ entspricht einer Entfernung von 100 %. Für Substanzen, die bei Beprobungen im Zulauf zum der Ozonung nachgeschalteten Aktivkohle-Druckfilter unter der Bestimmungs- bzw. Nachweisgrenze lagen, konnte für die jeweilige Beprobung keine Entfernung berechnet werden. Der Spurenstoff Carbamazepin weist z. B. eine sehr hohe Ozonaffinität auf und lag daher bei vielen Beprobungen im Filterzulauf unter der Bestimmungs- bzw. Nachweisgrenze.

Die Schwankungen in der Eliminationsleistung im Aktivkohle-Druckfilter (nachgeschaltet) sind auf unterschiedliche Volumenströme, Schwankungen in der Abwasserzusammensetzung bzw. der Konzentrationen der organischen Spurenstoffe (Adsorptionskinetik) und auch auf die Betriebsweise der Ozonung bei der jeweiligen Beprobung zurückzuführen.

In Abbildung 50 sind die normierten Konzentrationen aller im Projekt untersuchten organischen Spurenstoffe dargestellt. In Abbildung 51 werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die vier für die Aktivkohleadsorption ausgewählten Indikatorsubstanzen dargestellt. Die beiden Abbildungen zeigen, dass die Elimination von Acesulfam K und Amidotrizoensäure nach ca. 2.500-3.000 Bettvolumina bei ca. 50 % liegt und anschließend geringer wird. Amidotrizoensäure wird durch Ozon nicht entfernt, jedoch adsorptiv eliminiert. Benzotriazol wird selbst bei höheren Bettvolumina noch bis über 50 % entfernt. Carbamazepin ist im Zulauf zum Filter zumeist unter der Nachweisgrenze, einzelne Messwerte deuten jedoch selbst bei höheren Bettvolumina auf eine sehr gute Entfernung hin.

Da die Wassermatrix viele unterschiedlich adsorbierbare Substanzen enthält, tritt eine konkurrierende Adsorption auf, d.h. weniger gut adsorbierbare Stoffe werden durch Substanzen mit einer höheren Affinität zur Aktivkohle verdrängt (Sontheimer *et al.*, 1985). Dies zeigt sich etwa beim Parameter Acesulfam K. Weiterhin bilden sich durch die Ozonbehandlung polarere Substanzen. Da die Polarität ebenfalls einen Einfluss auf die Adsorptionsleistung hat, wird der vorgenannte Effekt verstärkt.

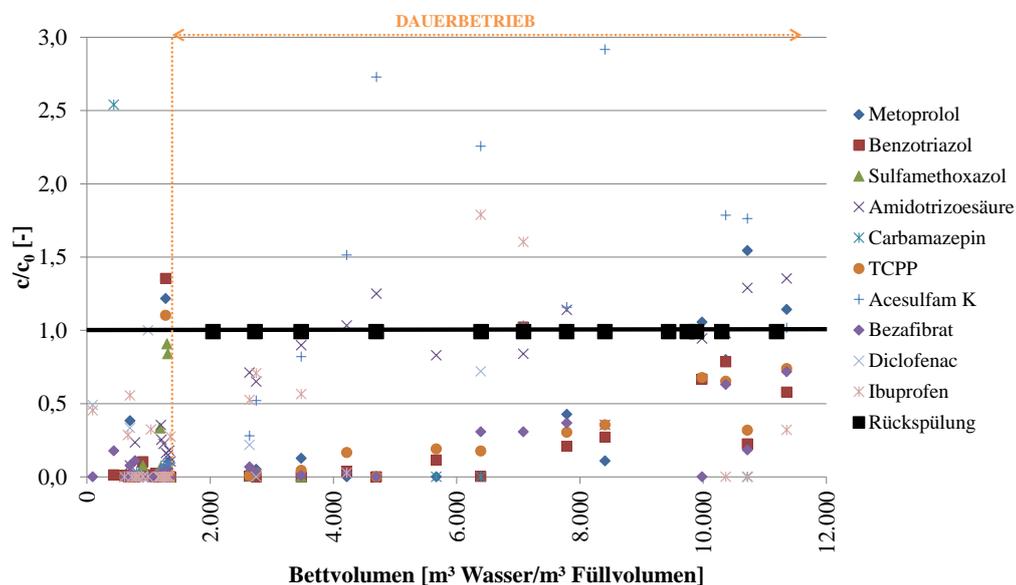


Abbildung 50: Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) der untersuchten Spurenstoffe des GAK-Filters (nachgeschaltet)

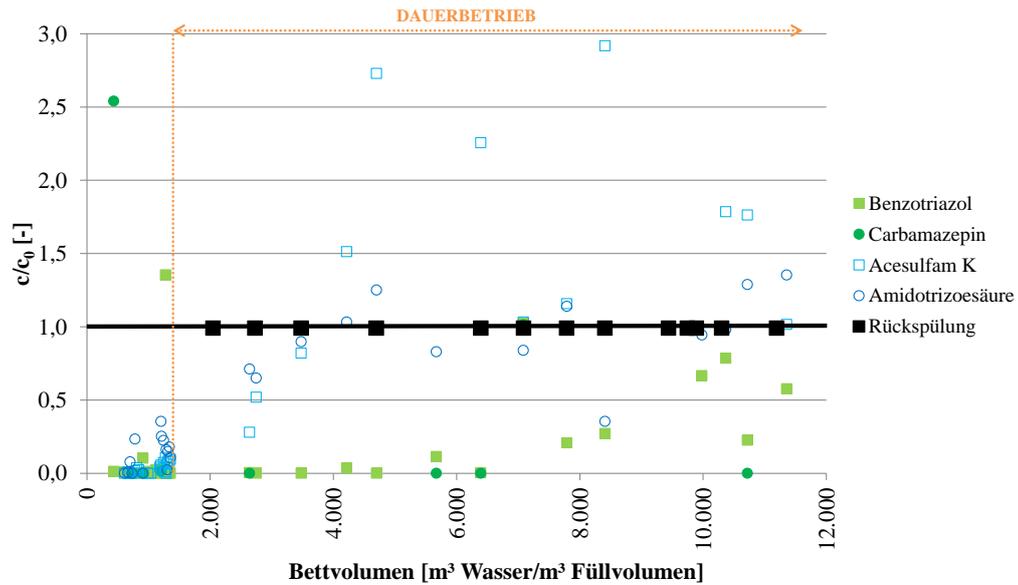


Abbildung 51: Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) ausgewählter Spurenstoffe des GAK-Filters (nachgeschaltet)

Abbildung 52 zeigt die mittlere Entfernung der untersuchten Spurenstoffe sowie des Summenparameters DOC über die gesamte Filterlaufzeit. Die drei Spurenstoffe mit der geringsten Entfernung (Acesulfam K, Amidotrizoesäure und Sulfamethoxazol) sind auch im RiSKWa-Leitfaden als mittel bis schlecht adsorbierbar eingestuft, sodass die Ergebnisse die Literatur sehr gut widerspiegeln. Für den DOC ergibt sich über die gesamte Filterlaufzeit eine Entfernung von durchschnittlich ca. 60 %.

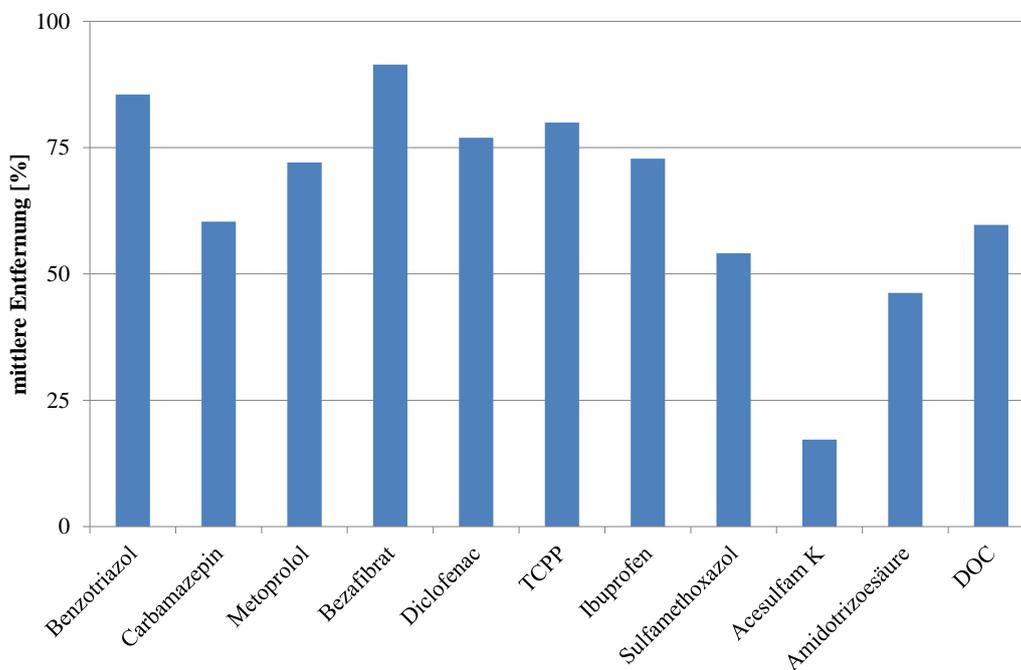


Abbildung 52: Mittlere Entfernung der untersuchten Spurenstoffe sowie des Parameters DOC des GAK-Filters (nachgeschaltet)

5.4.4 ANTHRAZITFILTER

Analog der Darstellung der Ergebnisse des nachgeschalteten Aktivkohle-Druckfilters erfolgt die Darstellung der Entfernungsgrade des Anthrazitfilters über normierte Ablaufkonzentrationen, die sich auf den Zulauf zum Anthrazitfilter beziehen (c_0 = Konzentration von O3-OUT).

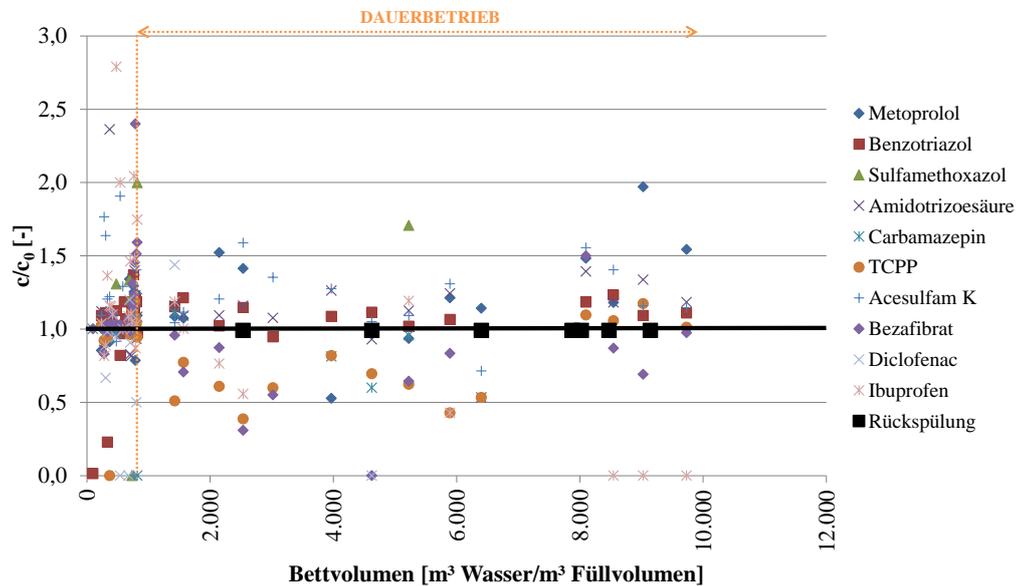


Abbildung 53: Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) der untersuchten Spurenstoffe des Anthrazitfilters

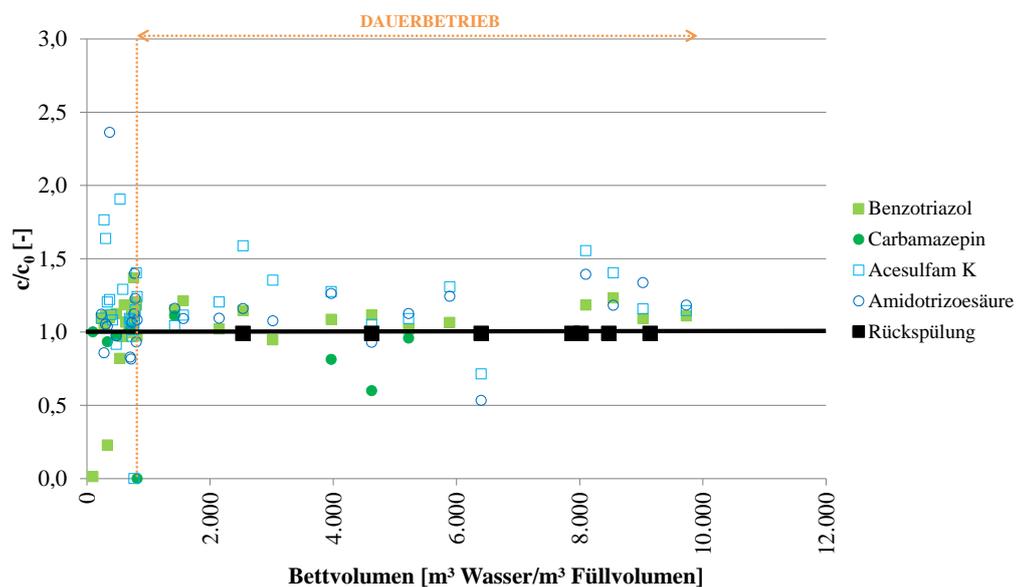


Abbildung 54: Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) ausgewählter Spurenstoffe des Anthrazitfilters

In Abbildung 53 sind die normierten Ablaufkonzentrationen aller untersuchten Spurenstoffe des Anthrazitfilters über die Bettvolumina dargestellt. Der Abbildung kann entnommen werden, dass im Anthrazitfilter nur für vereinzelte Substanzen wie TCP und Bezafibrat ein geringfügiger weiterer Abbau erfolgt. Abbildung 54 zeigt die normierten Ablaufkonzentrationen der für die Aktivkohleadsorption ausgewählten Indikatorsubstanzen Benzotriazol, Carbamazepin, Acesulfam K und Amidotrizoesäure. Aus der Abbildung folgt, dass im Anthrazitfilter kein weiterer Abbau stattfindet. Die errechneten Werte spiegeln im Mittel über die Laufzeit die analytischen Unschärfen wider.

5.4.5 AKTIVKOHLE-DRUCKFILTER (STAND-ALONE)

Wie bei den anderen Verfahrensschritten auch, erfolgt die Darstellung der Entfernung wieder über um die Zulaufkonzentrationen normierte Ablaufkonzentrationen. In Abbildung 55 sind die normierten Entfernungsgrade der untersuchten Spurenstoffe des Aktivkohle-Druckfilters gegen die Bettvolumina (m^3 durchgesetztes Volumen/ m^3 Füllvolumen) aufgetragen. Wie beschrieben, ist die Elimination umso höher, je geringer die normierte Restkonzentration ist. Bei normierten Ablaufkonzentrationen über 1,0 ist die Konzentration im Filterablauf höher als im -zulauf.

Den Abbildungen kann der Start des Dauerbetriebs (bei ca. 500 Bettvolumina) sowie die Rückspülungen entnommen werden. Weiterhin ist der Zeitraum, in dem der Aktivkohle-Druckfilter mit einem höheren Volumenstrom ($Q = 5 \text{ m}^3/\text{h}$) betrieben wurde (siehe Kapitel 3.3), in den Abbildungen eingezeichnet.

Abbildung 55 zeigt, dass die Entfernung der untersuchten Spurenstoffe bis zu 4.000 Bettvolumina deutlich über 50 % liegt. Ab ca. 4.000 Bettvolumina tritt konkurrierende Adsorption auf, d.h. durch Verdrängungseffekte werden bereits adsorbierte Verbindungen durch neu eingetragene Verbindungen mit vergleichsweise besserem Adsorptionspotential verdrängt, was zu einer Konzentrationserhöhung der schlecht adsorbierbaren Substanzen im Filterablauf führt. Zahlreiche Spurenstoffe werden auch noch bei einem Bettvolumen von 10.000 zurückgehalten.

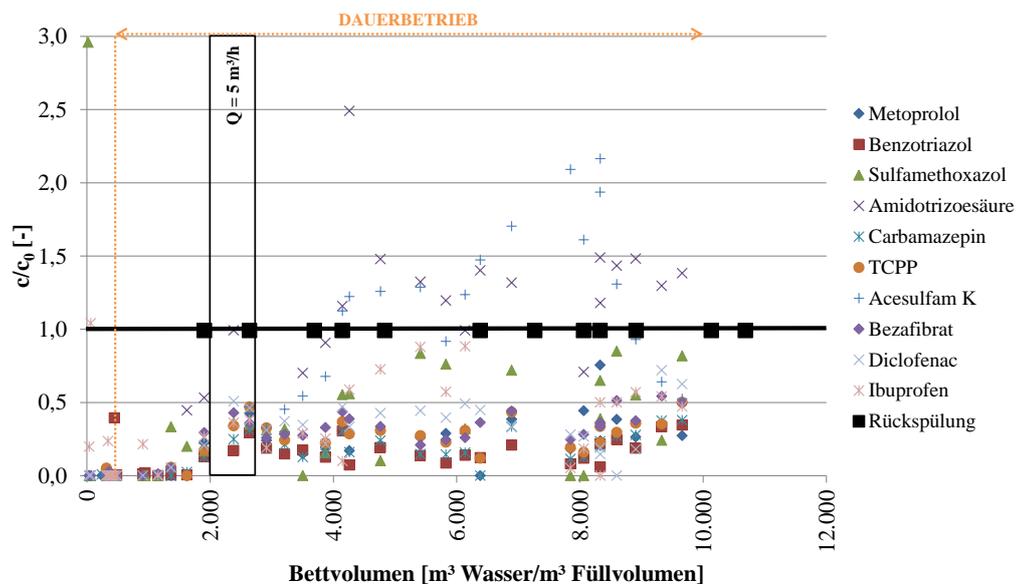


Abbildung 55: Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) der untersuchten Spurenstoffe des GAK-Filters (Stand-Alone)

Abbildung 55 zeigt auch, dass die normierten Ablaufkonzentrationen der beiden Beprobungen, die in diesem Zeitraum durchgeführt wurden, im Vergleich zu den normierten Ablaufkonzentrationen der Beprobungen unmittelbar vor bzw. nach dem erhöhten Volumenstrom tendenziell etwas höher liegen. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Elimination bei höherem Volumenstrom und somit höherer Filtergeschwindigkeit bzw. geringerer Kontaktzeit (EBCT) leicht abnimmt.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit und zur Verdeutlichung des Entfernungspotentials des GAK-Filters (Stand-Alone) werden in Abbildung 56 wieder normierten Ablaufkonzentrationen der Indikatorsubstanzen für Aktivkohleadsorption verwendet (siehe Kapitel 5.4.3). In dieser Darstellung sind die selbst über 8.000 Bettvolumina hinausgehenden hohen Entfernungsgrade für die gut adsorbierbaren Verbindungen Benzotriazol und Carbamazepin deutlich zu erkennen, deren Entfernungsgrade ab etwa 4.000 Bettvolumina annähernd konstant bleiben.

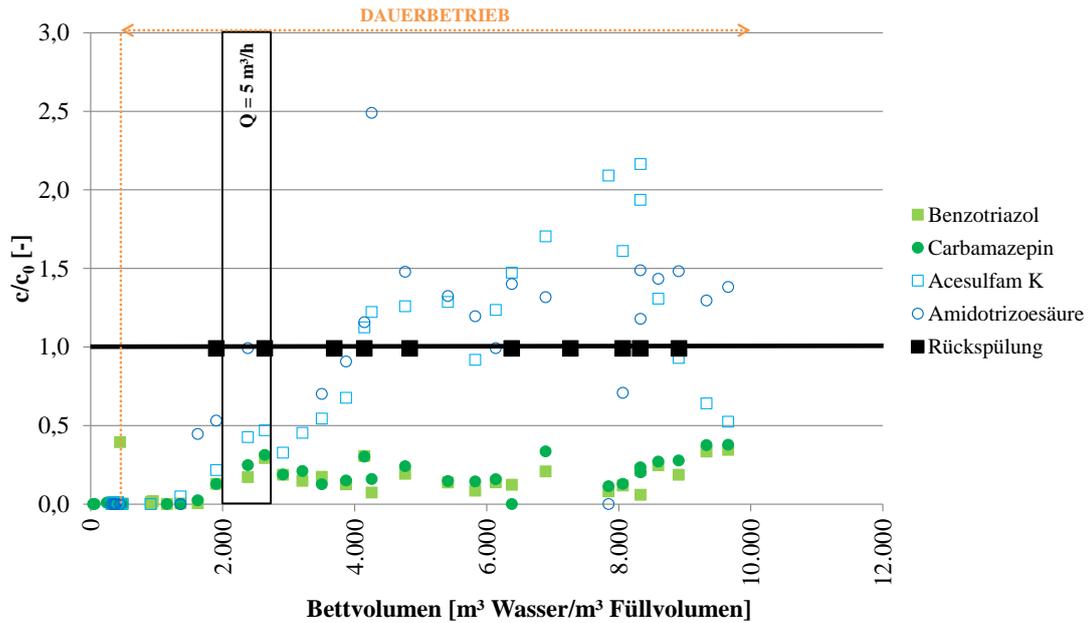


Abbildung 56: Normierte Ablaufkonzentrationen (c/c_0) ausgewählter Spurenstoffe des GAK-Filters (Stand-Alone)

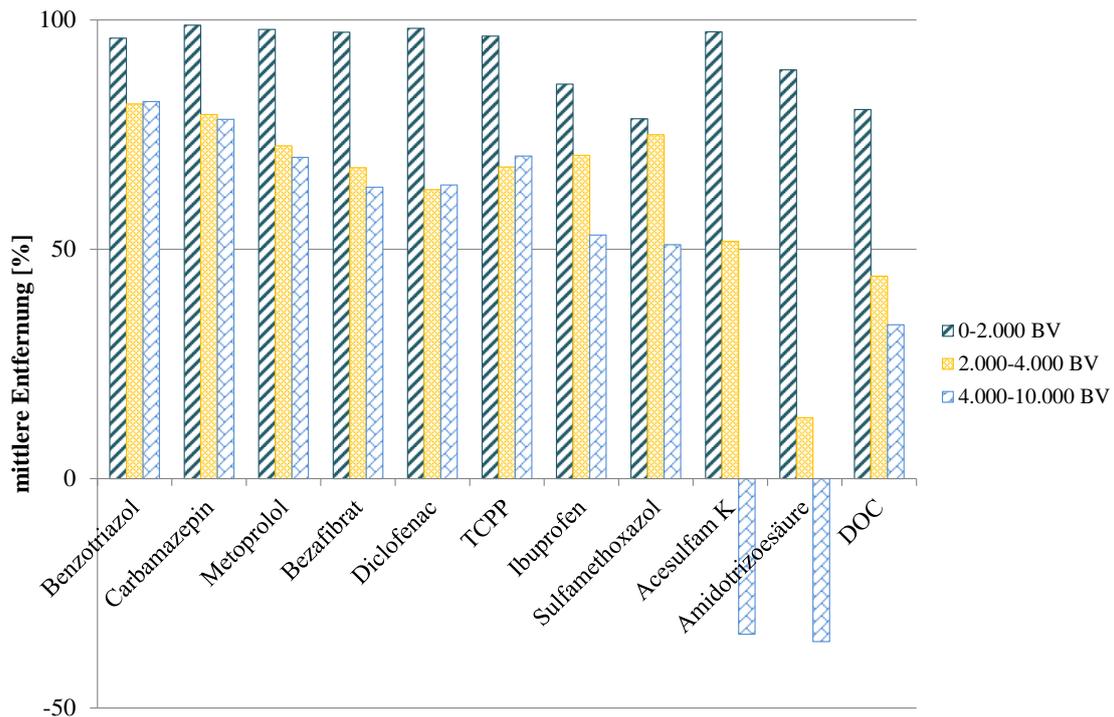


Abbildung 57: Mittlere Entfernung der untersuchten Spurenstoffe sowie des Parameters DOC des GAK-Filters (Stand-Alone) bei unterschiedlichen Bettvolumina

Abbildung 57 zeigt die mittlere Entfernung der untersuchten Spurenstoffe sowie des Summenparameters DOC. Die gesamte Filterlaufzeit wurde für diese Auswertung in drei Zeiträume (0-2.000, 2.000-4.000, 4.000-10.000 Bettvolumina) unterteilt. Diese Zeiträume wurden ausgewählt, da ab ca. 2.000 Bettvolumina kein kompletter Rückhalt der Spurenstoffe erzielbar war und ab ca. 4.000 Bettvolumina Verdrängungseffekte an einzelnen Spurenstoffen auftraten. Die organischen Spurenstoffe sind nach ihrer mittleren Eliminationsleistung über die gesamte Filterlaufzeit gereiht. Über die gesamte Filterlaufzeit ist die mittlere Eliminationsleistung des Spurenstoffs Benzotriazol am höchsten.

Die DOC-Entfernung liegt zwischen 0-2.000 Bettvolumina im Mittel bei 80 % und nimmt mit höherer Filterlaufzeit ab (im Mittel ca. 44 % zwischen 2.000-4.000 bzw. 34 % zwischen 4.000-10.000 Bettvolumina). Diese Beobachtung wurde bereits in Kapitel 5.3.4 besprochen und ist hier nochmals im Zusammenhang mit der Spurenstoffentfernung aufgeführt, um zu dokumentieren, dass die Entfernung von Spurenstoffen über der DOC-Elimination liegen kann und der DOC als Überwachungsparameter der Standzeiten nicht geeignet ist.

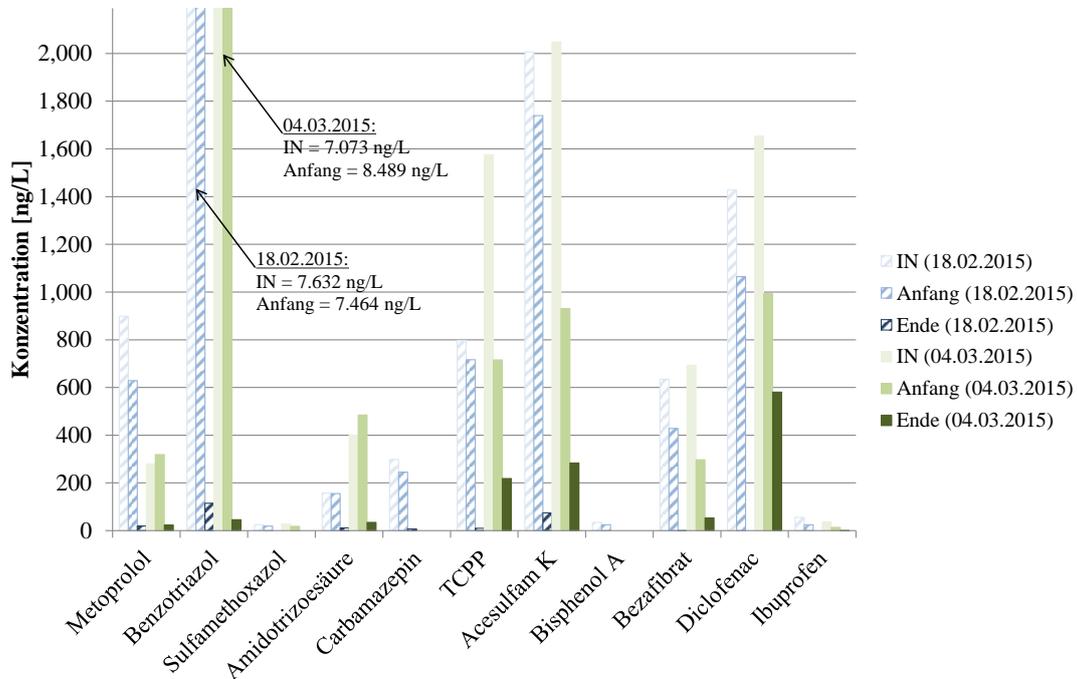


Abbildung 58: Spurenstoffkonzentrationen im Rückspülwasser des GAK-Filters (Stand-Alone)

Wie beschrieben (siehe Kapitel 3.3), wurde der Aktivkohle-Druckfilter (Stand-Alone) während des gesamten Versuchsbetriebs 10 Mal rückgespült (manuelle Rückspülung mit Brunnenwasser). Um eine Aussage über die Freisetzung der Spurenstoffe bei den Rückspülungen machen zu können, wurde auch das Rückspülwasser zwei Mal beprobt. Abbildung 58 zeigt die Spurenstoffkonzentrationen im Rückspülwasser des Filters. Das Rückspülwasser wurde bei der ersten (18.02.2015) sowie bei der zweiten Rückspülung (04.03.2015) beprobt, es wurde jeweils am Anfang (nach ca. 5 min) und am Ende (nach ca. 30 min) der Rückspülung eine Probe gezogen. Zusätzlich zu den Spurenstoffkonzentrationen des Rückspülwassers sind in der Abbildung auch die Zulaufkonzentrationen zum Filter (=IN) aufgetragen. Die Abbildung zeigt, dass die Konzentrationen des Rückspülwassers am Anfang in etwa den jeweiligen Konzentrationen im Filterzulauf, mit denen der Filter vor der Rückspülung beschickt wurde, entsprechen. Das Rückspülwasser am Ende der Rückspülung hat entsprechend geringere Konzentrationen, da es durch das Spülwasser (=Brunnenwasser) entsprechend verdünnt ist. Dies widerlegt Befürchtungen anderer Untersuchungen (Meckes, 2014), dass eine Desorption von Spurenstoffen durch das Rückspülen der Aktivkohle stattfindet. Im Zuge des Projekts wurde auch untersucht, inwieweit sich die Rückspülung auf das Adsorptionspotential des Filters selbst auswirkt. Dazu wurden der Filterzu- und -ablauf vor der Rückspülung beprobt, danach wurde der Filter wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, rückgespült. Nach der Rückspülung wurde der Filter ausgelassen, um etwaige Verdünnung durch Brunnenwasser auszuschließen, und wieder mit Kläranlagenablauf beschickt. Ca. 2 Stunden nach der Rückspülung (entspricht ca. der 4-fachen Kontaktzeit des Filters), wurde wieder eine Probe vom Zu- und Ablauf des GAK gezogen. Abbildung 59 zeigt die Entfernungsgrade vor und nach den beiden Rückspülungen (8. Rückspülung am 09.09.2015 und 9. Rückspülung am 17.09.2015). Der Abbildung kann entnommen werden, dass die Entfernungsgrade vor und nach einer Rückspülung gleich hoch sind. Auch hierbei zeigt sich, dass somit keine Desorptionsvorgänge durch die Rückspülung zu erwarten sind.

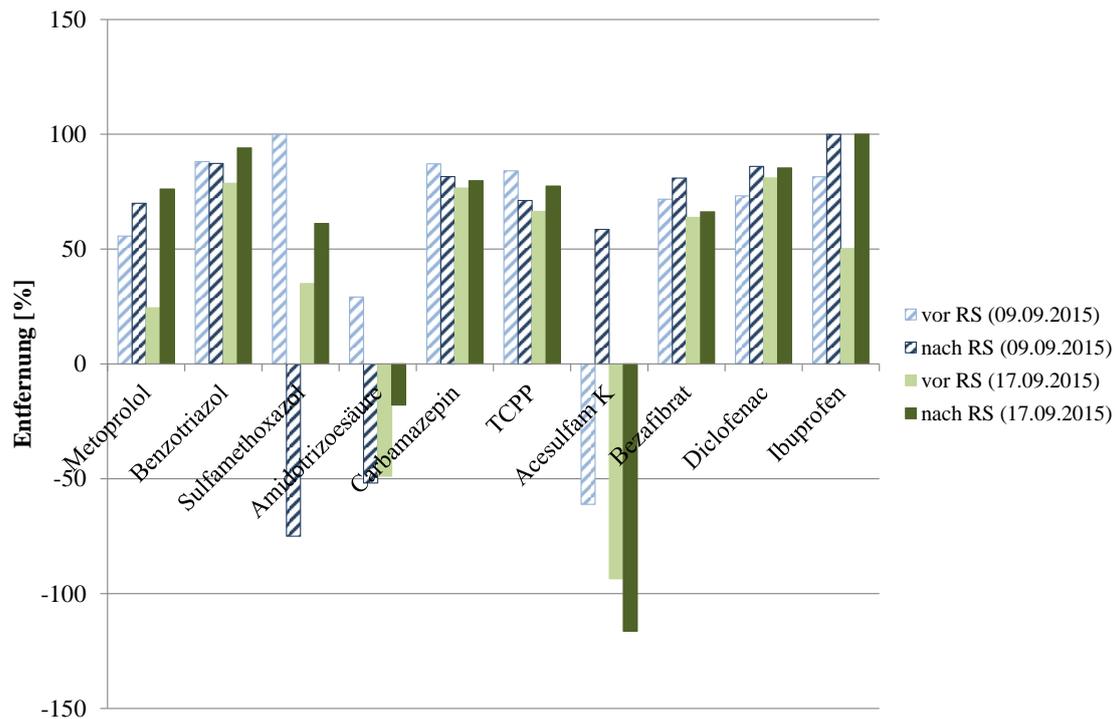


Abbildung 59: Entfernung der untersuchten Spurenstoffe des GAK-Filters (Stand-Alone) vor und nach Rückspülung

5.5 BROMATBILDUNG

Die Bromatkonzentrationen im Ablauf der Ozonung wurden routinemäßig während des parallelen und während des seriellen Betriebs bestimmt. Generell konnte ein Anstieg der Konzentrationen mit steigender spezifischer Ozondosis festgestellt werden, wobei der Trinkwassergrenzwert von $10 \mu\text{g/L}$ zweimal bei einer spezifischen Ozondosis von $0,9 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$ sowohl im Parallel- als auch im Seriellbetrieb am selben Versuchstag erreicht wurde.

Aufgrund von analytischen Schwierigkeiten bei der extern vergebenen Bromidbestimmung (Matrixprobleme und Chloridbeeinflussung der Messung) kann für die Größenordnung der Bromidkonzentration im Zulauf der Versuchsanlage nur ein Wert von $< 200 \mu\text{g/L}$ angegeben. Eine genauere Betrachtung des Zusammenhangs zwischen Bromideingangskonzentration und resultierendem Bromat ist somit nicht möglich. Der Zusammenhang zwischen spezifischer Ozondosis und Bromatkonzentration wird jedoch in Abbildung 60 deutlich und ist aus der Literatur bekannt (Chon *et al.*, 2015).

Bei einer üblicherweise angesetzten spezifischen Ozondosis von $0,7 \text{ g O}_3 / \text{g DOC}$ kam es in keinem Fall zu einer (auch nur annähernden) Überschreitung des Trinkwassergrenzwert von $10 \mu\text{g/L}$. Auch die Werte bei höherer Ozondosis müssen nichts zwangsläufig zu einer Erhöhung der Bromatkonzentration führen, wie Abbildung 60 veranschaulicht. Die Bromatwerte sind eine Funktion der spezifischen Ozondosis und der Eingangsbromidkonzentration, sodass niedrige Bromidwerte zu den niedrigen Bromatwerten bei höherem Z_{spez} führen könnten.

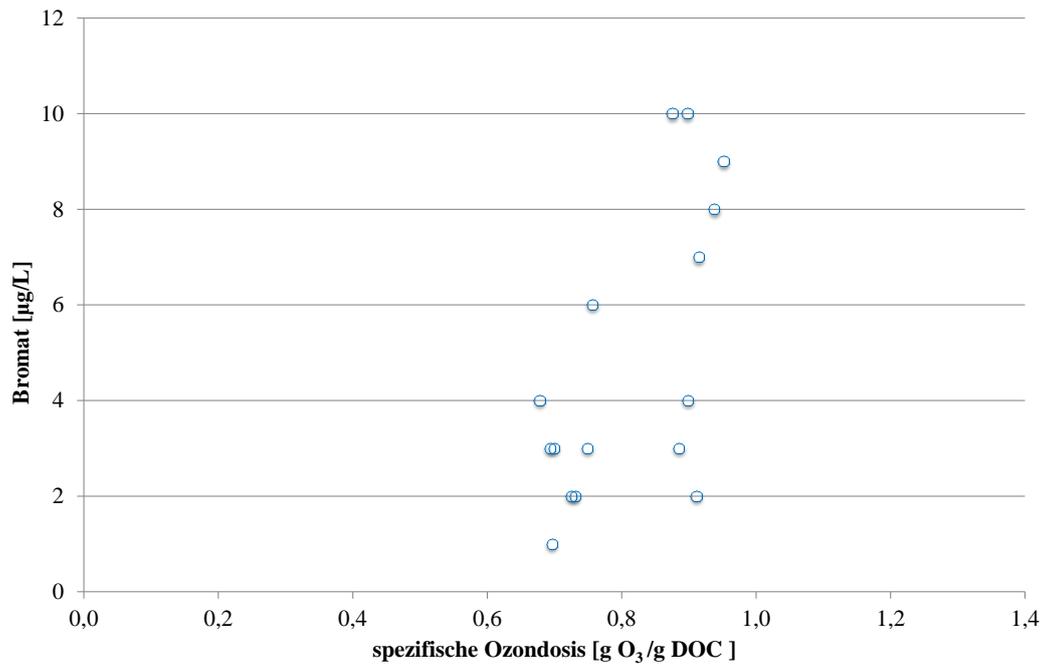


Abbildung 60: Bromatkonzentrationen im Ablauf der Ozonung

5.6 COLIFORME BAKTERIEN

Die Proben, die bei den einzelnen Messkampagnen gezogen wurden (siehe Tabelle 10), wurden mittels der Colilert-Methode auf den Gehalt an lebensfähigen Coliformen Bakterien und *E.coli* hin überprüft. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die wesentlichste Reduktion des Gehalts an überlebensfähigen Bakterien (etwas über 2 log Stufen) in der Ozonung erfolgt. In den der Ozonung nachgeschalteten Verfahren wie GAK-N bzw. AF wird nur eine geringe Reduktion um eine zusätzliche halbe log Stufe erreicht, im nachgeschalteten Abklingvolumen (N1) erfolgt keine weitere Reduktion.

Der Aktivkohle-Druckfilter im Stand-Alone-Betrieb (vgl. IN und GAK in Abbildung 61) erzielt im Vergleich zum nachgeschalteten Aktivkohle-Druckfilter (vgl. O3-out und GAK-N in Abbildung 61) zwar eine ähnliche Entkeimungswirkung (Log-Reduktion), im Vergleich zur Ozonung (vgl. IN und O3-OUT) sind die Ergebnisse absolut gesehen jedoch geringer.

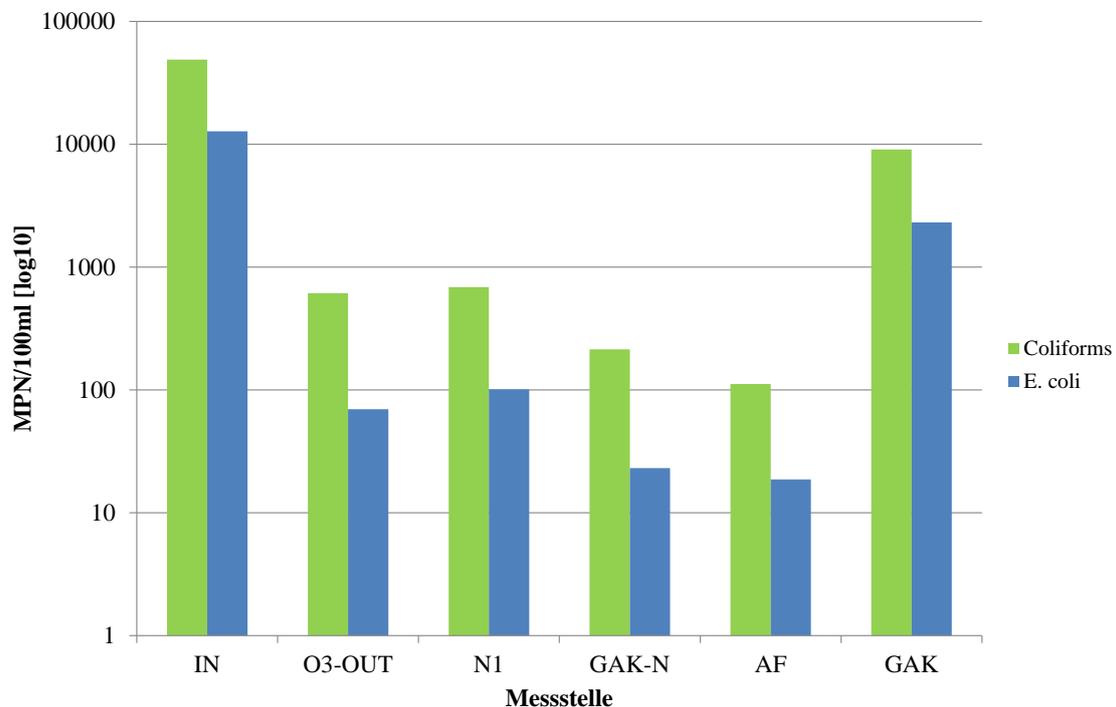


Abbildung 61: Vergleich der gemessenen Coliformen und *E.coli* der einzelnen Messstellen bei 0,7 g O₃/g DOC

Im Rahmen des Projekts wurde der Ozongenerator auf seine spezifische Ozonproduktion überprüft (Leistungsfahrt des Ozongenerators). Während dieses Versuchs wurden bei verschiedenen Leistungseinstellungen Proben zur Messung der Keimreduktion analysiert. Die Ergebnisse (siehe Abbildung 62) zeigten eine deutliche Verminderung der Coliformen- und *E.coli*-Belastung ab einer Generatorleistung von 30 %, welche bei ca. 50 % ihr Maximum erreicht. Eine weitere Erhöhung der Ozonkonzentration im Medium (korrespondierend mit einer Erhöhung der Generatorleistung) führt zu keiner weiteren Keimreduktion mehr. Im Routinebetrieb zur Entfernung organischer Spurenstoffe mit einem Z_{spez} von 0,7 g O₃/g DOC wurde die Anlage zwischen 30 und 40 % Generatorleistung betrieben. Eine um 10 % erhöhte Leistung für den Betrieb bei $Z_{spez} = 0,9$ g O₃/g DOC würde neben einer vermehrten Spurenstoffentfernung auch zu einer vermehrten Reduktion lebensfähiger Keime führen.

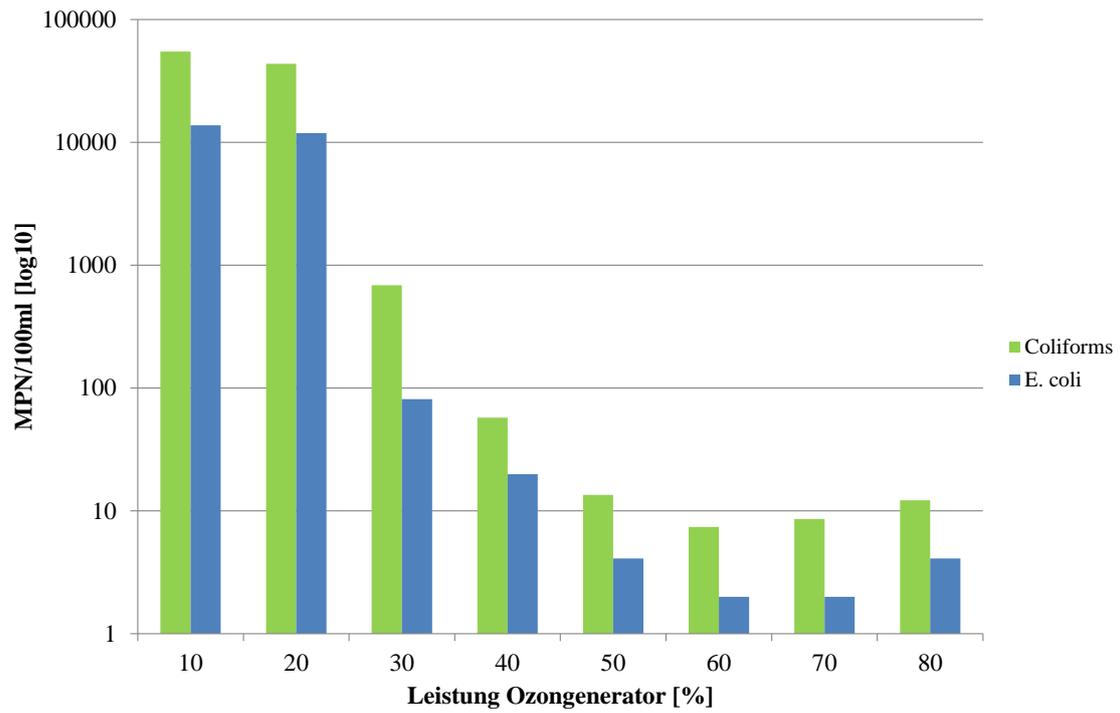


Abbildung 62: Keimreduktion im Ablauf der Ozonung bei unterschiedlichen Generatorleistungen

6 STEUERPARAMETER

Die in diesem Kapitel dargestellten Messparameter werden im Hinblick auf ihre Eignung für Steuerung bzw. Betrieb der weitergehenden Verfahrensschritte sowie als Surrogat-Parameter für die Kontrolle von Funktion und Effizienz der Verfahrenstechnik diskutiert. Funktion und Effizienz lassen sich durch die chemische Analyse einer eingeschränkten Palette von Spurenstoffen als Indikatursubstanzen bewerkstelligen, wie sie von Jekel und Dott (2013) empfohlen, oder etwa in der Schweiz vorgeschrieben sind. Zwar ist diese Vorgangsweise für die Fremduntersuchung zur Dokumentation der Eliminationsleistung geeignet, für die betriebliche Eigenüberwachung bzw. für eine Steuerung ist dieser Ansatz nicht geeignet. Abgesehen von der in längeren Zeitabständen durchzuführenden Spurenstoffanalytik stellt sich somit die Frage nach einem geeigneten Surrogat-Parameter, der routinemäßig im Betrieb und für Steueraufgaben (Ozondosierung; Trigger für Regeneration der Aktivkohle in den GAK-Filtern) eingesetzt werden kann.

6.1 UV-SPEKTROSKOPIE

Nachfolgend wird die Eignung der UV-Spektroskopie als Steuer- bzw. Kontrollparameter für die weitergehenden Abwasserreinigung untersucht. Es werden v.a. Auswertungen des UV-Spektrums bei einer Wellenlänge von 254 nm dargestellt. Der spektrale Absorptionskoeffizient bei 254 nm (SAK_{254}) ist ein Parameter, der einfach, stabil und online messbar ist.

6.1.1 SAK_{254} -EINSATZ IN DER OZONUNG

Da die Ozonung dazu führt, dass im UV-Bereich absorbierende funktionelle Gruppen wie z. B. Doppelbindungen und aromatische Verbindungen oxidiert werden, kommt es in Abhängigkeit der Ozondosis zu einem Rückgang des SAK_{254} . Der SAK_{254} unterliegt je nach Abwassercharakteristik einer gewissen Schwankungsbreite. Der SAK_{254} -Rückgang, der bei KomOzAk sowohl mit einem Spektralphotometer im Labor als auch vor Ort mit einem Online-Spektrometer gemessen wurde, ist in Abbildung 63 dargestellt.

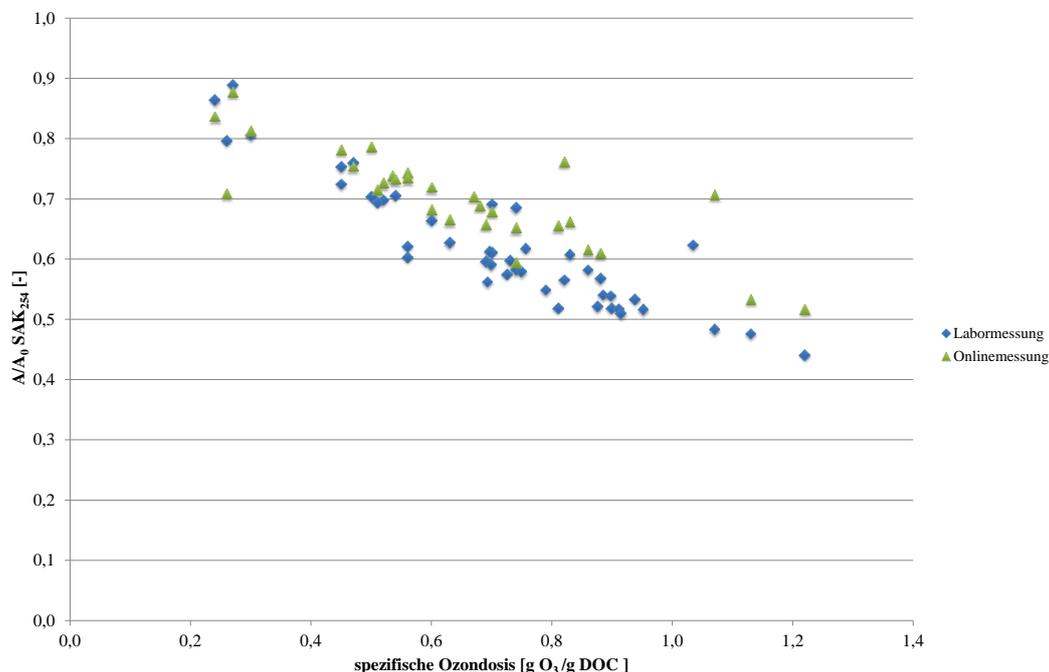


Abbildung 63: Rückgang des SAK_{254} in der Ozonung in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis

Abbildung 64 zeigt den mittleren Rückgang des SAK_{254} im Vergleich zum SAK_{436} im sichtbaren Bereich bei unterschiedlichen Z_{spez} . Der SAK -Rückgang bei 254 nm beträgt bei einem Z_{spez} von 0,7 bzw. 0,8 g O₃/g DOC ca. 30 bzw. 35 %. Der SAK_{436} wird noch stärker reduziert und liegt bei 62 bzw. 63 %. Die stärkere Reduktion ist auf die Chromophore, die in den Huminstoffen die gelbliche Färbung des Abwassers

bewirken und sehr gut mit Ozon reagieren, zurückzuführen. Aus der Literatur (Bahr *et al.*, 2007; Nöthe *et al.*, 2009) ist jedoch bekannt, dass der SAK bei 436 nm nicht linear mit der Ozondosis zurückgeht, während dies bei 254 nm im untersuchten Bereich der Fall ist. Beide Literaturaussagen lassen sich durch Abbildung 64 bestätigen.

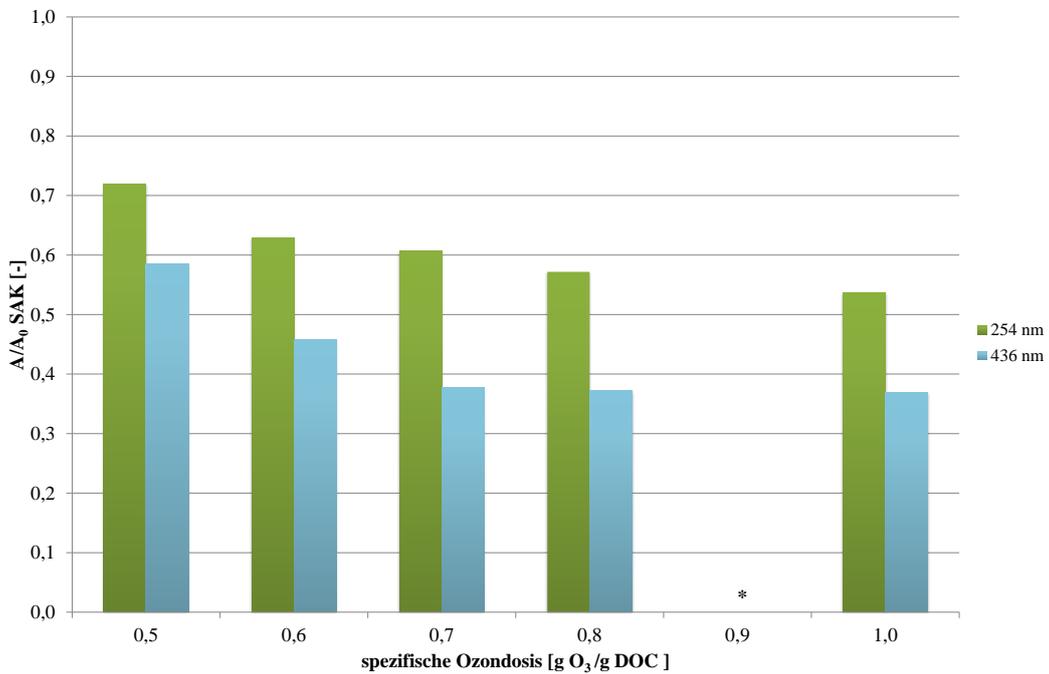


Abbildung 64: Mittelwerte des SAK-Rückgangs in der Ozonung bei 254 und 436 nm (Labormessung) in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis; * keine/zu wenig Daten

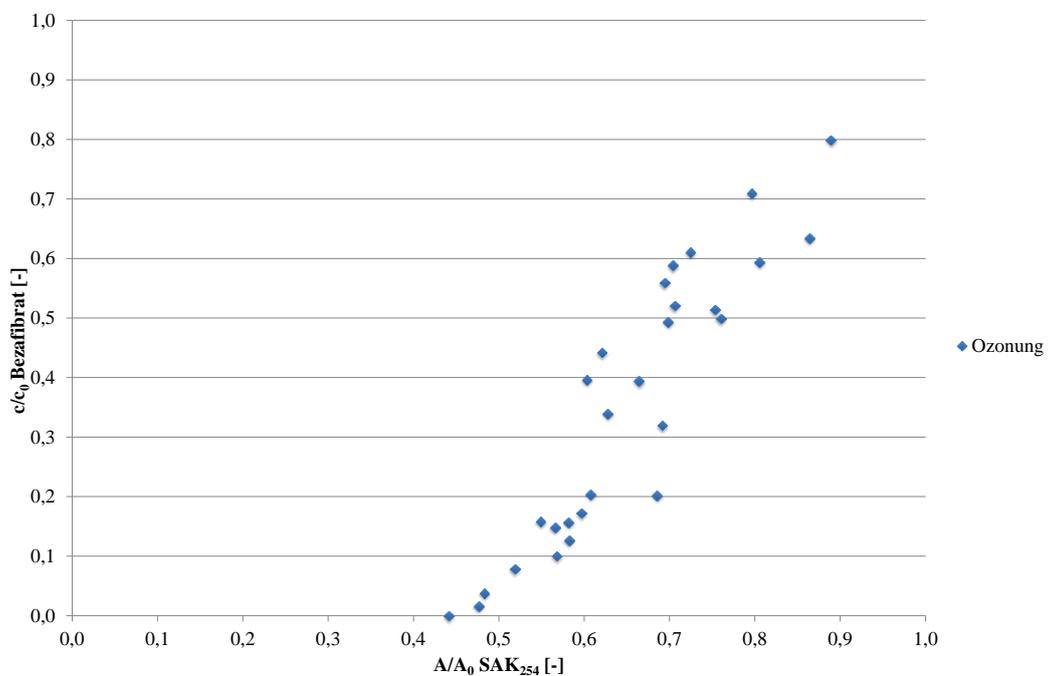


Abbildung 65: Bezafibratentfernung in Abhängigkeit der SAK₂₅₄-Entfernung in der Ozonung

Aufgrund des Zusammenhangs mit der spezifischen Ozondosis kann die Spurenstoffentfernung somit auch auf eine SAK₂₅₄-Reduktion bezogen werden, wie in Abbildung 65 für Bezafibrat dargestellt. Damit kann bei der Vorgabe einer bestimmten Entfernung nach Untersuchung des gegebenen Abwassers bei der Ozonung der SAK₂₅₄-Rückgang als Steuer- und Kontrollparameter angesehen werden. Dafür muss jedoch

sichergestellt werden, dass kein gelöstes Ozon im Messmedium vorliegt, da dies im selben Wellenlängenbereich (Absorptionsmaximum im Bereich von 260 nm) absorbiert und somit den aus der Organik stammenden SAK-Wert verfälschen würde.

6.1.2 SAK₂₅₄-EINSATZ BEIM AKTIVKOHLE-DRUCKFILTER (NACHGESCHALTET)

Abbildung 66 zeigt die normierte Absorption im Ablauf des Aktivkohle-Druckfilters (nachgeschaltet) bei 254 nm sowie die korrespondierenden DOC-Werte. Die normierte Ablaufabsorption wurde mit der Absorption bei 254 nm im Ablauf des Filters sowie mit der Absorption bei 254 nm im Zulauf des Filters ($c_0 = O_3\text{-OUT}$) berechnet.

Bei geringen Bettvolumina (vor Start des Dauerbetriebs) konnte ein höherer Anstieg der normierten Ablaufabsorption (SAK₂₅₄) verzeichnet werden als im Dauerbetrieb. Vergleicht man die Durchbruchkurven des Parameters DOC mit der des Parameters SAK₂₅₄, ist zu erkennen, dass der Anstieg der normierten DOC-Ablaufkonzentration in etwa dem des Anstiegs der Ablaufabsorption bei 254 nm entspricht. Die Abbildung zeigt, dass ein Zusammenhang zwischen der DOC-Entfernung und der Reduktion des spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK₂₅₄) besteht, die SAK-Entfernung gegenüber der DOC-Entfernung tendenziell jedoch etwas höher liegt. Dieser Effekt ist aus der Trinkwasserbehandlung bekannt und wird hier für die Abwassermatrix bestätigt.

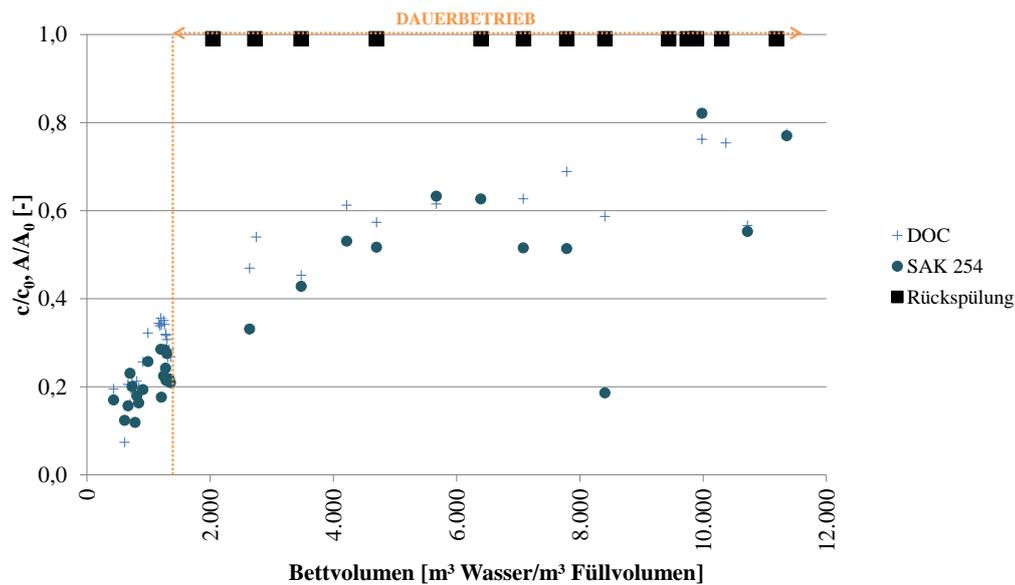


Abbildung 66: Normierte Ablaufkonzentration (c/c_0) des Parameters DOC und normierte Ablaufabsorption (A/A_0) des Parameters SAK₂₅₄ (Laborwerte) des GAK-Filters (nachgeschaltet) – GAK-N

6.1.3 SAK₂₅₄-EINSATZ BEIM ANTHRAZITFILTER

Abbildung 67 zeigt die normierte Absorption im Ablauf des der Ozonung nachgeschalteten Anthrazitfilters bei 254 nm sowie die korrespondierende DOC-Entfernung. Die Absorption (bei 254 nm) im Ablauf des Filters wurde auf die Absorption im Zulauf des Filters ($A_0 = O_3\text{-OUT}$) normiert. Die Abbildung zeigt die hohe Ablaufabsorption, d.h. die SAK-Reduktion (bei 254 nm) ist entsprechend niedrig.

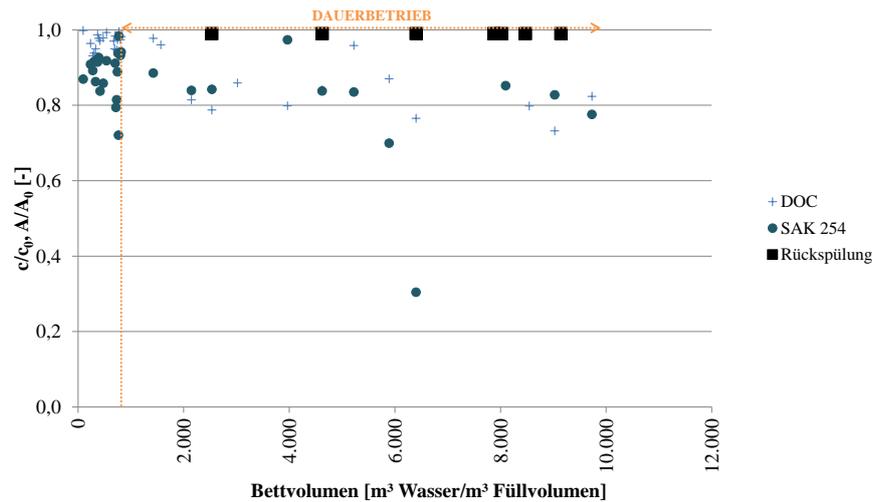


Abbildung 67: Normierte Ablaufkonzentration (c/c_0) des Parameters DOC und normierte Ablaufabsorption (A/A_0) des Parameters SAK₂₅₄ (Laborwerte) des Anthrazitfilters

6.1.4 SAK₂₅₄-EINSATZ BEIM AKTIVKOHLE-DRUCKFILTER (STAND-ALONE)

Abbildung 68 zeigt die normierte Ablaufabsorption bei 254 nm im Ablauf des Aktivkohle-Druckfilters (Stand-Alone) sowie im Vergleich die korrespondierende DOC-Entfernung. Vergleicht man die normierte Ablaufabsorption (bei 254 nm) mit der normierten Ablaufkonzentration des Parameters DOC, zeigt sich ein ähnlicher Anstieg und somit ein Zusammenhang (siehe Abbildung 68). Die normierte DOC-Ablaufkonzentration liegt jedoch über der normierten Ablaufabsorption (bei 254 nm). Dies ist darauf zurückzuführen, dass UV-aktive Substanzen (z. B. aromatische Verbindungen) bevorzugt an Aktivkohle adsorbiert werden. Da beim DOC alle, also auch schlechter adsorbierbare Substanzen erfasst werden, ist der Wirkungsgrad der DOC-Elimination bei Adsorptionsverfahren üblicherweise niedriger als der Wirkungsgrad der SAK₂₅₄-Reduktion (Sontheimer *et al.*, 1985). Diese Effekte sind in Hinblick auf den Zusammenhang mit Huminstoffen im Abwasser bekannt, sodass sie bei der hier vorgenommenen Spurenstoffbetrachtung nicht zielführend sind. Interessant ist zudem die Beobachtung, dass Rückspülungen der Aktivkohlefilter zu keiner Veränderung der längerfristigen Eliminationsleistungen führen.

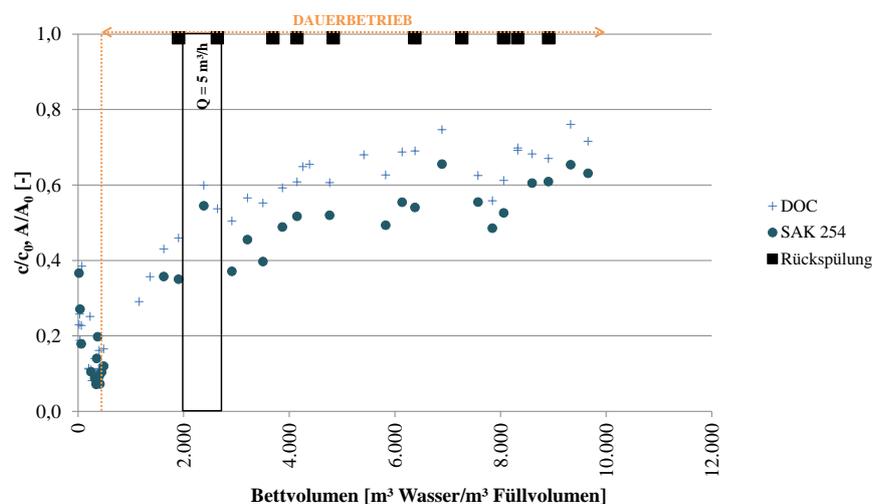


Abbildung 68: Normierte Ablaufkonzentration (c/c_0) des Parameters DOC und normierte Ablaufabsorption (A/A_0) des Parameters SAK₂₅₄ (Laborwerte) des GAK-Filters (Stand-Alone)

6.2 UV/VIS-SPEKTROSKOPIE

Im Gegensatz zum SAK₂₅₄, wo eine einzelne Absorptionswellenlänge (254 nm) eingesetzt wird, erfolgt bei der UV/Vis-Spektroskopie eine Absorptionsmessung über den gesamten ultravioletten und sichtbaren Bereich des Lichts (200-750nm). Wie die UV-Spektroskopie ist die UV/Vis-Messung ebenfalls als Onlinemessung verfügbar, sodass sie durch die rasche Verfügbarkeit der Messsignale ebenfalls als Steuer- bzw. Überwachungsparameter einsetzbar ist. Der höhere Informationsgehalt der erhaltenen Spektren erlaubt jedoch im Gegensatz zur reinen SAK₂₅₄-Messung eine detailliertere und genauere Auswertung von DOC-Äquivalenten, die im Zulauf der Pilotanlage als Basis für den Ozoneintrag als Steuergröße benötigt werden.

Die Bestimmung der DOC-Äquivalentkonzentrationen (DOCe_q) im Zulauf zur Versuchsanlage erfolgte über die Auswertung der gemessenen UV/Vis-Spektren und den dazugehörigen Laborwerten. Basierend auf diesen Daten (2014) wurden multivariate Modelle erzeugt, die eine Berechnung der Konzentrationen aus den Spektren erlauben. Mithilfe einer speziell für Spektrometriedaten erstellten Statistiktoolbox (Software: Matlab) wurden PLSR-Modelle (Partial Least Square Regression) erstellt um den DOC spektral darzustellen. Mit Hilfe von Referenzdaten des Jahres 2015, die im Rahmen des Routinemonitorings der KomOzAk-Anlage im Präsenz- sowie Dauerbetrieb gemessen wurden, wurden die Modelle für DOC evaluiert. Anschließend wurde mithilfe von zusätzlich generierten Werten außerhalb des gemessenen Konzentrationsbereichs das Modell auf einen breiteren Konzentrationsbereich erweitert. Die dafür verwendeten Wellenlängen lagen im für aromatische Kohlenstoffverbindungen üblichen Bereich von 250-280 nm (siehe Abbildung 69).

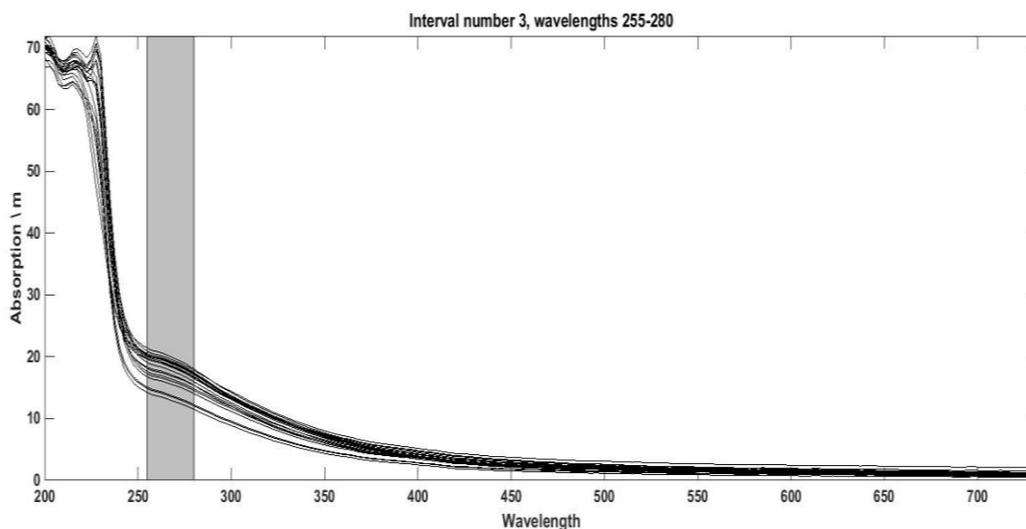


Abbildung 69: Statistisch relevantes Intervall zur Darstellung der UV/Vis-Spektren für die Steuerung

Die verwendeten Wellenlängen lieferten ein Modell, dessen Regression zu den Laborwerten in einem signifikanten statistischen Bereich ($R^2 = 0,91$) lag und als genügend genau zur Verwendung als neuralgischer Steuerungsparameter der Ozonanlage befunden wurde (siehe Abbildung 70). Der Konzentrationsbereich der gemessenen DOC-Werte liegt in einem Konfidenzintervall von ca. 90 % der Modellwerte, wobei im Langzeitbetrieb eine Ausdehnung dieses Bereiches auf mögliche Extremereignisse (bspw. Verdünnung durch Starkregenereignisse und Trockenwetterperioden mit höheren Konzentrationen) durch Schalten zwischen angepassten Einzelmodellen vorgesehen ist.

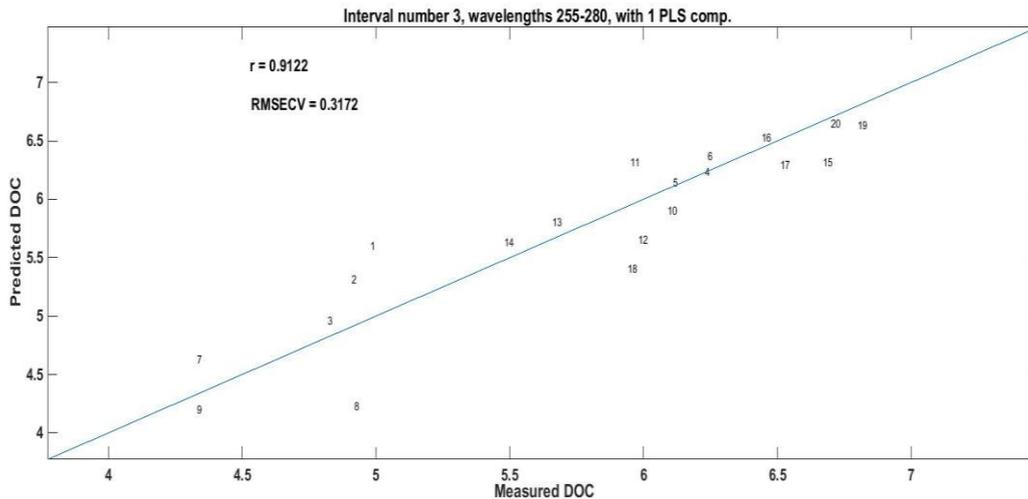


Abbildung 70: Korrelation Measured DOC (Laborwerte) zu Predicted DOC (Modell) aus den Ergebnissen der PLSR im Zulauf der Pilotanlage

6.3 3D-FLUORESZENZSPEKTROSKOPIE (EEM)

Im Zuge des Projekts wurde zur Überwachung der weitergehenden Reinigung von Kläranlagenablauf auch ein neues Messverfahren herangezogen. Die 3D-Fluoreszenzspektroskopie (EEM = Excitation-Emission-Matrix) vertieft den Einblick in den Summenparameter DOC, ermöglicht eine Differenzierung einzelner Kohlenstofffraktionen und stellt eine rasche, kostengünstige Messung dar, für die sich zudem Online-Sonden in Entwicklung befinden.

Eine EEM zeichnet für die unterschiedlichen durchlaufenen Anregungswellenlängen die durch die Fluoreszenz unterschiedlicher Substanzen hervorgerufenen Emissionswellenlängen und deren Intensität auf. Es ergibt sich somit ein dreidimensionales Bild mit der Anregungswellenlänge λ_{Ex} als x-Achse, der Emissionswellenlänge λ_{Em} als y-Achse und der Intensität auf der z-Achse. Bestimmte Kombinationen aus Anregungs- und Emissionswellenlänge sind charakteristisch für spezifische Fluorophore (z. B. Huminstoffe, Proteine, NAD(P)H und andere). Dadurch lassen sich im Zusammenhang mit einem Einsatz in den verschiedenen technologischen Verfahren durch das EEM-Spektrum nicht nur quantitative, sondern auch qualitative Aussagen in Hinblick auf die Entfernung von speziellen Fluorophoren oder Verschiebungen in der Größe organischer Moleküle als Folge der weitergehenden Reinigungsschritte treffen. Alle Abläufe der verfahrenstechnischen Einzelschritte zeigen ein sehr spezifisches und charakteristisches Spektrum (Abbildung 72 bis Abbildung 74) und erlauben durch Vergleich der aufeinanderfolgenden Verfahrensschritte bzw. zeitlicher Aufnahmen Aussagen über Wirkweise und Effizienz zu treffen.

Zudem zeigen die statistischen Analysen, dass die Fluoreszenzspektroskopie eine noch bessere Korrelation zum DOC liefert als die UV/Vis-Spektroskopie (siehe Abbildung 71) und damit der reinen SAK₂₅₄-Messung deutlich überlegen ist. Auch hier wurde der Wellenlängenbereich auf definierte Intervalle, ähnlich wie in der UV/Vis-Spektroskopie, eingeschränkt.

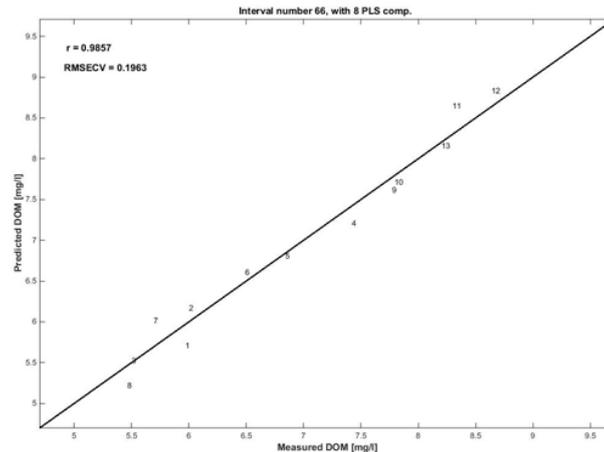


Abbildung 71: Korrelation Measured DOM (Laborwerte) zu Predicted DOM (Modell) im Zulauf der Versuchsanlage

Abbildung 72 bis Abbildung 74 zeigen Beispiele typischer EEMs für die einzelnen verfahrenstechnischen Schritte der KomOzAk-Anlage bei identer Intensitätsskala.

In Abbildung 72 (links) wird das Spektrum des Zulaufs zur Pilotanlage dargestellt. Ein Vergleich zu unterschiedlichen Zeitpunkten über die Dauer des kontinuierlichen Dauerbetriebs aufgenommener Spektren zeigt geringfügige Unterschiede in der Peakintensität, die Lage der Peaks (rote bzw. orange Flächen in Abbildung 72) und somit die Aussagen zur qualitativen Zusammensetzung der Fluorophore bleibt jedoch unverändert.

Im Vergleich zum Zulauf zur Pilotanlage verändert sich das Spektrum nach Ozonung (Abbildung 72 rechts) nur geringfügig und es wird nur eine Reduktion der Intensität des Spektrums in der dominanten Region beobachtet, welche hochmolekulare Substanzen wie bspw. Huminsäuren wiedergibt (Stedmon *et al.*, 2003). Die Lage der Peaks (= qualitative Aspekte der Fluorophore) verändert sich dagegen nicht, da es bei der Ozonung lediglich zu einem Umbau organischer Moleküle durch Oxidation, nicht aber zu einer Mineralisierung kommt, d. h. die DOC-Konzentration verändert sich bei den eingesetzten Ozonmengen nicht.

In Abbildung 73 sind typische EEMs im Ablauf des Anthrazitfilters bei 420 BV sowie des nachgeschalteten GAK-Filters bei 840 BV gegenübergestellt. Die qualitativen und quantitativen Unterschiede dieser beiden Ozon-Nachbehandlungsstufen sind offensichtlich und decken sich mit den Aussagen zu den Unterschieden in der Elimination von SAK₂₅₄, DOC und Spurenstoffen. Während sich das EEM-Spektrum des Anthrazitfilters im Großen und Ganzen mit jenem direkt nach der Ozonung deckt und keine signifikanten Änderungen in Intensität sowie Fluorophor-Charakteristik aufweist, erfolgt im GAK-Filter (nachgeschaltet) eine weitgehende Verminderung der Signalintensität. Neben dieser Intensitätsverminderung ist zudem eine Identitätsverlagerung von hochmolekularen zu niedermolekularen Fraktionen des DOC zu beobachten. Weil diese niedermolekularen Fraktionen auch eine geringere Fluoreszenzcharakteristik aufweisen, wird eine über das Ausmaß der DOC- bzw. SAK₂₅₄-Entfernung hinausgehende Reduktion des EEM-Signals beobachtet.

Abbildung 74 zeigt die EEM-Spektren im Ablauf des GAK-Stand-Alone-Filters bei 415 BV (links) und bei 3.210 BV (rechts). Bei Bettvolumina < 3.000 weist das EEM-Spektrum des GAK-Stand-Alone-Filters dieselbe EEM-Charakteristik (Verschiebung in den niedermolekularen Bereich) auf wie der nachgeschaltete Filter (vgl. Abbildung 74 links und Abbildung 73 rechts). Bei einem Bettvolumen ab etwa 3.210 BV treten wieder höhermolekulare Fraktionen des DOC zum Vorschein (Abbildung 74 rechts). Dies entspricht in etwa jenem Betriebsbereich, bei dem auch die kompetitive Adsorption sichtbar wird (vgl. Abbildung 57), obwohl gewisse Spurenstoffe wie Carbamazepin und Diclofenac noch sehr gut adsorbiert werden. Die komplexen Moleküle der organischen Spurenstoffe weisen aufgrund ihrer chemischen Struktur eine ausgeprägte Fluoreszenzcharakteristik auf (vgl. Abbildung 30), sodass die Zunahme des EEM-Signals im Ablauf des Filters gut geeignet ist, diesen Durchbruch zu erfassen, weshalb sich die Fluoreszenzspektroskopie methodisch gut zur Überwachung der Filterstandzeiten eignet. Die Definition des Abbruchkriteriums (notwendige Eliminationsleistungen für welche Indikatorsubstanzen) muss jedoch vorgegeben werden.

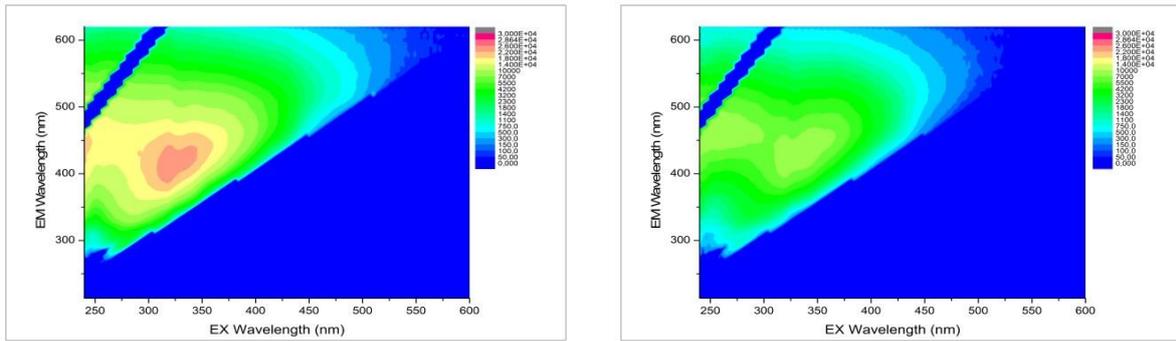


Abbildung 72: links: EEM vom Zulauf zur Versuchsanlage (IN); rechts: EEM vom Ablauf Ozonung (O3-OUT)

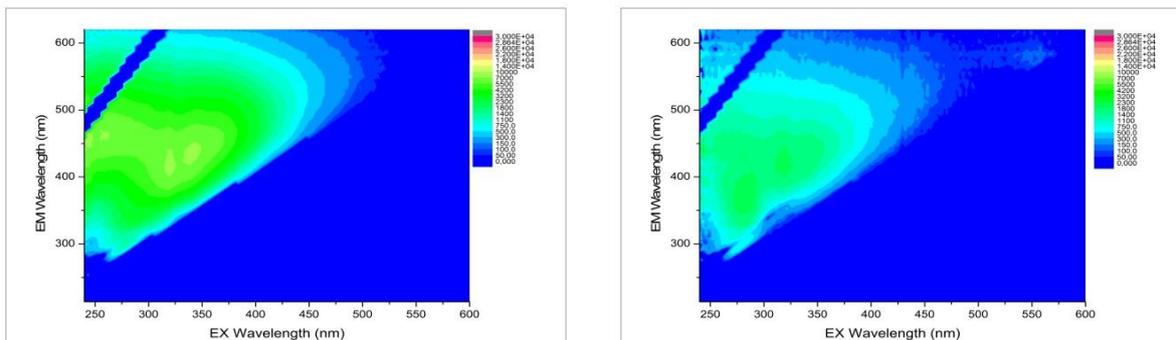


Abbildung 73: links: EEM vom Ablauf Anthrazitfilter (AF); rechts: EEM vom Ablauf des nachgeschalteten GAK (GAK-N)

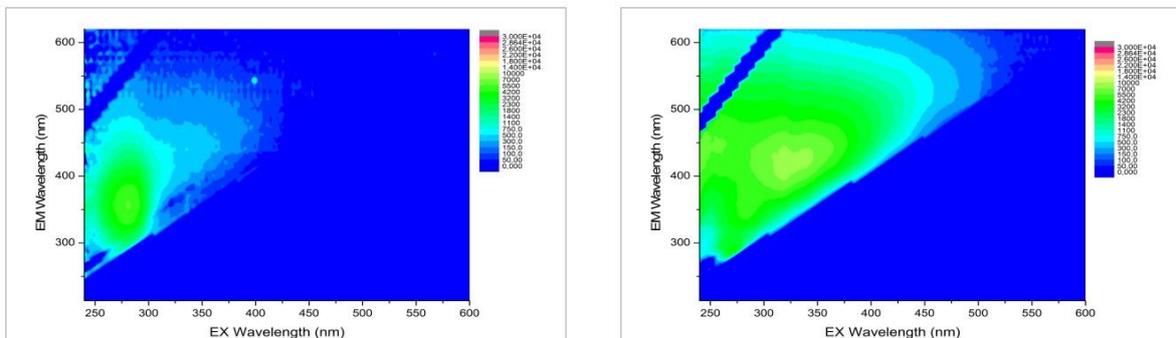


Abbildung 74: EEM vom Ablauf des Aktivkohle-Druckfilters (Stand-Alone) vor (links) bzw. nach dem Durchbruch (rechts)

6.4 DISKUSSION UND VERGLEICH OPTISCHER MESSMETHODEN ALS STEUERPARAMETER

Im Rahmen des Projekts KomOzAk wurden verschiedene optische Messmethoden im Onlinebetrieb und im Labor getestet um Korrelationen mit dem, für die Ozonung essentiellen Parameter, DOC zu erstellen. Die Online UV/Vis-Spektroskopie erwies sich als zufriedenstellende Methode um den DOC zu erfassen. Mit Hilfe multivariater Datenanalyse wurde basierend auf den Spektren und Laborwerten ein DOC-spezifisches Modell erstellt, dessen Korrelationsmaß zu den Labordaten eine Implementierung der UV/Vis-Sonde in die Steuerung der Ozonanlage zuließ (siehe Abbildung 70).

Die Korrelation der UV-Spektraldaten mit den DOC-Laborwerten lieferte ebenso eine als genügend gut angesehene Korrelation (siehe Abbildung 75). Im Gegensatz zur reinen SAK₂₅₄-Messung werden hier mehrere Wellenlängen verwendet um den DOC spektral darzustellen.

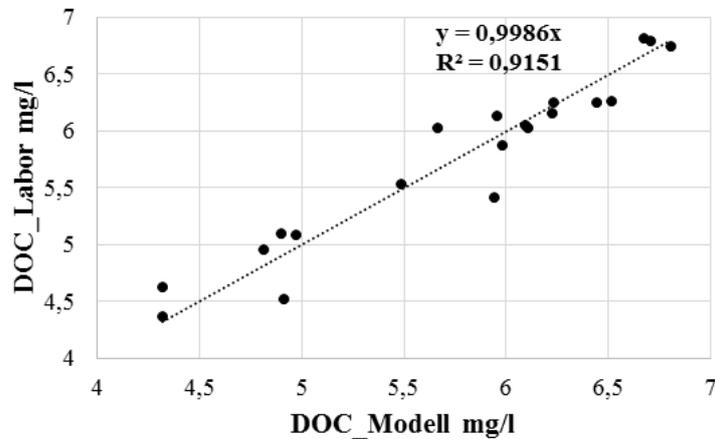


Abbildung 75: Labor_DOC im Vergleich mit DOC_Modell basierend auf UV-Spektraldaten

Die multivariate Datenanalyse zeigte, dass die optimalen Wellenlängen mit dem geringsten Prognosefehler (RMSECV) zur Darstellung des DOC im UV-Bereich lagen (siehe Abbildung 76). Da sowohl in der UV- als auch in der UV/VIS-Spektroskopie, UV-Wellenlängen verwendet wurden (vgl. Abbildung 70), waren die ähnlichen Ergebnisse zu erwarten.

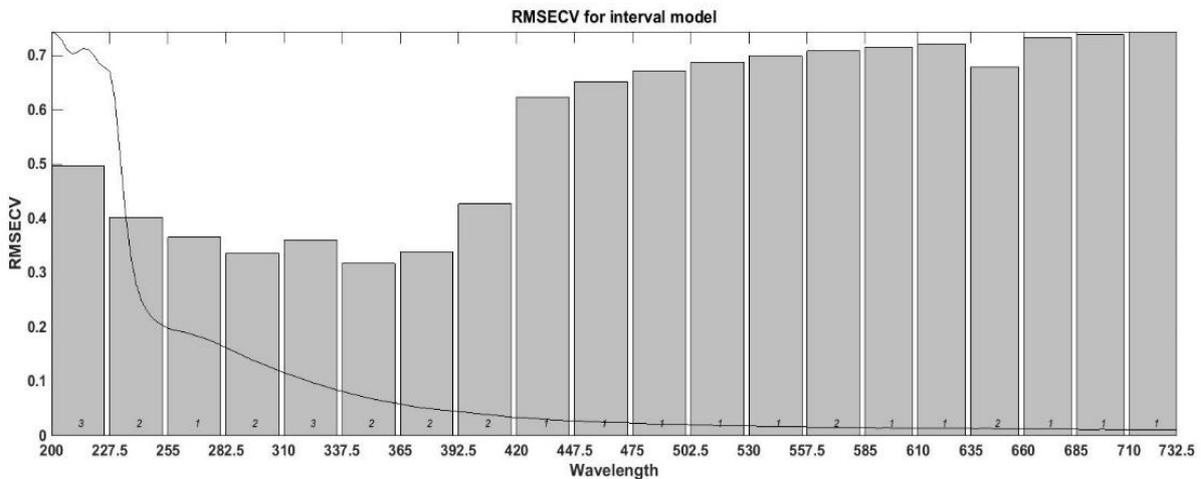


Abbildung 76: Prognosefehler (RMSECV) über das ganze UV/Vis-Spektrum

Die Vorteile der UV/Vis-Spektroskopie gegenüber der UV-Spektroskopie liegen darin begründet, dass bei Medien mit hoher Schwebstoffbelastung die visuellen Wellenlängen zur Trübungsmessung verwendet werden können und somit in der Modellierung eine Trübungskompensation möglich ist. Für die Abwassermatrix, bei der üblicherweise (bei gut funktionierenden Nachklärbecken) mit einem Schwebstoffgehalt von < 5 bis 10 mg/L zu rechnen ist, ist dieser Aspekt wesentlich, da es, bei Vernachlässigung des partikulären Anteils des Mediums, zu einer Überschätzung des DOC-Modells kommen kann.

Im UV-Bereich ist es nur begrenzt möglich Partikel zu messen, da es zu Störeinflüssen durch gelöste absorbierende Stoffe (NO₃-N in hohen Konzentrationen, organische Verbindungen, Farbstoffe, etc). kommen kann.

Das dritte eingesetzte optische Verfahren, die 3D-Fluoreszenzspektroskopie, lieferte die beste Korrelation mit dem DOC (siehe Abbildung 71). Der Vorteil dieser Methode ist, dass Abschätzungen in der molekularen Verteilung des DOC getroffen werden können (Stedmon *et al.*, 2003). Zur Erstellung des Modells wurde nicht der gesamte Datenpool genommen sondern ähnlich wie in der UV- und UV/Vis-Spektroskopie ein statistisch ausgewählter Wellenlängenbereich. Dieser lag im unbehandelten Ablauf in der molekularen Region von Huminstoffen, die die größte Fraktion des DOC ausmachen (siehe Abbildung 72). Im Gegensatz dazu lag der Schwerpunkt der dominierenden Wellenlängen nach der Aktivkohlefiltration im Bereich von niedermolekularen Kohlenstofffraktionen in der Größenordnung von Aminosäuren (siehe Abbildung 73). Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass es sich um eine 90 °-Messung handelt, die in hochpartikulären Medien nicht angewendet werden kann, da die Partikel das Fluoreszenzsignal abschwächen würden.

7 GRUNDLAGEN FÜR PLANERISCHE UND BETRIEBLICHE UMSETZUNG

Nachfolgend sind Grundlagen für die planerische und betriebliche Umsetzung, die für das Projekt herangezogen wurden bzw. aus dem Projekt gewonnen wurden, dargestellt.

7.1 OZONUNG

Wesentliche Dimensionierungsgrundlagen resultieren aus den Empfehlungen des Projekts KomOzon (Schaar *et al.*, 2011). Im Zuge dieses Projekts wurde ebenfalls eine Versuchsanlage auf der Hauptkläranlage Wien betrieben, auf welcher aufbauend die KomOzAk-Versuchsanlage konzipiert und geplant wurde. Ziel war es, die Anlage unter Beibehaltung einer für die Optimierungsuntersuchungen nötigen Flexibilität mit möglichst praxisnahen Parametern zu konzipieren. Für die Planung der Versuchsanlage wurden die in Tabelle 17 aufgelisteten Parameter gewählt.

Tabelle 17: Übersicht über ausgewählte Dimensionierungsparameter der KomOzAk-Versuchsanlage

	Einheit	Ist	Dimensionierung		
			Min	Mittel	Max
Zulaufmenge	L/s		16,7	27,8	38,9
	m ³ /h		60	100	140
Ozonproduktionskapazität	kg O ₃ /h	1			
Volumen Ozon-Reaktionsbehälter	m ³	4 Behälter á 4 m ³			
Aufenthaltszeit Ozon-Reaktionsbehälter	min		6,9	9,6	16
Volumen Ozon-Nachklingbehälter	m ³	2 Behälter á 8 m ³			
Aufenthaltszeit Ozon-Nachklingbehälter	min		6,9	9,6	16

Im Folgenden werden die generellen Parameter für die Auslegung einer Ozonung für die weitergehende Behandlung kommunaler Abwässer nochmals zusammengefasst:

- 1) Der wesentliche Parameter für die Dimensionierung und Auslegung einer Ozonungsstufe ist die spezifische Ozondosis. Bei gegebener Abwassercharakteristik bestimmt die Ozondosis die Oxidationsexposition, die mit steigender Ozondosis zunimmt. Wie im Einleitungskapitel dargestellt, bestimmen die Ozon- und OH-Radikalexposition gemeinsam mit den substanzspezifischen Reaktionskonstanten das Entfernungspotential eines Spurenstoffs. Die spezifische Ozondosis, die sich in den großtechnischen Pilotversuchen der letzten Jahre als praxistauglich herausgestellt hat, liegt bei 0,7 g O₃/g DOC. Diese Einstellung stellt einen Kompromiss zwischen Entfernungsraten für die organischen Spurenstoffe und die dafür benötigten Betriebsmittel dar und konnte auch im vorliegenden Projekt bestätigt werden.
- 2) Aufgrund der nicht zu vernachlässigenden Ozonzehrung durch Nitrit (3,43 g O₃/g NO₂-N) muss eine vollständige Nitrifikation/Denitrifikation auf der konventionellen Kläranlage, deren Abwasser weitergehend behandelt wird, sichergestellt werden. Eine Abwasserreinigung nach dem Stand der Technik mit weitestgehender biologischer Kohlenstoffentfernung sowie Nitrifikation/Denitrifikation gilt als Voraussetzung für eine weitergehende Abwasserreinigung mit Ozon, um das eingesetzte Ozon ausschließlich für die Reaktion mit refraktären organischen Stoffen (organischen Spurenstoffen) nutzen zu können und es zu einem möglichst geringen Verlust durch ozonzehrende biologisch abbaubare Verbindungen kommt.

- 3) Hinsichtlich Reaktionszeit (Aufenthaltszeit) wurde festgestellt, dass eine Erhöhung der Aufenthaltszeit im Sinne einer Erhöhung der Spurenstoffoxidation nur dann zielführend ist, wenn noch Oxidationsmittel in der Flüssigphase vorhanden sind. Versuche mit unterschiedlichen Eintragsszenarien während des seriellen Betriebs zeigten, dass die erreichte Spurenstoffentfernung durch eine Erhöhung der Aufenthaltszeit nicht verbessert werden konnte. Zum einen wurde bei einer spezifischen Ozondosis von 0,7 und 0,9 g O₃/g DOC und einer Variation der Aufenthaltszeit (10 vs. 14 min) durch die behandelte Abwassermenge kein Unterschied festgestellt. Zum anderen wurden bei 0,7 und 0,9 g O₃/g DOC und dem Ozoneintrag in den ersten von drei in Serie geschalteten Ozonreaktoren die ermittelte Spurenstoffentfernung der Ozonung schon vollständig im ersten Reaktor erreicht und in den folgenden zwei Reaktoren kam es zu keiner zusätzlichen Entfernung mehr, was auf die vollständige Ozonzehrung im ersten Reaktor zurückgeführt wurde. Basierend auf diesen Ergebnissen würde eine geringere hydraulische Aufenthaltszeit als die bislang propagierten 20 min ausreichen. Aus Sicherheitsgründen (z. B. Ozondurchbruch bei Mischwasserereignissen) wird jedoch eine Aufenthaltszeit von 20 min bei Trockenwetter empfohlen. Dieser Sicherheitsfaktor lässt sich jedoch durch eine geeignete, schnell reagierende Regelung der notwendigen Ozonproduktion, wie sie im Projekt umgesetzt und getestet wurde, reduzieren, sodass nunmehr Reaktionszeiten von 15 Minuten vorgeschlagen werden können.
- 4) Eine Untersuchung der Reaktorkonfiguration (Parallelbetrieb für die Simulation eines voll durchmischten Reaktors und Seriellbetrieb für die Simulation eines kaskadierten Reaktors) ergab keinen Unterschied in Hinblick auf die Spurenstoffentfernung, sodass in Abhängigkeit von den lokalen Gegebenheiten und Umständen beide Varianten als gleichberechtigt angesehen werden können. In Hinblick auf eine kaskadenähnliche Beckenkonfiguration, wie sie bei einer Flockungsfiltration eingesetzt wird (vertikale Umlenkung und Eintrag von Ozon im Gegenstrom in jeder zweiten Kaskade) gilt es jedoch zu beachten, dass das in der ersten Kaskade eingetragene Ozon bereits deutlich vor der nächsten Kaskade mit Gegenstrom abreagiert sein kann und dadurch dazwischen ungenutztes Volumen liegt.
- 5) Für die Auswahl des Ozoneintragungssystems (Diffusor vs. Injektor) muss die Größe der Kläranlage berücksichtigt werden. Bei der Modellkläranlage von 15.000 EW liegen die Mehrkosten durch den Energieverbrauch des Injektorsystems bei den Betriebskosten mit etwa 5 % in einem vernachlässigbaren Bereich (siehe auch Kapitel 9.1).

Daraus lässt sich zusammenfassend feststellen, dass für die Bemessung eine spezifische Ozondosis von 0,7 g O₃/g DOC und eine Aufenthaltszeit bei Trockenwetterzufluss von 15 min empfohlen wird.

7.2 AKTIVKOHLE

Für die Bemessung von GAK-Filtern sind drei Kriterien von besonderer Bedeutung (Pinnekamp *et al.* (2012), diese sind:

- EBCT (empty bed contact time) = Leerrohrkontaktzeit [min]
- BV (bed volumes) = durchgesetzte Bettvolumina [$\text{m}^3_{\text{Wasser}}/\text{m}^3_{\text{Füllvolumen}}$]
- Korngröße der granulierten Aktivkohle und verwendete Produktqualität bzw. -eigenschaften

Für alle drei Kriterien können aufgrund der fehlenden Erfahrungen im Abwasserbereich zur Zeit noch keine belastbaren Richtwerte angegeben werden (Pinnekamp *et al.*, 2012).

Bei der Bemessung von GAK-Filtern ist grundsätzlich eine möglichst hohe **EBCT (empty bed contact time = Leerrohrkontaktzeit)** anzustreben, da dadurch eine lange Kontaktzeit zwischen dem zu behandelndem Wasser und der Kornkohle und somit eine gute Adsorption ermöglicht wird. Allerdings ist diese aus betriebs- und kostentechnischer Sicht auf ein sinnvolles Maß zu begrenzen. Der Einfluss der EBCT auf die Spurenstoffelimination wurde im vorliegenden Projekt durch die Erhöhung des Volumenstroms (somit Erhöhung der Filtergeschwindigkeit und Verringerung der Kontaktzeit) gezeigt (siehe Kapitel 5.4.5).

Unter dem **durchgesetzten Bettvolumina (BV = bed volumes)** versteht man das Wasservolumen, das pro Füllvolumen im Filter durchgesetzt wird. Die Bettvolumina, die bis zum Erreichen des Filterdurchbruchs durchgesetzt werden können, haben einen wesentlichen Einfluss auf die Standzeiten und somit auf die Betriebskosten der Aktivkohleadsorption. Durchbruchkurven, wie sie im vorliegenden Projekt dargestellt wurden (siehe z. B. Abbildung 50), können für die Bemessung von GAK-Filtern herangezogen werden. Wie Abbildung 50 zeigt, ergeben sich für unterschiedlich zu entfernende Substanzen unterschiedliche Durchbruchkurven. Bei sehr gut bis gut adsorbierbare Stoffen (z. B. Benzotriazol, Carbamazepin) können im Vergleich zu mittel bis schlecht adsorbierbaren Stoffen (z. B. Acesulfam K, Amidotrizoesäure) deutlich mehr Bettvolumina bis zum Filterdurchbruch durchgesetzt werden. Die Standzeit eines Filters hängt somit von der Definition des Filterdurchbruchs ab; d.h. von den zu entfernenden Parametern und in welchem Ausmaß diese entfernt werden sollen.

Die **Aktivkohle** selbst (Korngröße, verwendetes Produkt) ist von Bedeutung, da Aktivkohle mit geringerer Korngröße eine höhere spezifische BET-Oberfläche [m^2/g] (BET = Analyseverfahren zur Größenbestimmung von Oberflächen poröser Festkörper mittels Gasadsorption) aufweist und somit eine höhere Adsorptionsleistung zu erwarten ist. Der Nachteil von Aktivkohle mit geringerer Korngröße ist jedoch, dass diese einen im Vergleich zu gröberen Aktivkohlequalitäten deutlich höheren Filterwiderstand aufweist und zusätzlich durch den besseren Rückhalt von partikulären und kolloiden Stoffen aus dem Abwasser schneller verblockt, wodurch bei Abwasser mit hohen AFS-Frachten ein im laufenden Betrieb häufigeres Rückspülen notwendig ist.

Um die Aktivkohle in Hinblick auf deren Adsorptionsleistung zu charakterisieren, finden v.a. die Jodzahl [mg/g] und als weiterer orientierender adsorptiver Parameter die spezifische BET-Oberfläche [m^2/g] Anwendung (Normenausschuss Wasserwesen, 2009).

Da die Eliminationsleistung von der Matrix des zu behandelnden Abwassers sowie von der verwendeten Aktivkohle abhängt, sollten vor der Bemessung von Aktivkohlefiltern Adsorptionsversuche in Form von Adsorptionsisothermen oder Reduktionsleistungen mit definierten Konzentrationen an Schadstoffen im Verhältnis zur Aktivkohle-Wasser-Matrix oder Filterschnelltests durchgeführt werden.

Im vorliegenden Projekt kam das Aktivkohleprodukt „Epibon A 8x40“ zum Einsatz, da diese Aktivkohle aufgrund des immens offenporigen Charakters eine hohe Adsorptionskapazität gewährleistet und sich als Pulveraktivkohle bereits in diversen unabhängigen Untersuchungen und großtechnischen Umsetzungen auf Kläranlagen zur Elimination von Spurenstoffen als Testsieger gegen andere Aktivkohleprodukte bewährt hat. Die verwendete Aktivkohle weist eine spezifische BET-Oberfläche von 1.100-1.200 m^2/g auf, die Jodadsorption liegt bei $>1.000 \text{ mg/g}$.

Weiterhin stellt die Auswahl der Rohstoffe sowie der Aktivierungsmethode zwei essentielle Stellschrauben zur Ausprägung von Aktivkohle innerhalb deren Produktion und damit auch für die Eignung der Aktivkohlequalität für die Eliminierung u.a. von Spurenstoffen dar. Grundsätzlich sind allerdings andere Parameter am Endprodukt wichtig für die Eignung der Aktivkohlequalität, welches in verschiedenen Forschungsprojekten bereits aufgezeigt werden konnte.

Bezüglich der Charakterisierung von Aktivkohle zur Eignung der Schadstoffelimination, zeigt sich deutlich mit welchen Parametern und Untersuchungsmethoden an der Aktivkohle die anwendungstechnischen Resultate korrelieren. Ein essentiell wichtiger Punkt ist sicherlich die Porengrößenverteilung, mit der einige Substanzklassen sehr spezifischen Porenstrukturen zugeordnet werden können. Dabei zeigt sich vor allem, dass sehr offenporige Aktivkohleprodukte hervorragend geeignet sind. Zudem erscheint in der wässrigen Phase die Oberflächeneigenschaften der Aktivkohle als interessanter Parameter, um eine Eignung aufzuzeigen.

8 ANLAGENBETRIEB UND SICHERHEITSTECHNIK

Die Aspekte der Anlagensicherheit und Arbeitssicherheit auf Kläranlagen sind naturgemäß äußerst umfangreich. An dieser Stelle werden nur jene Sicherheitsaspekte behandelt, die mit dem Einsatz von Ozon in der weitergehenden Abwasserreinigung verbunden sind. Ozon ist eine brandfördernde und gesundheitsgefährdende Chemikalie und entsprechende Sicherheitsvorkehrungen für Anlagen- und Personenschutz sind von zentraler Bedeutung. Das Genehmigungsverfahren für die wasserrechtliche Bewilligung der KomOzAk-Versuchsanlage durch die MA 58 (Abt. Wasserrecht) umfasste auch der Bereich ArbeitnehmerInnenschutz, wobei der Arbeitsinspektor bereits in der Planungsphase eingebunden wurde. Für Anlagen- und Arbeitssicherheit betreffend die Bereiche Bau, Ausrüstung und Betrieb wurden bestehende Normen für den Einsatz von Ozon im Bereich der Wasseraufbereitung für Trink-, Nutz- und Abwasser (ÖNORM M 5878; ZH 1/474, 2005) berücksichtigt. Dies umfasste die Punkte Werkstoffauswahl, Kennzeichnung der Leitungen und Ozonanlagenteile, Aufstellungsort, Sicherheits- und Notbefehlseinrichtungen, Vermischungseinrichtungen und Betriebsanleitung. Die Umsetzung wird in Folge dargestellt.

8.1 BAU UND AUSTRÜSTUNG

Hinsichtlich Werkstoffauswahl werden ozonbeständige Materialien verwendet. Die Ozonreaktoren sind aus ozonbeständigem Edelstahl (siehe Kap. 2.2.1) gefertigt und die Ozon-Nachklingbehälter aus PE, da im Ablauf der Ozonung mit geringen Ozonkonzentrationen gerechnet wurde, was sich im Betrieb bestätigte. Für die Zugasleitung zwischen Ozongenerator- und PP-Container wird ein edelstahlummantelter flexibler Teflonschlauch verwendet. Im PP-Container wird für die Gasrohrleitungen PVC (mit einem geringen Gehalt an Weichmachern) eingesetzt. Für die Abgasleitungen der Pilotanlage wird ebenso PVC verwendet.

Die Ozonerzeugungsanlage und die ozongasführenden Rohrleitung (vom Ozongenerator-Container zum PP-Container und in den beiden Containern) sind entsprechend gekennzeichnet. Die Zugangstüren zum Ozongenerator-Container und PP-Container sind mit Warnschildern ausgestattet, die u. a. darauf hinweisen, dass im Raum Ozon erzeugt wird, der Zutritt nur für unterwiesene Personen gestattet ist, sowie Rauchen und mit offenem Feuer hantieren verboten ist.

Die Anforderungen an die Vermischungseinheit (Ozoneintrag nur bei Zufluss zur Ozonung, Schutz des Ozongenerators vor rückströmendem Wasser durch Rückschlagventil und Schnellschlussarmatur) werden eingehalten. Ozonhaltiges Abgas aus den Reaktionsbehältern wird gemäß ÖNORM M 5878 und Richtlinie ZH 1/474 über einen Restozonvernichter geführt.

Ozonerzeuger müssen in verschließbaren Räumen installiert werden. Bei der Sicherheitstechnik gelten die Grundsätze, dass alle Räume, in denen bei Störungen Ozon austreten kann, mit Gaswarngeräten ausgestattet sein müssen. Bei der KomOzAk-Versuchsanlage sind sowohl der Ozongenerator-Container als auch der PP-Container mit einer Raumlufüberwachung für Ozon und Sauerstoff ausgestattet. Im Außenbereich der Container sind Blitzlicht und Hupe angebracht, die im Falle einer Überschreitung des Alarmwertes im Innenbereich des Containers anspringen. Weiters muss eine Zwangsbelüftung und -entlüftung von Räumen, in denen Ozon austreten kann, gewährleistet sein. In beiden Containern sind bodennah Ventilatoren für die Zwangsventilierung eingebaut, welche automatisch anspringen, sollte es zu einer Überschreitung des Alarmwertes kommen. Da die Raumlufüberwachungssensoren an den Stellen angebracht sind, wo die höchste Konzentration zu erwarten ist, ist der zulässige Alarmwert gemäß der Richtlinie ZH 1/474 mit 0,5 ppm festgelegt.

Wie Abbildung 77 zeigt, ist der Ozongenerator-Container mit einem Not-Aus-Knopf ausgestattet, welcher sich an der Außenseite unterhalb der Raumlufanzeige befindet. Zusätzliche Not-Ausschalter sind direkt am Ozongenerator und bei der Eingangstür des Ozongenerator-Containers (innen) montiert.

Weiters befindet sich an der Außenseite des Containers eine Gasmaske mit den passenden Filtersätzen für Ozon zur Personenrettung (siehe Abbildung 77). Im Bereich des Kühlaggregates ist zudem an zentraler Stelle ein Feuerlöscher installiert.

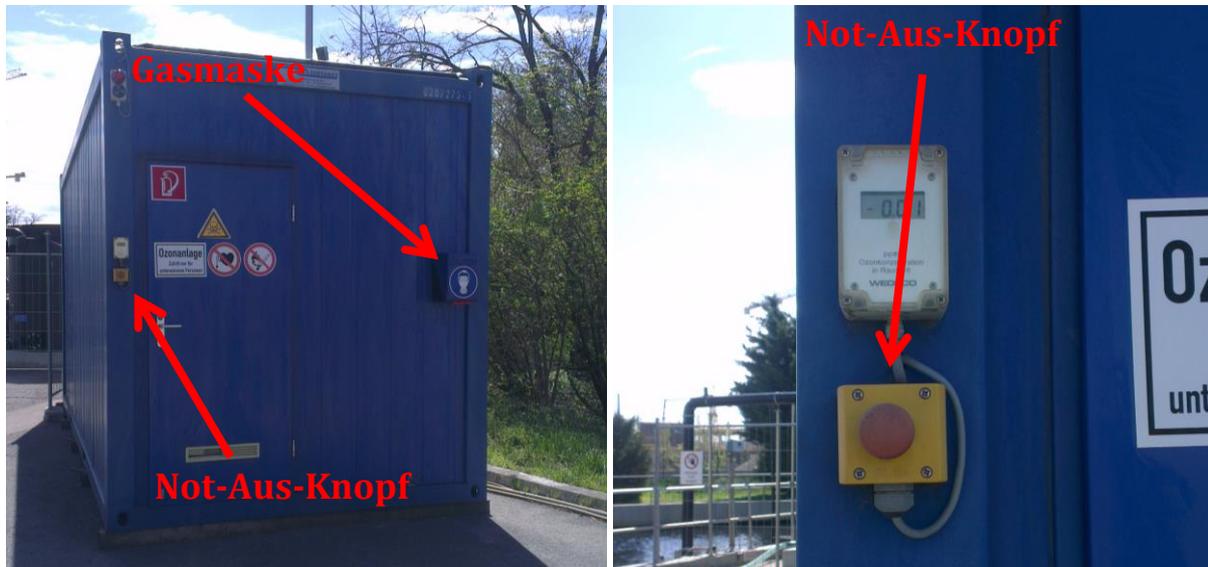


Abbildung 77: Not-Aus-Knopf (links) und Gasmaske (rechts) am Ozongenerator-Container

Die Sauerstoffanlage (Sauerstoff-Speicherbehälter und Luftverdampfer) ist gekennzeichnet (Rauchverbot, Halte- und Parkverbot) und mit einem Zaun umgeben, der nötige Sicherheitsabstand zu Kanaleinläufen ist gewährleistet. Die Anlage wurde nach Inbetriebnahme vom TÜV Österreich geprüft (Druckbehälterbescheinigung).

8.2 BETRIEB

Die Inbetriebnahme des Ozonerzeugers wurde von der Ozongenerator-Herstellerfirma (Xylem Services GmbH) bewerkstelligt. Das Personal der TU war bereits einer Sicherheitsschulung für Personen, die an der Ozonanlage bzw. im unmittelbaren Umfeld arbeiten, unterzogen worden. Eine Einschulung weiterer Personen wurde vor Inbetriebnahme abgehalten, da nur unterwiesenes Personal die Anlage betreiben darf. Die TU Wien erstellte als Betreiber der Versuchsanlage Betriebsanweisungen für den Umgang mit Sauerstoff und Ozon. Sowohl Betriebsanweisungen als auch die Sicherheitsdatenblätter für Ozon, Sauerstoff und Sauerstoff (tiefkalt verflüssigt) sind gut zugänglich aufgehängt.

Die Bedienung der Anlage erfolgte ausschließlich durch Mitarbeiter der TU Wien bzw. der VA Tech WABAG. Beim Betrieb der Anlage waren immer mindestens 2 Personen vor Ort, die mit einem Gaswarngerät für Ozon ausgestattet waren. Die Betriebsanleitung ist für die Betreiber der Versuchsanlage gut zugänglich aufgelegt.

Die Anlage ist so programmiert, dass sie bei sicherheitsrelevanten Störfällen vollautomatisch notabgefahren wird.

Für die Mitarbeiter der ebwien hauptkläranlage wurde ein Kontrollhandbuch erstellt, in welchem die Zuständigkeiten und notwendigen Maßnahmen, die zu setzen sind, wenn es zu einem Störfall kommen sollte, erklärt wurden. Das Handbuch regelt Art und Umfang der Überwachung des Betriebs der KomOzAk-Versuchsanlage durch die Mitarbeiter der ebwien hauptkläranlage.

Das Kontrollhandbuch enthält einen Grundriss der Versuchsanlage sowie den Weg der täglichen Routine-Inspektion, der durch die Mitarbeiter der ebswien hauptkläranlage erfolgte (siehe Abbildung 78).

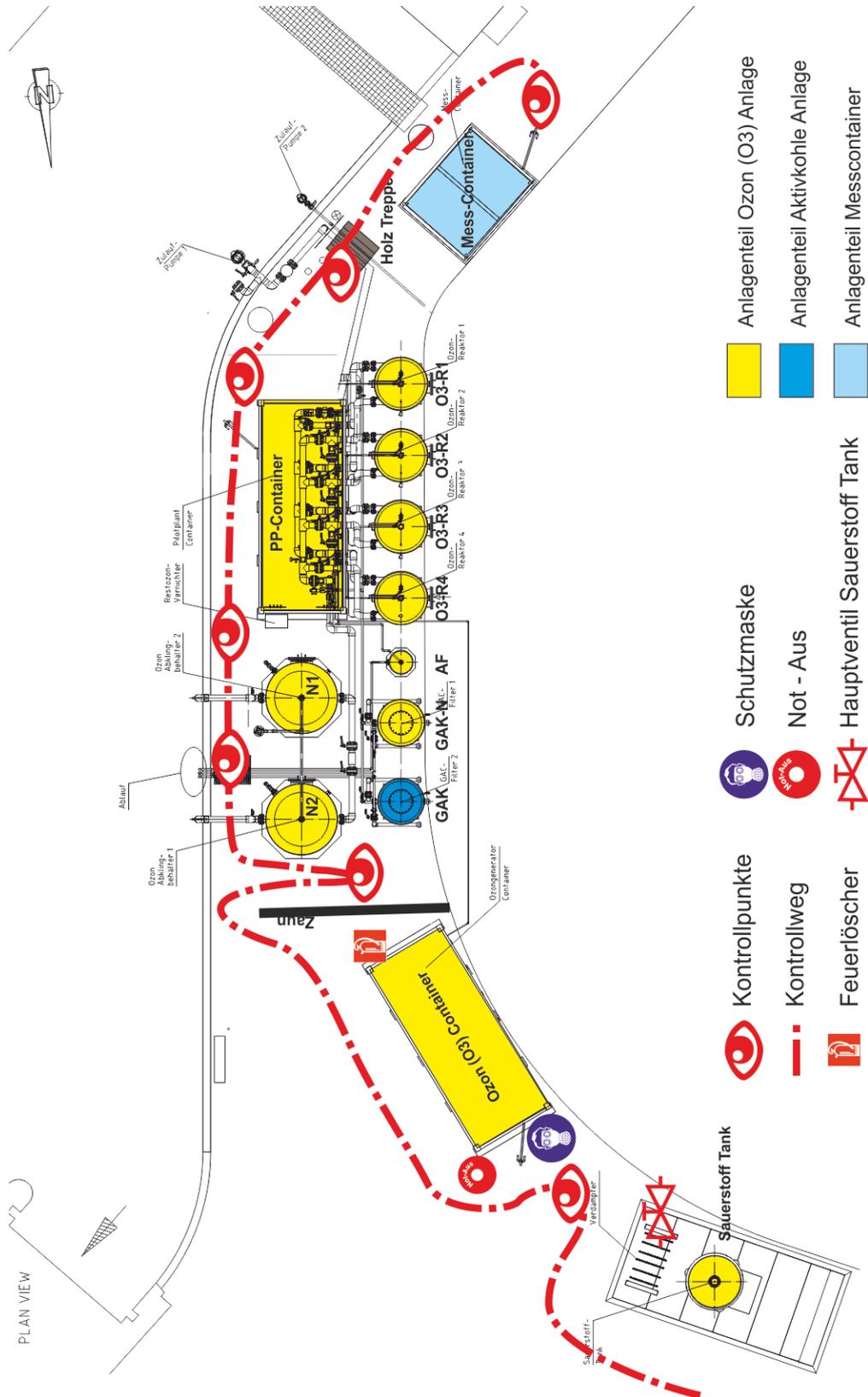


Abbildung 78: Grundriss Versuchsanlage sowie Weg der Routine-Inspektion

9 KOSTENABSCHÄTZUNG

Die Kostenabschätzung für eine weitergehende Abwasserreinigung mittels Ozonung oder Aktivkohlefiltration erfolgte für eine Kläranlage mit 15.000 EW (hydraulisch), wie sie im Rahmen von KomOzAk für die Ozonungsstufe betrieben wurde. Die Größenklasse von 15.000 EW_{hyd} wurde gewählt, weil sie zum einen der Größe der KomOzAk Versuchsanlage entspricht und somit Erfahrungen zum Energieverbrauch direkt in die Berechnungen einfließen können und zum anderen, weil Anlagen dieser Größenordnung auf Grund der Kostendegression in Richtung größere Anlagen höhere spezifische Kosten für Bau und Betrieb aufweisen, was in flächendeckenden Überlegungen zur Einführung einer weitergehenden Abwasserreinigung einen „worst case“ Ansatz widerspiegeln würde.

Der Kostenansatz basiert auf Angaben von Projektpartnern, Literaturangaben und Erfahrungen aus den gegenständlichen Pilotversuchen. Für die Berechnung der jährlichen Kapitalkosten wurde nach der Annuitätenmethode gemäß den Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen, KVR-Leitlinien (DWA, 2012) vorgegangen. Für Bau, Maschinenteknik und EMSR-Rechnik wurden die Nutzungsdauern von 30, 15 und 10 Jahren sowie ein Zinssatz von 3 % angesetzt und so ein Kapitalwiedergewinnungsfaktor (KFAKR) berechnet. Aus den jeweiligen Posten der Investitionskosten multipliziert mit dem zugehörigen KFAKR werden die jährlichen Kapitalkosten berechnet, die gemeinsam mit den Betriebskosten (laufende Kosten) die Jahreskosten ergeben. Alle in diesem Kapitel dargestellten Kosten sind Nettokosten.

9.1 OZONUNG

Für die Ozonanlage wurden Herstellerangaben des Projektpartners Xylem Water Solutions Herford GmbH verwendet. Die Kostenkalkulation umfasst die Ozonanlage inklusive assoziierte Verrohrung und Bautechnik (Reaktionstanks). Die Investitionskosten der Ozonanlage beinhalten die Aggregate (Ozongenerator, lokale Steuerung, Ozoneintragssystem, Restozonvernichter, Kühlwasserversorgung und benötigte Messsysteme, wie Ozon- und Abgasmessung sowie Raumluftüberwachung (O₃ und O₂), die unter dem Punkt Maschinenteknik zusammengefasst sind. Darüber hinausgehende EMSR-Technik (elektrisches Messen, Steuern und Regeln) ist nicht inkludiert. Für Angaben zu Bau- und EMSR-Technik wurde auf Literaturangaben von Türk *et al.* (2013) zurückgegriffen. Diese basieren auf Kostenfunktionen, die auf Basis bisher errichteter Pilotanlagen (im Großmaßstab) erstellt wurden. Im Gegensatz zu der Kostenkalkulation der Xylem Water Solutions Herford GmbH, die spezifisch für die festgelegten Rahmenbedingungen (zu behandelnde Wassermenge, max. DOC-Fracht und spezifische Ozondosis) kalkuliert wurden, sind die Kosten für Bautechnik und EMSR mit einer viel größeren Unsicherheit behaftet, was bei der weiteren Betrachtung der Kosten berücksichtigt werden muss. Die kalkulierten und abgeschätzten Investitionskosten für Maschinenteknik, Bautechnik und EMSR-Technik sind in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Investitionskostenabschätzung einer Ozonung zur weitergehenden Reinigung (15.000 EW-Ausbau)

Bereiche	Investitionskosten* [€]
Maschinenteknik (Ozonanlage und assoziierte Messtechnik)	266.600
Bautechnik	282.884
EMSR-Technik	187.301
Summe	736.785

* Mittelwert zw. Diffusor und Injektor als Ozoneintragssystem

Folgende Rahmenbedingungen fließen in die Kostenkalkulation ein:

- 15.000 EW_{hyd} mit einer Bemessungswassermenge von 200 L/EW/d
- DOC im Kläranlagenablauf: 7 mg/L
- Spezifische Ozondosis: 0,7 g O₃/g DOC
- Gasversorgung über Sauerstoff mit Kosten von 0,20 €/kg O₂
- Kühlung des Ozonerzeugungsprozesses mittels Abwasser
- Personaleinsatz: 0,5 h/Tag
- Kosten für Wartung und Versicherung der Ozonanlage: 2,5 % der Kapitalkosten

Für Betriebskosten und Jahreskosten wurden unterschiedliche Szenarien aufgestellt, wobei folgende Faktoren variiert wurden:

- Ozoneintrag (Diffusoren vs. Injektoren)
- Strompreis: 0,10 €/kWh (langjähriges Mittel aus dem österreichischen Kläranlagenbenchmarking) vs. 0,15 €/kWh
- Betriebskosten mit und ohne Pumpkosten für Abwasserbeschickung (Ann.: 10 kW Motorleistung)
- Jahreskosten exkl. Bautechnik (nur Ozonanlage)
- Jahreskosten inkl. Bautechnik
- Jahreskosten inkl. Bautechnik und EMSR-Technik

Die Angaben zum Energieverbrauch der Ozonanlage sind in Tabelle 19 aufgelistet. Aus diesen Angaben des Herstellers ergibt sich ein spezifischer Energiebedarf für das Ozonsystem von 11,4 kWh/kg O₃ (Diffusoren) bzw. 12,5 kWh/kg O₃ (Injektoren).

Tabelle 19: Energieverbrauch der Ozonanlage für zwei verschiedene Ozoneintragungssysteme

Energieverbrauch in kW	Diffusoren	Injektoren
Ozonanlage	9,5	9,5
Kühlung über Abwasser	0,4	0,4
Injektoren	-	1,1
Restozonvernichtung	1,6	1,6
Sonstiges (Messtechnik etc.)	0,5	0,5
Gesamtverbrauch	12,0	13,1

Die errechneten spezifischen Betriebskosten sind in Tabelle 20 dargestellt. Dabei handelt es sich um einen Mittelwert zwischen den Varianten Diffusoren oder Injektoren für den Ozoneintrag. Die Abweichung der beiden Eintragungssysteme vom Mittelwert liegt bei allen drei Varianten unter 2,5 %. Der Großteil der Betriebskosten fällt auf die Ozonerzeugung selbst. Ungefähr zwei Drittel der Betriebskosten der Ozonung sind verbrauchsgebunden (Sauerstoff und Energie) und knapp zwei Drittel davon können bei den getroffenen Annahmen für Sauerstoff- und Energiekosten den Sauerstoffkosten zugeordnet werden. Das restliche Drittel der Betriebskosten (Personal-, Wartungskosten, Versicherung) ist unabhängig vom Ressourcenverbrauch.

Tabelle 20: Spezifische Betriebskosten einer Ozonung für unterschiedliche Szenarien

Varianten	spezifische Betriebskosten* €/EW/a
Minimalvariante (ohne Zulaufbeschickung)	2,89
Variante mit Zulaufbeschickung	3,47
Maximalvariante mit Zulaufbeschickung**	4,13

* Mittelwert zw. Diffusor und Injektor

** höherer Strompreis: 15 statt 10 cent/kWh

Setzt man die Betriebskosten aus Tabelle 20 (2,9 - 4,1 €/EW/a) ins Verhältnis zum Median der Betriebskosten aus dem österreichischen Abwasserbenchmarking der Größengruppe 2 für Anlagen zwischen 5.000 und 20.000 EW (33,35 €/EW/a) aus dem öffentlichen Bericht für das Geschäftsjahr 2013 (www.abwasserbenchmarking.at; Lindtner, 2013), liegen die Betriebskosten der Ozonung bei 9 bis 12 % der Betriebskosten für die Abwasserreinigung. Bezogen auf den Energieverbrauch für die Abwasserreinigung (Median aus Kläranlagenbenchmarking: 48,31 kWh/EW/a) beträgt der Energieverbrauch für die Ozonerzeugung (ohne Zulaufpumpwerk) 15 %. Für Kläranlagen mit einem hohen Eigenstromanteil und entsprechend höheren spezifischen Energiekosten kann die Ozonung durch den Energieeinsatz jedoch auch höhere Kosten verursachen. Bei Kläranlagen in dieser Größenordnung ist dieser Aspekt von geringer Relevanz.

In Tabelle 21 sind zusätzlich zu den Betriebskosten der Ozonung (gesamt und EW-spezifisch) für die Varianten mit und ohne Bau- bzw. EMSR-Technik die zugehörigen Jahreskosten aufgelistet. Setzt man diese Jahreskosten ins Verhältnis zu den Jahreskosten für die Abwasserreinigung, ergibt sich ein prozentueller Anteil einer Ozonung von im Mittel 10 % (Jahreskosten der Abwasserreinigung von Größengruppe 3 mit einer Ausbaugröße von 20.000 bis 35.000 EW-Ausbau, da für die Größengruppe 2 im Geschäftsjahr 2013 keine Werte vorlagen). Aufgrund der Kostendegression sind die Jahreskosten einer Anlage von 15.000 EW i. d. R. höher und somit würde auch der prozentuelle Anteil der Ozonung sinken.

Tabelle 21: Betriebskosten- und Jahreskostenabschätzung einer Ozonung für weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer (15.000 EW)

Varianten	Szenario 1 ¹⁾		Szenario 2 ²⁾		Szenario 3 ³⁾	
	Betriebskosten	Jahreskosten	Betriebskosten	Jahreskosten	Betriebskosten	Jahreskosten
gesamt [€/a]	52.090	102.052	52.090	80.095	43.330	65.662
spezifisch [€/EW/a]	3,47	7,39	3,47	5,92	2,89	4,38

1) Investitionskosten für Ozonung, Bautechnik und EMSR

2) Investitionskosten für Ozonung und Bautechnik

3) nur Investitionskosten für Ozonung, Betriebskosten ohne Zulaufpumpkosten

9.2 AKTIVKOHLE

Basierend auf den Projektergebnissen wurden Investitions- und Betriebskosten für die weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer (Kläranlage mit einer Ausbaugröße von 15.000 EW_{hyd}) mittels Aktivkohle-Druckfilter berechnet. Tabelle 22 zeigt die auf Basis der Projektergebnisse abgeschätzten Investitionskosten für die weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer mittels Aktivkohle-Druckfilter für eine Anlage mit 15.000 EW (hydraulisch).

Die Auslegung des Filtervolumens erfolgte auf Basis des vorliegenden Projekts, das EW-spezifische Füllvolumen wurde auf 15.000 EW (Bemessungswassermenge von 200 L/EW/d) hochgerechnet. Für eine Anlage mit der Ausbaugröße von 15.000 EW_{hyd} ergibt sich somit ein erforderliches Filtervolumen von 63 m³, es wären somit drei Filter (Füllvolumen 22 m³ je Filter) notwendig. Für die Abschätzung der Investitionskosten wurden die Kosten für Verrohrung mit 10 % und die Kosten für MSR mit 20 % der Filterkosten angenommen. Die Investitionskosten inkludieren die Erstbefüllung mit der Aktivkohle der Sorte „Epibon A 8x40“. Aus diesen Grundlagen errechnen sich spezifische Investitionskosten von € 12,79 pro EW_{hyd}.

Tabelle 22: Investitionskostenabschätzung für Aktivkohle-Druckfilter für weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer
(Ausbaugröße: 15.000 EW_{hyd})

Investitionskosten	Anzahl, AK-Menge [kg]	Kosten [€/Stück, €/kg]	Kosten [€]
Filter (22 m ³ Füllvolumen)	3	38.000	114.000
Pumpe			4.000
Verrohrung ¹⁾			11.400
EMSR ²⁾			22.800
Erstbefüllung Epibon A 8x40 (66 m ³ *300 kg/m ³)	19.800	2	39.600
Summe			191.800

¹⁾ 10 % der Filterkosten

²⁾ 20 % der Filterkosten

Die Betriebskosten der GAK-Filtration hängen vor allem von den Standzeiten der Filter ab, d.h. wie viel Bettvolumina bis zur Reaktivierung der Aktivkohle durchgesetzt werden können, was direkt von den Zielwerten für den Ablauf und damit von den für einen Durchbruch angesetzten Kriterien abhängt. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind noch keine international anerkannten Kriterien dafür definiert. Art der Indikatorsubstanzen, damit verknüpfte prozentuelle Entfernung der Indikatorsubstanzen (im Filter alleine oder auf allen Verfahrensschritten inklusive biologischem Teil) oder auch zu erreichender Response in effektbasierten Biotests befinden sich z. Zt. in Diskussion, es gibt jedoch noch keine diesbezügliche Übereinkunft. Das gegenständliche Projekt liefert für einen stoffbasierten Ansatz zur Definition von Kriterien jedenfalls eine solide Basis.

Um trotz der Einschränkung, dass z. Zt. keine Kriterien für die erreichbaren Bettvolumina angegeben werden können, für die Praxis relevante Größenordnungen für spezifische Jahreskosten angeben zu können, wurden 3 Szenarien betrachtet:

- Szenario 1 und 2 wurden so gewählt, dass sie ähnliche Jahreskosten aufweisen wie die Ozonung (siehe Tabelle 21). Die dort errechneten Jahreskosten von Szenario 1 und 2 wurden als Eingangswert herangezogen bzw. den Jahreskosten der GAK-Filtration gleichgesetzt und die bei diesen Jahreskosten erreichbaren Bettvolumina der GAK-Filtration rückgerechnet. Diese Vorgangsweise erlaubt es, adaptiv auf potentielle, zukünftige Kriterien für Entfernungen einzugehen. Vorweggenommen liegen die derart rückgerechneten Bettvolumina bei etwa 4.000 bzw. 6.000.
- Für Szenario 3 wurde ein deutlich höheres BV von 10.000 gewählt, da die erreichbaren Standzeiten vermutlich eher in diesem Bereich liegen dürften.

Der Personalaufwand (z. B. Kontrollgänge, Rückspülungen,...) wurde mit 2 Stunden pro Woche angesetzt. Die Leistungsaufnahme der Pumpe wurde mit 10 kW abgeschätzt, es wurden spezifische Energiekosten von 0,10 € pro kWh angenommen. Weiters wurde angenommen, dass die reaktivierte Kohle mit 15 % der Frischkohle aufgefüllt werden muss. Somit werden bei 85 % der Aktivkohle-Menge (16.830 kg) die Kosten für die reaktivierte Kohle (€ 1,0 pro kg) und bei den restlichen 15 % (2.970 kg) die Kosten für Frischkohle (€ 2,0 pro kg) angesetzt. Tabelle 23 zeigt die Betriebskostenabschätzung für Szenario 1. Die Reaktivierung erfolgt bei Szenario 1 nach jeweils 4.000 BV, es sind somit rechnerisch 4,1 Reaktivierungen pro Jahr notwendig. Daraus ergeben sich Betriebskosten von € 106.289 pro Jahr, die spezifischen Betriebskosten liegen bei 7,09 €/EW/a.

Tabelle 23: Betriebskostenabschätzung für Aktivkohle-Druckfilter für weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer (15.000 EW_{hyd}); Szenario 1: Durchbruch bei 4.000 BV

Betriebskosten	Anzahl/a	Energieverbrauch [kWh]	AK-Menge[kg]	Kosten [€/h, €/kWh, €/kg]	Kosten [€/a]
Personalkosten (2 h/Woche)	104,3			40,00	4.172
Energiekosten (Pumpen)		87.600		0,10	8.760
Reaktivierung	4,1		16.830	1,00	69.003
Make-Up-Kohle (15%) Epibon A 8x40	4,1		2.970	2,00	24.354
Summe					106.289

In Tabelle 24 sind die abgeschätzten Betriebskosten für Szenario 2 angeführt. Die Reaktivierung wird bei 6.000 BV durchgeführt, daher sind weniger Reaktivierungen (2,8 pro Jahr) als bei Szenario 1 notwendig. Für Szenario 2 wurden die Betriebskosten mit € 76.688 abgeschätzt, die EW-spezifischen Betriebskosten belaufen sich auf 5,11 €/a.

Tabelle 24: Betriebskostenabschätzung für Aktivkohle-Druckfilter für weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer (15.000 EW); Szenario 2: Durchbruch bei 6.000 BV

Betriebskosten	Anzahl/a	Energieverbrauch [kWh]	AK-Menge[kg]	Kosten [€/h, €/kWh, €/kg]	Kosten [€/a]
Personalkosten (2 h/Woche)	104,3			40,00	4.172
Energiekosten (Pumpen)		87.600		0,10	8.760
Reaktivierung	2,8		16.830	1,00	47.124
Make-Up-Kohle (15%) Epibon A 8x40	2,8		2.970	2,00	16.632
Summe					76.688

Tabelle 25 zeigt die Betriebskostenabschätzung für Szenario 3. Bei diesem Szenario werden 10.000 BV bis zur Reaktivierung durchgesetzt, daher sind nur 1,7 Reaktivierungen pro Jahr notwendig. Für Szenario 3 wurden die Betriebskosten mit € 51.641 abgeschätzt, die EW-spezifischen Betriebskosten liegen bei 3,44 €/a.

Tabelle 25: Betriebskostenabschätzung für Aktivkohle-Druckfilter für weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer (15.000 EW_{hyd}); Szenario 3: Durchbruch bei 10.000 BV

Betriebskosten	Anzahl/a	Energieverbrauch [kWh]	AK-Menge[kg]	Kosten [€/h, €/kWh, €/kg]	Kosten [€/a]
Personalkosten (2 h/Woche)	104,3			40,00	4.172
Energiekosten (Pumpen)		87.600		0,10	8.760
Reaktivierung	1,7		16.830	1,00	28.611
Make-Up-Kohle (15%) Epibon A 8x40	1,7		2.970	2,00	10.098
Summe					51.641

Nachfolgend (Tabelle 26) sind die Betriebs- und Jahreskosten der Kostenabschätzung zusammengefasst angeführt. Wie beschrieben, wurde bei der Berechnung der Jahreskosten nach den KVR-Leitlinien (DWA, 2012) vorgegangen. Der Tabelle kann entnommen werden, dass sich die EW-spezifischen Jahreskosten für Szenario 1 (Reaktivierung der Aktivkohle nach 4.000 BV) auf € 7,96 belaufen. Die abgeschätzten Jahreskosten für Szenario 2 (Reaktivierung der Aktivkohle nach 6.000 BV) liegen mit € 5,99 pro EW_{hyd} . Für Szenario 3 (Reaktivierung der Aktivkohle nach 10.000 BV) ergeben sich EW-spezifische Jahreskosten von € 4,32.

Tabelle 26: Betriebskosten- und Jahreskostenabschätzung für Aktivkohle-Druckfilter für weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer (15.000 EW_{hyd})

	Szenario 1 ¹⁾		Szenario 2 ²⁾		Szenario 3 ³⁾	
	Betriebskosten	Jahreskosten	Betriebskosten	Jahreskosten	Betriebskosten	Jahreskosten
gesamt [€/a]	106.289	119.428	76.688	89.827	51.641	64.780
spezifisch [€/EW/a]	7,09	7,96	5,11	5,99	3,44	4,32

¹⁾ Szenario 1: Durchbruch bei 4.000 BV

²⁾ Szenario 2: Durchbruch bei 6.000 BV

³⁾ Szenario 3: Durchbruch bei 10.000 BV

10 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen des Forschungsprojektes KomOzAk wurde eine Versuchsanlage zur weitergehenden Abwasserreinigung mittels Ozon und granulärer Aktivkohle aufgebaut und kontinuierlich betrieben. Die beiden Verfahren wurden parallel zueinander betrieben.

Die Kläranlagenablaufozonung war als großtechnische Pilotanlage mit einer Behandlungskapazität von 10.000 - 15.000 EW ausgeführt. Die mittlere Zulaufmenge über die gesamte Versuchszeit betrug 70 m³/h. Die Ozonung umfasste vier Ozon-Reaktionsbehälter mit einem Reaktionsvolumen von je 4 m³, die parallel oder seriell und in unterschiedlicher Anzahl betrieben werden konnten. Der Ozoneintrag erfolgte über Injektoren und konnte hinsichtlich Eintragsort (Reaktor 1-4) und Eintragsmenge (Gasvolumenstrom) frei variiert werden. Der Ozonung nachgeschaltet war die sogenannte Ozon-Nachbehandlung, bestehend aus drei unterschiedlichen, parallel betriebenen Verfahren, zwei Abklingbehältern (N1 & N2), einer Aktivkohleadsorptionseinheit mit granulierter Aktivkohle (GAK-N) und einem Anthrazitfilter (AF). Bei den zwei parallel betriebenen Nachklingbehältern handelte es sich um reines Reaktionsvolumen (16 m³), sie wurden mit dem Großteil des Ablaufs der Ozonung beschickt. Die Aktivkohleadsorptionseinheit GAK-N wurde mit einem Volumenstrom von 7 m³/h betrieben, die Beschickungsmenge des AF belief sich auf 1 m³/h. Parallel zur Ozonung wurde eine Pilotanlage mit einer Aktivkohleadsorptionseinheit mit granulierter Aktivkohle (GAK) aufgebaut, die mit 3 m³/h beschickt wurde. GAK und GAK-N wurden mit derselben Kohle (Epibon A 8x40) betrieben. Durch die Bearbeitung der im Einleitungskapitel dargelegten Fragestellungen kann für die zwei untersuchten Verfahren zusammenfassend folgendes festgestellt werden.

Ozonung:

- Die Kläranlagenablaufozonung erwies sich, wie schon in vorangegangenen Studien, als ein praxistaugliches Verfahren zur weitergehenden Abwasserreinigung zum Zweck der Spurenstoffentfernung. Im Standardbetrieb (spezifische Ozondosis: 0,7 g O₃/g DOC; Parallelbetrieb) erwies sich das Verfahren als robust und ausfallsicher.
- Hinsichtlich Dimensionierung stellt die spezifische Ozondosis den wesentlichen Parameter dar. Spezifisch bedeutet, dass das Ozon bezogen auf die organische Hintergrundmatrix des Abwassers, gemessen als DOC, dosiert wird. Der DOC hat den größten Einfluss auf die Ozonzehrung, da die organische Matrix des gereinigten Kläranlagenablaufs viele ozonreaktive Verbindungen (Kohlenstoffdoppelbindungen, aktivierte Aromate, Amine) enthält und somit maßgeblich zur Ozonzehrung beiträgt. Daher wurde bei KomOzAk der im Projekt KomOzon entwickelte Ansatz der Prozesssteuerung und -regelung über den DOC implementiert. Die DOC-Äquivalentkonzentration wurde dabei über Modellierung aus dem mittels Onlinesonde gemessenen UV/Vis-Spektrum ermittelt und in die Ozonregelung implementiert. Die Ozonregelung über die spezifische Ozondosis erwies sich im kontinuierlichen Betrieb als stabil und reagierte rasch auf Änderungen im DOC, sodass bei unterschiedlichen hydraulischen Rahmenbedingungen (Trockenwetterfall; Mischwasserfall) keine Überdosierungen an Ozon (Restkonzentration nach Reaktionsbehältern) auftrat. Die Abweichung zwischen Ist- und Soll-Wert der berechneten Ozonkonzentration im Feedgas lag unter 2 %.
- Beim Bau einer Ozonanlage müssen sicherheitstechnische Aspekte, wie z. B. Raumluftüberwachung in Räumen, in denen Ozon austreten kann, implementiert werden. Zudem ist auf eine ausreichende Querdurchlüftung solcher Räumlichkeiten zu achten, sodass ozonhaltige Raumluft entsprechend schnell abgeführt werden kann. Das aus dem System abgeführte ozonhaltige Abgas muss über einen Restozonvernichter geführt werden. Für sicherheitstechnische Aspekte kann auf bestehende österreichische bzw. deutsche Regelungen (ÖNORM M 5878 und Richtlinie ZH 1/474) für Ozon zur Wasseraufbereitung zurückgegriffen werden.

- Die Wirksamkeit der Ozonung zur Spurenstoffentfernung wurde anhand von zehn Substanzen untersucht. Das Entfernungspotential von Spurenstoffen ist von der Reaktivität mit Ozon und in geringerem Maße auch von OH-Radikalen, die bei der Reaktion von Ozon mit bestimmten organischen Verbindungen entstehen, und der Ozon- bzw. OH-Radikalexposition (Produkt aus Konzentration und Reaktionszeit) abhängig. Für die Darstellung der Spurenstoffentfernung wurde auf die Indikatorsubstanzen des RiSKWa-Leitfadens zurückgegriffen. Ab 0,4 g O₃/g DOC werden ozonaffine Indikatorsubstanzen, wie z. B. Carbamazepin oder Diclofenac bis unter die Nachweisgrenzen entfernt. Bei moderat mit Ozon reagierenden Substanzen zeigt sich hingegen ein deutlicher Zusammenhang zwischen prozentueller Entfernung und spezifischer Ozondosis, der selbst innerhalb der Gruppe in Abhängigkeit der Reaktionskonstanten mit Ozon variierte. Dies konnte am Beispiel von Bezafibrat und Benzotriazol gezeigt werden. Während eine mittlere Entfernung von 70 % für Bezafibrat bei 0,7 g O₃/g DOC erreicht wurde, war für dieselbe Entfernung von Benzotriazol eine spezifische Ozondosis von > 0,9 g O₃/g DOC notwendig. Für den Routinebetrieb von nach dem Stand der Technik gereinigtem Abwasser wird eine spezifische Ozondosis von 0,7 g O₃/g DOC empfohlen, da hier die ozonaffinen Substanzen vollständig und die moderat affinen zu etwa 60 % entfernt werden, die Bildung von Oxidationsnebenprodukten (Bromat) gering ist, Effekte in ökotoxikologischen Tests bereits deutlich vermindert sind und der Einsatz von Betriebsmitteln daraus resultierend in einem akzeptablen Bereich liegt. Eine weitere Erhöhung des Z_{spez} würde einen gegenüber den erzielten Effekten verhältnismäßig höheren Betriebsmitteleinsatz erfordern.
- Die UV-Absorption erwies sich als potentieller Überwachungs- bzw. Steuerungsparameter, da die Spurenstoffentfernung von moderat mit Ozon reagierenden Spurenstoffen, wie z. B. Bezafibrat gut mit der Reduktion des SAK₂₅₄ korreliert. Für die Steuerung wird jedoch keine reine SAK₂₅₄-Messung vorgeschlagen, die bei nur einer Wellenlänge (254 nm) erfolgt, sondern eine DOC-Modellierung über einen Wellenlängenbereich der UV/Vis-Spektroskopie zwischen 250 und 280 nm sowie einer Wellenlänge aus dem sichtbaren Spektrum zur Trübungskompensation. Die DOC-Laborwerte können mit einem derartigen Modell statistisch signifikant (R² = 0,91) abgebildet werden und stehen sofort zur Verwendung als neuralgischer Steuerungsparameter der Ozonanlage bereit. Ein Vorteil der DOC-Modellierung über UV/Vis-Messungen liegt in der Anpassung an einen breiten DOC-Bereich, um auch Mischwasserfälle (Verdünnung) abbilden zu können, was mit einem einfachen linearen SAK₂₅₄-Modell nicht möglich ist.
- Für die bauliche Ausführung der Ozonung wurden zwei Reaktorkonfigurationen untersucht. Zum einen wurde der Betrieb eines voll durchmischten Reaktors, simuliert durch den Parallelbetrieb der Ozonreaktoren, und zum anderen der eines kaskadierten Reaktors, simuliert durch den Seriellbetrieb der Ozonreaktoren, getestet. Weder hinsichtlich Spurenstoffentfernung noch hinsichtlich SAK₂₅₄-Reduktion konnte ein Unterschied zwischen den beiden Betriebsweisen festgestellt werden. Auch die Variation des Eintragsortes für das Ozon (Aufteilung auf alle Reaktoren vs. Eintrag nur im ersten oder im ersten und dritten Reaktor) hatte keinen Einfluss auf die erreichten Entfernungsraten im Ablauf der Ozonung. Dies hängt ausschließlich mit der Ozonexposition zusammen. Wenn das gesamte eingetragene Ozon im Reaktor gezehrt wurde und kein Ozon mehr im Ablauf gemessen wurde, brachte eine Verlängerung der Aufenthaltszeit (=Reaktionszeit) keine Verbesserung der Spurenstoffentfernung.
- Die Aufenthaltszeit von rund 10 min in der Ozonung erwies sich in den durchgeführten Untersuchungen als mehr als ausreichend für die Reaktion der Spurenstoffe und selbst eine Reduktion um 1/3 führte zu keiner Veränderung der Entfernungsraten. Die bis dato geltende Empfehlung von im Mittel 20 min Aufenthaltszeit im Reaktions- und Abklingbereich erweisen sich als sehr großzügig bemessen und können auf in Summe 15 min reduziert werden, um etwaige Durchbrüche von Ozon im Ablauf zu vermeiden. Durch die Ozon-Nachklingbehälter konnte dieser Sicherheitspuffer gewährleistet werden.

- In Hinblick auf die untersuchten Varianten der Nachbehandlungsstufen für die Ozonung (Nachklingbehälter, Anthrazitfilter, nachgeschalteter Aktivkohle-Druckfilter) kann zusammengefasst werden, dass Anthrazitfilter und Nachklingbehälter idente Ergebnisse liefern, was Restozonentfernung, Spurenstoffentfernung, und Keimreduktion betrifft, bei DOC und SAK-Entfernung fallen die Unterschiede nur gering aus. Auch hinsichtlich der vereinzelt durchgeführten toxikologischen Untersuchungen zu Östrogenität und Zytotoxizität (Kroller, 2014) weisen die beiden Systeme keinen Unterschied auf. Der nachgeschaltete GAK-Filter führt in all diesen Aspekten zu einer weiteren teilweise signifikanten Reduktion. Dies bedeutet, dass in der Praxis kein Sandfilter/Anthrazitfilter vorzusehen ist und mit einem günstiger herzustellenden sowie zu betreibenden Nachklingvolumen Auslangen gefunden wird.
- Die Betriebskosten einer Ozonung werden im Wesentlichen durch Energie und Sauerstoff für die Ozonproduktion geprägt. Für eine Anlage mit 15.000 EW_{hyd} ergeben sich bei Energiekosten von 0,10 €/kWh je nach Energieaufwand für die Zulaufbeschickung spezifische Betriebskosten zwischen 2,9 und 3,5 €/EW_{hyd}/a. Die entsprechenden spezifischen Jahreskosten schwanken zwischen 4,4 (nur Investitionskosten für die Ozonanlage berücksichtigt) und 7,4 €/EW_{hyd}/a (Investitionskosten für Ozonung, Bautechnik und EMSR). Verglichen mit dem Median der Jahreskosten für Kläranlagen zwischen 20.000 und 35.000 EW-Ausbau (Abwasserbenchmarking) belaufen sich die Jahreskosten für die Ozonung auf 6 bis 10 %.

Aktivkohlefiltration:

- Die Aktivkohlefiltration, sowohl zur Ozon-Nachbehandlung als auch als eigenständige Aufbereitungstechnik zur Entfernung von organischen Spurenstoffen, hat sich im Projekt als praxistaugliches und robust zu betreibendes Verfahren dargestellt. Der kontinuierliche Versuchsbetrieb hat gezeigt, dass ein stabiler Betrieb mit sehr geringem laufenden Wartungs- und Personalaufwand erzielt werden kann.
- Der Dauerbetrieb der Aktivkohle-Druckfilter zeigte, dass beim Filter im Stand-Alone-Betrieb ca. zwei Mal monatlich eine Rückspülung notwendig ist. Beim nachgeschalteten Filter war auf Grund des höheren Volumenstroms etwa wöchentlich eine Rückspülung notwendig. Durch die Rückspülung kam es zu keiner Freisetzung der untersuchten organischen Spurenstoffe. Das Eliminationspotential der untersuchten Spurenstoffe war vor und nach einer Rückspülung in etwa gleich hoch, sodass die Rückspülung ausschließlich den Filterwiderstand senkt, jedoch keinen Einfluss auf die Entfernung von Spurenstoffen (oder auch DOC) aufweist.
- Relevante Parameter für die Steuerung und Regelung der Aktivkohle-Druckfilter sind der Behälterdruck und der Volumenstrom. Der Behälterdruck erwies sich im Versuchsbetrieb als praktikabler Steuerparameter für die Rückspülung. Der Behälterdruck wurde bei den Aktivkohle-Druckfiltern der Versuchsanlage nicht kontinuierlich aufgezeichnet. Auf großtechnischen Anlagen sollte dieser als Hinweis für die Durchführung von Rückspülungen, die entsprechend automatisiert durchgeführt werden können, kontinuierlich überwacht werden. Im laufenden Betrieb von großtechnischen Anlagen ist auch der Durchfluss kontinuierlich aufzuzeichnen und entsprechend automatisch nachzuregeln.
- Die Wirksamkeit der Aktivkohlefiltration wurde anhand von zehn Spurenstoffen untersucht. Mittels der Ozonung nachgeschalteter Aktivkohlefiltration konnte noch eine weitere Elimination der untersuchten Spurenstoffe erreicht werden. Die Aktivkohlefiltration als eigenständige Aufbereitungstechnik zur Entfernung von organischen Spurenstoffen erwies sich als wirksame Technik zur weitergehenden Reinigung kommunaler Abwässer. Für beide Einsatzzwecke der Aktivkohlefiltration (Ozon-Nachbehandlung und eigenständige Aufbereitungstechnik zur Spurenstoffelimination) gilt, dass das Eliminationspotential der untersuchten Spurenstoffe von der Adsorbierbarkeit der jeweiligen Substanz an Aktivkohle abhängig ist. So ergeben sich für sehr gut bis gut adsorbierbare Stoffe entsprechend höhere Entfernungsgrade. Bei der Aktivkohlefiltration als eigenständige Aufbereitungstechnik zur

Entfernung von organischen Spurenstoffen konnte festgestellt werden, dass die ausgewählten Indikatorsubstanzen für sehr gut bis gut adsorbierbare Stoffe über die gesamte Filterlaufzeit (ca. 10.000 Bettvolumina) im Mittel zu mehr als 85 % entfernt wurden und die Elimination am Ende der Filterlaufzeit immer noch über 60 % lag. Bei den Indikatorsubstanzen für mittel bis schlecht adsorbierbare Stoffe war ab ca. 2.000 Bettvolumina ein Rückgang in der Eliminationsleistung zu verzeichnen und nach etwa 4.000 Bettvolumina wurden bei diesen Substanzen erste erhöhte Ablaufkonzentrationen im Filter, d.h. die Ablaufkonzentration lag über der Zulaufkonzentration des jeweiligen Stoffes, festgestellt.

- In Abhängigkeit von der betrachteten Substanz sowie von dem jeweiligen Ausmaß der notwendigen Entfernung ergeben sich für die Aktivkohle-Druckfilter unterschiedlich lange Standzeiten. Bei den Indikatorsubstanzen für mittel bis schlecht adsorbierbare Stoffe wurden ab etwa 4.000 Bettvolumina Konzentrationen im Filterablauf analysiert. Betrachtet man die sehr gut bis gut adsorbierbaren Substanzen, so können bei diesen in Abhängigkeit vom notwendigen Mindesteliminationsgrad bis zum Filterdurchbruch deutlich höhere Standzeiten erreicht werden. Bei einem notwendigen Mindesteliminationspotential von 70 % beträgt die Standzeit für die sehr gut bis gut adsorbierbaren Indikatorsubstanzen mehr als 10.000 Bettvolumina.
- Die Kontaktzeit ist ein entscheidender Parameter für die Bemessung von Aktivkohlefiltern. Der Versuchsbetrieb hat gezeigt, dass es bei Verringerung der Kontaktzeit (durch die Erhöhung des Volumenstroms) zu einer Reduktion in der Spurenstoffelimination kommt. Daher ist grundsätzlich eine möglichst hohe Kontaktzeit anzustreben, diese ist jedoch aus betriebs- und kostentechnischer Sicht auf ein sinnvolles Maß zu begrenzen.
- Bei der Planung einer weitergehenden Abwasserreinigungsstufe mittels Aktivkohlefiltration sind neben der Kontaktzeit auch die Bettvolumina sowie die Produktqualität bzw. -eigenschaften der verwendeten granulierten Aktivkohle die entscheidenden Kriterien. Im Vorfeld der Planung sollten Adsorptionsversuche in Form von Adsorptionsisothermen oder Filterschnelltests mit der zu behandelnden Abwassermatrix und der zum Einsatz kommenden Aktivkohle durchgeführt werden.
- Die Abschätzung der Kosten für die weitergehende Abwasserreinigung mittels Aktivkohlefiltration zeigt, dass bei der Aktivkohlefiltration mit geringeren Investitionskosten im Vergleich zur Ozonung zu rechnen ist. Die Betriebs- bzw. Jahreskosten hängen primär von den notwendigen Reaktivierungszyklen der Aktivkohle ab und sind somit von den Kriterien für die Spurenstoffentfernung (notwendiger Entfernungsgrad [%] für welchen Spurenstoff) und den damit erreichbaren Standzeiten (Bettvolumina) abhängig. Bei Standzeiten von 4.000 bzw. 6.000 BV sind die Jahreskosten der Aktivkohlefiltration mit denen der Ozonung vergleichbar, bei einer Standzeit von 10.000 BV ergeben sich für die Aktivkohlefiltration niedrigere Jahreskosten als für die Ozonung.

11 DISSEMINATION

11.1 KONFERENZEN UND VORTRÄGE

- 2014 ÖWAV-Seminar „Abwasserreinigung – Werte erhalten, Effizienz steigern und Ressourcen schonen“, 24.02.2014-25.02.2014, Wien:
Kreuzinger, N., Schaar, H. *Emissionen von Kläranlagen im derzeitigen Blickpunkt – neue Substanzklassen im Fokus*, Wiener Mitteilungen Band 230, 2014, ISBN: 978-3-85234-124-8, S. 91-124
- 2015 DWA-GEMEINSCHAFTSTAGUNG „KanalbauTage – KläranlagenTage – Mess- und Regelungstechnik in abwassertechnischen Anlagen (MSR)“, 09.06.2015-10.06.2015, Kassel:
Kreuzinger, N. *Ozonung auf Kläranlagen*, Tagungsband, Paper-Nr. 02 Kreuzinger Ozonung, 15 S.
- 2015 9th IWA specialist conference on assessment and control of micropollutants and hazardous substances in water (Micropol and Ecohazard Conference 2015), 22.-25.11.2015, Singapur:
Kornfeind, L., Winkelbauer, A., Schaar, H., Haslinger, J., Walder, C., Saracevic, E., Kreuzinger, N. *Applying 3D-fluorescence spectroscopy as process control for micropollutant removal by activated carbon and ozonation as advanced wastewater treatment steps*
- 2015 9th IWA specialist conference on assessment and control of micropollutants and hazardous substances in water (Micropol and Ecohazard Conference 2015), 22.-25.11.2015, Singapur:
Schaar, H., Haslinger, J., Walder, C., Hell, F., Kornfeind, L., Winkelbauer, A., Saracevic, E., Weilguni, S., Lahnsteiner, J., Kreuzinger, N. *Influence of ozone reactor configuration on the removal of organic trace compounds and SAC254 during ozonation of wastewater effluents*

11.2 BACHELORARBEITEN

- 2015 Huber, G. *Auswirkungen einer Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung auf die UV-Absorption von Kläranlagenablauf*, Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften, TU Wien. Durchgeführt am Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft der TU Wien.

11.3 DIPLOM-/MASTERARBEITEN

- 2014 Foroughi, S. *Grundlagen für die Entfernung ausgewählter Arzneimittel mit pulverisierter Aktivkohle*, Fakultät für Bauingenieurwesen, TU Wien. Durchgeführt am Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft der TU Wien.
- 2014 Kroller, T. *Validation and application of a cell culture based assay for screening endocrine effects of wastewater*, Degree Program Environmental Management and Ecotoxicology, University of Applied Sciences FH Technikum Wien.
- 2015 García, D. *Entfernung von organischen Spurenstoffen aus gereinigtem Abwasser mittels Aktivkohle – Charakterisierung von Adsorptionsisothermen*, Fakultät für Bauingenieurwesen, TU Wien. Durchgeführt am Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft der TU Wien.
- 2015 Ballach, K. *Grundlagen einer großtechnischen Bemessung zur Entfernung von Spurenstoffen mittels granulierter Aktivkohle*, Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften, TU Wien. Durchgeführt am Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft der TU Wien.

11.4 SONSTIGES

- 2015 Barjenbruch, M., Biebersdorf, N., Burkhardt, D., Firk, W., Gnirss, R., Joss, A., Koch, M., Kreuzinger, N., Kuch, B., Langer, S., Metzger, S., Montag, D., Müller, K., Nafo, I., Peter-Fröhlich, A., Poppe, A., Rolfs, T., Steinmetz, H., Ternes, T. DWA Themen T3/2015: *Möglichkeiten der Elimination von anthropogenen Spurenstoffen*, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall (DWA), Hennef, Deutschland, 2015, ISBN: 978-3-88721-210-0, 69 S.

12 LITERATURVERZEICHNIS

- Abegglen, C., Escher, B. I., Hollender, J., Koepke, S., Ort, C., Peter, A., Siegrist, H., Von Gunten, U., Zimmermann, S. G., Koch, M., Niederhauser, P., Schärer, M., Braun, C., Gälli, R., Junghans, M., Brocker, S., Moser, R. und Rensch, D. (2009). Ozonung von gereinigtem Abwasser - Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf. EAWAG. 16. Juni 2009.
- ADEQUAD (2007). Auswirkungen der Erweiterung der HKA und des Kanalnetzes von Wien auf die betroffenen Gewässer Donau, Donaukanal und Liesing. Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft der TU Wien. EU INTERREG III-A Projekt Nr.866/2005. November 2007.
- Alt, K. und Barnscheidt, I. (2012). "Kosten des Einsatzes von Aktivkohle in bestehenden Flockungsfiltrationsanlagen." Korrespondenz Abwasser, Abfall **59**(1): 28-35.
- Alt, K. und Mauritz, A. (2010). "Projekt zur Teilstrombehandlung mit Pulveraktivkohle im Klärwerk Mannheim." Korrespondenz Abwasser, Abfall **57**(2): 161-166.
- ARGE (2014). Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen. gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein- Westfalen (MKULNV). März 2014.
- Bahr, C., Ernst, M., Jekel, M., Heinzmann, B., Luck, F. und 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, Bd. 5.
- BGBI. II Nr. 96/2006. 96. Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Festlegung des Zielzustandes für Oberflächengewässer (Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer – QZV Chemie OG), ausgegeben am 2. März 2006.
- Böhler, M., Wittmer, A., Heisele, A., Wohlhauser, A., Salhi, L., Von Gunten, U., Siegrist, H., Mc Ardell, C., Longrée, P. und Beck, B. (2012). "Ergänzende Untersuchungen zur Elimination von Mikroverunreinigungen auf der Ara Neugut." 37.
- Böhler, M., Zwickelpflug, B., Grassi, M., Behl, M., Neuenschwander, S., Siegrist, H., Dorusch, F., Hollender, J., Sinnet, B., Ternes, T., Fink, G., Liebi, C. und Wullschläger, W. (2011). Abschlussbericht Aktivkohledosierung in den Zulauf zur Sandfiltration Kläranlage Kloten/Opfikon (ergänzende Untersuchungen zum Projekt Strategie MicroPoll). EAWAG. August 2011.
- Brendel, U. (1997). Einsatz von Aktivkohle in der kommunalen Abwasserreinigung. Aachen, RWTH Aachen.
- Buffle, M.-O., Schumacher, J., Meylan, S., Jekel, M. und von Gunten, U. (2006). "Ozonation and Advanced Oxidation of Wastewater: Effect of O₃ Dose, pH, DOM and HO•-Scavengers on Ozone Decomposition and HO• Generation." Ozone: Science & Engineering **28**(4): 247-259.
- Buffle, M.-O. und von Gunten, U. (2006). "Phenols and Amine Induced HO• Generation During the Initial Phase of Natural Water Ozonation." Environmental Science & Technology **40**(9): 3057-3063.
- Chon, K., Salhi, E. und von Gunten, U. (2015). "Combination of UV absorbance and electron donating capacity to assess degradation of micropollutants and formation of bromate during ozonation of wastewater effluents." Water Research **81**: 388-397.
- Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O. und Kroiss, H. (2005). "The solids retention time - a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants." Water Research **39**: 97-106.
- Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR-Leitlinien), 8. überarbeitete Auflage, Juli 2012.
- Fahlenkamp, H., Nöthe, T., Nowotny, N. und Launer, M. (2008). Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen - Phase 3. Universität Dortmund, Fakultät Chemie- und Bioingenieurwesen, Lehrstuhl Umwelttechnik. März 2008.
- Grünebaum, T. P. (2011). Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen. Untersuchungs- und Entwicklungsvorhaben im Bereich Abwasser zum Themenschwerpunkt Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren. Schlussbericht Phase 1.
- Hiller, G. (2011). Einsatz von Pulveraktivkohle auf der Kläranlage Steinhäule. 44. Essener Tagung. P. D.-I. J. Pinnekamp. Aachen, Gewässerschutz Wasser Abwasser. **223**: 27/1-27/10.
- Hoigné, J. und Bader, H. (1976). "The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions." Water Research **10**: 377-386.
- Jekel, M. und Dott, W. (2013). "Leitfaden Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf, Ergebnisse des Querschnittsthemas "Indikatorsubstanzen"."

- Kreuzinger, N., Clara, M., Strenn, B. und Kroiss, H. (2004). "Relevance of the sludge retention time (SRT) as design criteria for wastewater treatment plants for the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals from wastewater." *Wat. Sci. Tech.* **50**(5): 149-156.
- Kroller, T. (2014). Validation and application of a cell culture based assay for screening endocrine effects of wastewater. an der FH Technikum Wien,
- Kromidas, S. (2011). Validierung in der Analytik.
- Langlais, B., Reckhow, D. A. und Brink, D. R., Eds. (1991). *Ozone in Water Treatment - Application and Engineering*, Lewis Publishers, ISBN: 0-87371-474-1.
- Lee, Y., Gerrity, D., Lee, M., Bogeat, A. E., Salhi, E., Gamage, S., Trenholm, R. A., Wert, E. C., Snyder, S. A. und von Gunten, U. (2013). "Prediction of Micropollutant Elimination during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: Use of Kinetic and Water Specific Information." *Environmental Science & Technology* **47**(11): 5872-5881.
- Lee, Y., Kovalova, L., McArdell, C. S. und von Gunten, U. (2014). "Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent." *Water Research* **64**: 134-148.
- Lindtner, S. (2013). Öffentlicher Bericht - Benchmarking für Kläranlagen - Geschäftsjahr 2013.
- Margot, J., Magnet, A., Thonney, D., Chèvre, N., de Alencastro, R. und Rossi, L. (2011). *Traitement des micropolluants dans les eaux usées - Rapport final sur les essais pilotes à la step de Vidy (Lausanne)*. Ed. Ville de Lausanne.
- Meckes, J. (2014). Untersuchungen zum Spurenstoffbindungsverhalten von Pulveraktivkohle unter anaeroben Bedingungen. Tagungsband - KomS-Technologieforum Spurenstoffe, Klärwerk Steinhäule, Neu-Ulm, 17. Juli 2014.
- Merten, M. (2011). Konzeptstudie - Spurenstoffelimination mittels Aktivkornkohle im Ablauf des Klärwerds Gütersloh-Putzhagen. ATEMIS GmbH, Ingenieurgesellschaft für Abwassertechnik, Energie-Management und innovative Systementwicklung.
- Metcalf & Eddy (2002). *Wastewater Engineering - Treatment and reuse*, Mac Graw Hill.
- Nahrstedt, A., Gimbel, R., Alt, K., Fritzsche, J., Sürder, T., Burbaum, H. und Klak, A. (2011). CSB- und Spurenstoffadsorption am Aktivkohlefestbett. Abschlussbericht.
- Normenausschuss Materialprüfung (2008). "DIN 32645: Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung."
- Normenausschuss Materialprüfung (2013). "DIN 32633: Chemische Analytik - Verfahren der Standardaddition - Verfahren, Auswertung, mit CD-ROM."
- Normenausschuss Wasserwesen (2009). "DIN EN 12915-1: Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Granulierte Aktivkohle - Teil 1: Frische granulierte Aktivkohle; Deutsche Fassung EN 12915-1:2009."
- Nöthe, T. (2009). Zur Ozonung von Spurenstoffen in mechanisch-biologisch gereinigten Abwässern. an der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen der Technischen Universität Dortmund, Technische Universität Dortmund.
- Nöthe, T., Fahlenkamp, H. und Sonntag, C. v. (2009). "Ozonation of Wastewater: Rate of Ozone Consumption and Hydroxyl Radical Yield." *Environmental Science & Technology* **43**(15): 5990-5995.
- ÖNORM M 5878. Anforderungen an Ozonungsanlagen zur Wasseraufbereitung, Ausgabe: 2002-03-01.
- Pinnekamp, J., Bornemann, C., Hachenberg, M., Yüce, S., Herr, J., Jagemann, P., Lyko, S., Benstöm, F. und Montag, D. (2012). Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben Projekt Nr. 5: Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen, insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch den Einsatz von Aktivkohle.
- Poseidon (2004). Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse. Contract No. EVK1-CT-2000-00047.
- Sacher, F. (2015). Probenahme für die organische Spurenstoffanalytik, DVGW-Technologiezentrum Wasser.
- Schaar, H. und Kreuzinger, N. (2012). "Trends in der weitergehenden Abwasserreinigung - Technologische Ansätze zur Entfernung organischer Spurenstoffe." *Wiener Mitteilungen* **226**: 149-172.
- Schaar, H., Kreuzinger, N., Ferk, F., Misik, M., Sommer, R., Schürhagl, R., Grillitsch, B., Altmann, D., Möstl, E. und Bartel, C. (2011). "KomOzon - Technische Umsetzung und Implementierung einer Ozonungsstufe für nach dem Stand der Technik gereinigtes kommunales Abwasser - Heranführung an den Stand der Technik, Endbericht."
- Schwentner, G. und Schröder, M. (2010). Ergänzung der Flockungsfiltration durch Vorschaltung einer Aktivkohleanlage am Beispiel der Kläranlage Böblingen-Sindelfingen. 43. Essener Tagung. P. D.-I. J. Pinnekamp. Essen, Gewässerschutz Wasser Abwasser. **220**: 35/1-35/8.

- Sontheimer, H., Frick, B. R., Fettig, J., Hörner, G., Hubele, C. und Zimmer, G. (1985). Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. Karlsruhe, DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut er Universität Karlsruhe.
- Stedmon, C. A., Markager, S. und Bro, R. (2003). "Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy." *Marine Chemistry* **82**(3–4): 239-254.
- Türk, J., Dazio, M., Dinkel, F., Ebben, T., Hassani, V., Herbst, H., Hochstrat, R., Matheja, A., Montag, D., Remmler, F., Schaefer, S., Schramm, E., Vogt, M., Werbeck, N., Wermter, P. und Wintgens, T. (2013). "Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Volkswirtschaftlicher Nutzen der Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen zur Elimination von organischen Spurenstoffen, Arzneimitteln, Industriechemikalien, bakteriologisch relevanten Keimen und Viren (TP 9)“." gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), AZ IV-7-042 600 00II **Vergabenummer 08/0581**: 432.
- von Sonntag, C. und von Gunten, U. (2012). *Chemistry of ozone in water and wastewater treatment - from basic principles to applications*. London, New York, IWA Publishing.
- Werderitsch, M. (1998). Entfernung organischer Verunreinigungen mittels oxidativer and adsorptiver Verfahren aus Grundwasser. PhD Thesis an der I für Wasserversorgung, Gewässergüte u Fischereiwirtschaft, Abt. f. Siedlungswasserbau, Industrierwasserwirtschaft und Gewässerschutz, BOKU.
- Wichmann, K. (1979). Untersuchungen zur weitergehenden Abwasserreinigung durch Aktivkohle-Adsorption, ISAH, TU Hannover.
- ZH 1/474. Richtlinie für die Verwendung von Ozon zur Wasseraufbereitung, Aktualisierte Neudruckfassung Oktober 2005.
- Zwickenpflug, B., Böhler, M., Sterkele, B., Joss, A., Siegrist, H., Traber, J., Gujer, W., Behl, M., Dorusch, F., Hollender, J., Ternes, T. und Fink, G. (2010). Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Eawag.

Internetquellen:

- <https://www.ebswien.at/hauptklaeranlage/hauptklaeranlage/zahlen>; Zugriff: 28.10.2015
- <https://www.ebswien.at/hauptklaeranlage/hauptklaeranlage/die-natur-als-vorbild>; Zugriff: 28.10.2015
- <https://www.ebswien.at/hauptklaeranlage/hauptklaeranlage/reinigungswerte>; Zugriff: 28.10.2015



**MINISTERIUM
FÜR EIN
LEBENSWERTES
ÖSTERREICH**

bmlfuw.gv.at

FÜR EIN LEBENSWERTES ÖSTERREICH.

UNSER ZIEL ist ein lebenswertes Österreich in einem starken Europa: mit reiner Luft, sauberem Wasser, einer vielfältigen Natur sowie sicheren, qualitativ hochwertigen und leistbaren Lebensmitteln.

Dafür schaffen wir die bestmöglichen Voraussetzungen.

WIR ARBEITEN für sichere Lebensgrundlagen, eine nachhaltige Lebensart und verlässlichen Lebensschutz.



**MINISTERIUM
FÜR EIN
LEBENSWERTES
ÖSTERREICH**