



lebensministerium.at

# KomOzon

*Technische Umsetzung und Implementierung einer Ozonungsstufe  
für nach dem Stand der Technik gereinigtes kommunales Abwasser  
Heranführung an den Stand der Technik*

## Endbericht - KURZFASSUNG



## **I M P R E S S U M**

### **Medieninhaber und Herausgeber:**

Lebensministerium  
Stubenring, A-1012 Wien

### **Projektleitung:**

Dr. Norbert Kreuzinger  
Technische Universität Wien  
Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft

Karlsplatz 13/226  
1040 Wien

Tel: + 43 (0)1 58801-22622  
norbkreu@iwag.tuwien.ac.at

### **Autoren:**

#### **Technische Universität Wien**

Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft  
Heidi Schaar, Norbert Kreuzinger

#### **Medizinische Universität Wien**

Institut für Krebsforschung, Innere Medizin I  
Siegfried Knasmüller, Franziska Ferk, Miroslav Mišík  
(Mutagenität – Kap. 3.3.2.)

Institut für Hygiene und Angewandte Immunologie, Abteilung für Wasserhygiene  
Regina Sommer, Roland Schürhagl  
(Einfluss der Ozonierung auf den Keimgehalt – Kap. 3.2.1)

#### **Veterinärmedizinische Universität Wien**

Department für Biomedizinische Wissenschaften, Aquatische Ökotoxikologie  
Britta Grillitsch, Dominik Altmann  
(Ökotoxizität und Endokrinologie – Kap. 3.3.1.)

Department für Biomedizinische Wissenschaften, Medizinische Biochemie  
Erich Möstl  
(Ökotoxizität und Endokrinologie – Kap. 3.3.1)

Department für Pathobiologie, Institut für Anatomie, Histologie und Embryologie  
Cordula Bartel  
(Ökotoxizität und Endokrinologie – Kap. 3.3.1)

### **Layout:**

Heidi Schaar

**Projektnummer A601819**



lebensministerium.at





lebensministerium.at

# KomOzon

*Technische Umsetzung und Implementierung einer Ozonungsstufe für  
nach dem Stand der Technik gereinigtes kommunales Abwasser  
Heranführung an den Stand der Technik*

**Endbericht - KURZFASSUNG**

*Wien, Juni 2011*

## Projektpartner

Da neben der technischen Umsetzung auch gewährleistet sein muss, dass die im gegenständlichen Projekt untersuchte Technologie der Ozonierung auch tatsächlich wirksam ist, wird speziell für den Wirkungsnachweis auf die Expertise von Projektpartnern zurückgegriffen. Diese bearbeiten die Wirksamkeit einer Ozonierung für die Entfernung von Keimen (Bakterien und Viren), Hormonen, Medikamenten, Haushalts-, Industriechemikalien und Körperpflegemitteln und die Entfernung eines möglichen hormonellen Effekts. Zudem muss gewährleistet sein, dass die Technologie selbst unproblematisch für die Umwelt ist, d. h. keine unerwünschten Nebenwirkungen auftreten. Auch dies wird im Rahmen dieses Forschungsprojektes durch entsprechende Untersuchungen abgesichert.

Die Hauptkläranlage Wien dient durch die optimalen Voraussetzungen (Reinigung nach dem Stand der Technik und räumliche Nähe) als Standort für die Pilotanlage und bringt in Form von Personalressourcen und Gerätschaften zahlreiche Eigenleistungen in das Projekt mit ein.

Die Projektpartner des Instituts für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft der TU Wien (IWAG) für das gegenständliche Projekt sind:



### Medizinische Universität Wien

Regina Sommer  
Institut für Hygiene und Angewandte Immunologie  
Abteilung für Wasserhygiene  
Kinderspitalgasse 15  
1090 Wien

Siegfried Knasmüller  
Institut für Krebsforschung  
Borschkegasse 8a  
1090 Wien



### Umweltbundesamt GmbH

Sigrid Scharf  
Abteilung Organische Analytik  
Spittelauer Lände 5  
1090 Wien



### Veterinärmedizinische Universität Wien

Britta Grillitsch  
Department für Biomedizinische Wissenschaften  
Aquatische Ökotoxikologie  
Veterinärplatz 1  
1210 Wien



### ebswien hauptkläranlage Ges. m.b.H.

Miklos Papp  
Hauptkläranlage Wien  
11. Haidequerstraße 7  
1110 Wien

## 1 Einleitung

Der gesellschaftliche und gesetzliche Auftrag an die Abwasserreinigung besteht in der Entfernung von durch den Menschen verursachten Verunreinigungen im gebrauchten Wasser vor der Rückgabe desselben an die Natur, sodass es zu keiner wesentlichen Beeinträchtigung der Gewässer kommt und diese somit einen guten Zustand aufweisen. Wesen der Beeinträchtigung sowie die Definition des guten Zustandes sind mit dem Kenntnisstand in der Gewässerökologie gekoppelt und entwickeln sich permanent weiter, was auch in den daraus resultierenden gesetzlichen Anforderungen sichtbar wird. Waren die Anforderungen anfangs die Entfernung von sauerstoffzehrenden Verbindungen (BSB) zur Reduktion der Saprobie in den empfangenden Gewässern und danach die Entfernung von Nährstoffen (Stickstoff, Phosphor) zur Reduktion der Trophie in Gewässern, so gelangen gegenwärtig organische Reststoffe in den Fokus der gewässerökologischen Betrachtungen und somit auch der Abwasserreinigung. Zusätzlich zu den gewässerökologischen Aspekten finden auch humantoxikologische Betrachtungen vermehrt ihren Niederschlag bei der Betrachtung dieser Substanzen. Die Ursache dafür liegt einerseits im vermehrten Wissensstand um die Bedeutung dieser Substanzen aber auch darin, dass infolge der Siedlungsstrukturen und Bevölkerungsentwicklung das Schließen des „Urban Water Cycles“, des Kreislaufs der menschlichen Wassernutzung, kleinräumiger und zeitlich verkürzt erfolgt, indem das abgeleitete gereinigte Abwasser von Unterliegern wieder für eine Trinkwasserversorgung herangezogen wird. Trotz eines „Multi-Barrier Approaches“, dem Einsatz von mehreren technischen und natürlichen Barrieren zwischen Abwasser und Trinkwasser können dadurch in der Abwasserreinigung nicht entfernte Substanzen in den Trinkwasserkreislauf eingeschleust werden.

Bei den Substanzen, die hier thematisiert werden, stehen nicht, wie in vergangener Zeit, deren Sauerstoffverbrauch für einen biologischen Abbau im Gewässer im Mittelpunkt der Problembetrachtung, sondern deren Wirkung auf Gewässerorganismen und den Menschen. Sie kommen im Abwasser und im Gewässer in sehr geringen Konzentrationen im Bereich von  $\mu\text{g L}^{-1}$  oder  $\text{ng L}^{-1}$  vor und können in diesem Konzentrationsbereich dennoch unerwünschte Wirkungen aufweisen. Als Beispiel seien hier die Sexualhormone genannt, die im Gewässer im unteren  $\text{ng L}^{-1}$  Bereich dazu führen können, dass männliche Fische Vitellogenin, die für weibliche Fische typische Vorläufersubstanz des Eidotterproteins, ausbilden. Die menschlichen weiblichen Sexualhormone, aber auch die synthetischen Hormone, die zur Empfängnisverhütung eingesetzt werden, vermögen diese Eidotterproteinbildung einzuleiten. Aber auch Industriechemikalien, wie etwa Bisphenol-A oder Nonylphenole, weisen eine endokrine Wirkung auf. Die Thematik bzw. Problematik dieser in geringen Konzentrationen wirksamen und deshalb als Mikroverunreinigungen oder anthropogene Spurenstoffe bezeichneten Substanzen konnte natürlich erst erkannt werden, als die großen Probleme der 1980er und 90er (Saprobie und Trophie) auf Grund der erfolgreichen Abwasserreinigung soweit beseitigt waren, dass die nunmehr thematisierten Effekte nicht mehr überdeckt wurden. Zudem wurden durch die Verbesserung der chemischen Analytik und der damit einhergehenden Herabsetzung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nun auch Verbindungen nachweisbar, die zuvor in den auftretenden Konzentrationen nicht erfasst werden konnten.

Neben den hormonell wirksamen Substanzen umfassen Mikroverunreinigungen auch pharmazeutisch wirksame Substanzen, Industriechemikalien sowie chemische Verbindungen, die in einer breiten Palette

von Haushaltschemikalien – von Hygieneprodukten und Körperpflegemitteln (Zahnpasta, Duschgel, Haarwaschmittel, etc.) bis zu Haushaltsreinigern (Imprägnierungsmittel, Flammschutzmittel, etc.) - enthalten sind.

Diese Entwicklung und Erkenntnis über die Bedeutung der Mikroverunreinigungen wurde bereits gesetzlich in der EU-Wasserrahmenrichtlinie und deren nationaler Umsetzung im Wasserrechtsgesetz berücksichtigt, wo für ausgewählte organische Spurenstoffe Umweltqualitätsziele in den Gewässern festgelegt wurden.

### 1.1 Verhalten von Mikroverunreinigungen bei der Abwasserreinigung

Einen wesentlichen – jedoch nicht den einzigen – Eintragspfad für anthropogene Spurenstoffe in die Gewässer stellt das (gereinigte) Abwasser dar. Trotz guter biologischer Reinigung sind zahlreiche dieser Verbindungen auch in nach dem Stand der Technik bemessenen und betriebenen Kläranlagen nicht oder nicht vollständig entfernbar, obwohl speziell die Sexualhormone auf diesen Kläranlagen in der Regel sehr gut entfernt werden.

Vereinfacht dargestellt, gibt es die folgenden möglichen Entfernungspfade für diese Stoffe auf Kläranlagen:

- Strippung  
Flüchtige Verbindungen können über die Belüftung aus der flüssigen Abwasserphase entfernt werden. Dieser Weg ist eher ein theoretischer und spielt in der Praxis bei den vorherrschenden Temperaturen, Drücken und pH-Werten sowie eingetragenen Luftmengen kaum eine Rolle.
- Biologischer Abbau  
Hier unterscheidet man zwischen einem gerichteten Abbau, bei dem über die Bereitstellung eines geeigneten Enzymsatzes eine Substanz für die Energiegewinnung oder für den Zellaufbau gezielt abgebaut wird und einem Co-Metabolismus. Beim Co-Metabolismus wird die Substanz gleichzeitig mit einer anderen Substanz, für die das Enzymsystem vorhanden ist, abgebaut. Fehlt dieses Hauptsubstrat, ist die Substanz jedoch nicht verwertbar.
- Adsorption an die Schlammmatrix  
Zahlreiche Verbindungen können sich aufgrund Ihrer Oberflächeneigenschaften an die Schlammflocken des Primär- und Belebtschlammes anlagern. Selbst wenn sie nicht biologisch abbaubar sind, können diese Substanzen über die Anlagerung an den Schlamm und anschließende Entsorgung des Schlammes aus dem System entfernt werden.

Die Hauptursachen dafür, dass zahlreiche Mikroverunreinigungen auf Kläranlagen nicht oder nur unzureichend entfernt werden, sind, dass sie:

- biologisch nicht abbaubar sind
  - aufgrund ihrer chemischen Struktur
  - zu geringe Substratkonzentration für einen zielgerichteten Abbau
  - kein Co-Substrat für den Abbau (Co-Metabolismus) vorhanden

- nicht adsorbieren
  - Substanzen sind gut wasserlöslich
  - aufgrund ihrer Oberflächenladung

Meistens ist es eine Kombination der genannten Gründe und Ursachen.

## 1.2 Möglichkeiten der weitergehenden Reinigung von Kläranlagenablauf

Mit dem Aufkommen der Spurenstoffproblematik wurden neue bzw. für andere Anwendungen etablierte Verfahren und Verfahrenskombinationen hinsichtlich ihres Potentials für die Reduktion organischer Spurenstoffe untersucht. Verfahren, die sich als effizient erwiesen und derzeit in der Praxis untersucht werden, sind Adsorptionsverfahren mittels Aktivkohle (granulär oder in Pulverform), Oxidationsverfahren (Ozonung, AOP - Advanced Oxidation Processes) und Kombinationsverfahren.

In Deutschland laufen derzeit mehrere Forschungsprojekte zum großtechnischen Einsatz weitergehender Reinigungsverfahren. So wurden z. B. drei Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen mit einer Ozonung (in einem Falle in Kombination mit Aktivkohledosierung) ausgestattet, während in Baden-Württemberg auf Aktivkohle gesetzt wird.

In der Schweiz wurde ein Vorschlag zur Änderung der Gewässerschutzverordnung eingebracht, wobei in Abhängigkeit der Kläranlagengröße, der Verdünnung im empfangenden Gewässer und der weiteren Nutzung des Oberflächengewässers als Trinkwasserressource für die derzeit vorgeschlagenen Indikatorsubstanzen Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol (Arzneimittelwirkstoffe), Benzotriazol (Korrosionsschutzmittel) und Mecoprop (Herbizid) eine durchschnittliche Reinigungsleistung von 80% (gegenüber dem Rohabwasser) vorgeschrieben wird. Als Entfernungstechnologien werden Ozonung oder Aktivkohlebehandlung angegeben.

Die Untersuchungen des vorliegenden Forschungsprojektes KomOzon beschränkten sich auf die Anwendung von Ozon für die weitergehende Behandlung von Kläranlagenablauf.

### 1.2.1 Oxidationsverfahren zum weitergehenden Abbau biologisch gereinigter Abwässer

Die zahlreichen in der Praxis anzutreffenden verfahrenstechnischen Varianten der Abwasserreinigung stellen im Wesentlichen (mehr oder weniger erfolgreiche bzw. sinnvolle) Varianten zur Optimierung von Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorentfernung unter Berücksichtigung ökonomischer Aspekte, wie Flächenbedarf, Betriebsmittel oder Ressourceneinsatz dar. All diese Varianten sind jedoch nicht dezidiert für die Entfernung von Mikroverunreinigungen ausgelegt, auch wenn diese in einem gewissen und variablen Umfang entfernt werden. Ein erster Schritt zur technischen Berücksichtigung der Entfernung dieser Substanzen ist es, das Potential bzw. das Vermögen und die Grenzen bestehender Technologien systematisch zu untersuchen. Basierend auf diesen Erkenntnissen und der Feststellung von Schwachpunkten der etablierten Techniken werden in weiterer Folge neue Technologien getestet, die spezifisch für den gezielten Abbau der anthropogenen Spurenstoffe konzipiert sind.

Eine Technologie, die sich in zahlreichen Labor- und einigen Pilotversuchen international als vielversprechend herausgestellt hat, ist die chemische Oxidation des biologisch nach dem Stand der Technik gereinigten Abwassers durch den Einsatz von Ozon als nachgeschaltete Reinigungsstufe sowohl

im kommunalen als auch industriellen Bereich. Der wesentliche Grund dafür, dass die Ozonung als Nachreinigungsstufe eingesetzt wird, ist, dass nur die biologisch bzw. adsorptiv nicht entfernten Verbindungen das Ziel der chemischen Oxidation darstellen. Die biologisch abbaubaren Stoffe sind bereits entfernt (biologisch oxidiert) und verbrauchen deshalb kein unter Einsatz von Betriebsmitteln (Sauerstoff) und Energie vor Ort hergestelltes chemisches Oxidationsmittel (Ozon).

## 2 Pilotanlage zur Ozonierung von nach dem Stand der Technik gereinigtem Kläranlagenablauf

### 2.1 Versuchsaufbau

Die Pilotanlage wurde am Standort einer nach dem Stand der Technik betriebenen zweistufigen Kläranlage in Österreich mit hauptsächlich kommunal geprägtem Zulauf (mittlerer CSB im Zulauf =  $670 \text{ mg L}^{-1}$ ) betrieben. In Tabelle 1 und Tabelle 2 sind einige wichtige Kenndaten der Kläranlage aufgelistet.

Tabelle 1 Kennzahlen der untersuchten Kläranlage im Jahr 2009 (\* in der zweiten Stufe)

$t_{\text{TS } 10^\circ\text{C}}$ [d]	HRT [h]	$B_{\text{TS}}$ [ $\text{g CSB g}^{-1} \text{ TSS d}^{-1}$ ]
19,5*	19,5/14,5*	0,18*

Tabelle 2 Typische Ablaufkonzentrationen der untersuchten Kläranlage (Daten 2009)

CSB [ $\text{mg L}^{-1}$ ]	TOC [ $\text{mg L}^{-1}$ ]	BSB <sub>5</sub> [ $\text{mg L}^{-1}$ ]	TN [ $\text{mg L}^{-1}$ ]	NH <sub>4</sub> -N [ $\text{mg L}^{-1}$ ]	NO <sub>3</sub> -N [ $\text{mg L}^{-1}$ ]	TP [ $\text{mg L}^{-1}$ ]
32	9	5	9	1,1	6,9	0,9

Die Pilotanlage setzt sich aus der Ozonanlage, der Sauerstoffanlage, einem Kühlaggregat, einem Restozonvernichter, der Reaktoreinheit und fix installierten Messeinrichtungen zusammen. Der Versuchsaufbau (exkl. Sauerstoffanlage) ist in Abbildung 1 dargestellt.

Der Ozongenerator der Fa. ITT (SOM 7/EOZ 0127) hat eine maximale Ozonleistung von  $1 \text{ kg h}^{-1}$  und wird mit Reinsauerstoff betrieben. Die Sauerstoffanlage besteht aus einem vakuumisolierten Speicherbehälter mit einem Füllvolumen von ca.  $2.670 \text{ m}^3 \text{ O}_2$  gasförmig und einem Luftverdampfer.

Die Reaktoreinheit umfasst zwei zylindrische Versuchsbehälter aus Polyurethan ( $d = h = 2 \text{ m}$ ) mit einem Füllvolumen von jeweils  $5 \text{ m}^3$ . Die Versuchsbehälter werden in Serie betrieben, wobei das Ozon nur in den ersten Reaktor (Ozoneintragsbehälter) eingetragen wird. Der Ozoneintrag erfolgt über zwei getrennt regelbare Plattenbelüfter aus Polyurethan bzw. Silikon. Die unterschiedlichen Materialien für die Belüfterplatten wurden gewählt, um die Beständigkeit von üblicherweise in der Abwasserreinigung eingesetzten Materialien zu testen. Der Ozoneintragsbehälter wird nach dem Gegenstromprinzip betrieben. Der zweite Behälter fungiert als Reaktions- / Abklingbehälter mit unten liegendem Zulauf und oben liegendem Ablauf.



### 3 Ergebnisse der Pilotversuche

In Phase 2 des Forschungsprojektes wurden folgende Auswirkungen einer Ozonierung von Kläranlagenablauf untersucht:

- Abbaupotential einer Ozonierung für anthropogene Spurenstoffe
- Toxikologische und ökotoxikologische Effekte durch die Bildung von Nebenprodukten
- Auswirkungen auf die Endokrinologie
- Auswirkungen auf den BSB
- Auswirkung auf den Keimgehalt und die Desinfektionswirkung von Ozon
- Entfärbung des Kläranlagenablaufs

In den folgenden Kapiteln werden die Methodik und die Ergebnisse kurz dargestellt.

#### 3.1 Anthropogene Spurenstoffe

In diesem Kapitel wird die Wirkung einer Ozonierung auf die Entfernung der untersuchten Mikroverunreinigungen bei spezifischen Ozonzehrungen zwischen 0,65 und 1,08 g O<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> DOC dargestellt.

Die unfiltrierten Stichproben wurden am Umweltbundesamt in Wien analysiert. In Tabelle 3 sind die analysierten Mikroverunreinigungen samt CAS-Nummer und analytischen Bestimmungs- bzw. Nachweisgrenzen aufgelistet.

In Abbildung 2 ist die Entfernung der analysierten Substanzen aus der flüssigen Phase, bezogen auf den Zulauf der Pilotanlage, für drei untersuchte spezifische Ozonzehrungen dargestellt. Viele der untersuchten Stoffe konnten im Ablauf der Pilotanlage nicht mehr quantifiziert bzw. nachgewiesen werden. Um trotzdem eine Entfernung berechnen zu können, wurde die jeweils unterschrittene Bestimmungs- bzw. Nachweisgrenze als Messwert eingesetzt. Dies stellt zwar ein *Worst-Case-Szenario* dar, ermöglicht aber die Berechnung einer Mindestentfernung, die in der Abbildung mit „>“ gekennzeichnet ist.

Tabelle 3 Analyisierte Substanzen samt Stoffgruppe, Kategorie, Abkürzung, CAS-Nummer, Bestimmungs- (BG) und Nachweisgrenzen (NG)

Stoffgruppe	Kategorie/Indikation	Substanzen	Abk	CAS	Einheit	BG	NG	
Arzneimittelwirkstoffe	Analgetika	Diclofenac	DCF	15307-86-5	ng/L	20	10	
		Ibuprofen	IBP	15687-27-1	ng/L	20	10	
	Antibiotika	Erythromycin	ERY	114-07-8	ng/L	20	10	
		Roxithromycin	ROX	80214-83-1	ng/L	20	10	
		Sulfamethoxazol	SMZ	723-46-6	ng/L	20	10	
		Trimethoprim	TMP	738-70-5	ng/L	20	10	
	Antiepileptika	Carbamazepin	CBZ	298-46-4	ng/L	2	1	
	Lipidsenker	Bezafibrat	BZF	41859-67-0	ng/L	20	10	
	Neuroleptika/Tranquilizer	Diazepam	DZP	439-14-5	ng/L	2	1	
	Röntgenkontrastmittel	Iopromid	IPM	73334-07-3	ng/L	20	10	
Hormone	Natürliches Östrogen	Estradiol	E2	50-28-2	ng/L	2,8/2,4 <sup>c</sup>	1,5/1,2 <sup>c</sup>	
		Estril	E3	50-27-1	ng/L	7,3/6,1 <sup>c</sup>	3,7/3,1 <sup>c</sup>	
		Estron	E1	53-16-7	ng/L	1,5/1,1 <sup>c</sup>	0,8/0,56 <sup>c</sup>	
	Hormonpräparat	Ethinylestradiol	EE2	57-63-6	ng/L	4,3/3,1 <sup>c</sup>	2,1/1,5 <sup>c</sup>	
Industriechemikalien	Xenohormone (Östrogen)	Bisphenol A	BPA	80-05-7	ng/L	20/15 <sup>a</sup>	10/7,5 <sup>a</sup>	
		4-Nonylphenol techn.	NP	25154-52-3	ng/L	20/30 <sup>b</sup>	10/15 <sup>b</sup>	
		Nonylphenoldiethoxylat	NP2EO	20427-84-3	ng/L	40	20	
		Nonylphenolmonoethoxylat	NP1EO	104-35-8	ng/L	60	30	
		Octylphenol	OP	1806-26-4	ng/L	20/30 <sup>a</sup>	10/15 <sup>a</sup>	
	Xenohormone (Androgen)	Tetrabutylzinn	-	1461-25-2	ng/L	0,2/8 <sup>b</sup>	0,1/4 <sup>b</sup>	
		Tributylzinn-Kation	TBT	56573-85-4	ng/L	0,2/8 <sup>b</sup>	0,1/4 <sup>b</sup>	
		Triphenylzinn-Kation	TPT	668-34-8	ng/L	0,2/8 <sup>b</sup>	0,1/4 <sup>b</sup>	
	Zinnorganika	Dibutylzinn-Kation	DBT	1002-53-5	ng/L	0,2/8 <sup>b</sup>	0,1/4 <sup>b</sup>	
		Diphenylzinn-Kation	DPT	1135-99-5	ng/L	0,2/8 <sup>b</sup>	0,1/4 <sup>b</sup>	
	Komplexbildner	Diethylenetriaminpentaacetat	DTPA	14047-41-7	µg/L	5	2,5	
		Ethylendiamintetraacetat	EDTA	60-00-4	µg/L	1	0,5	
		Nitriloessigsäure	NTA	139-13-9	µg/L	1	0,5	
1,3-Propyldiamintetraacetat		1,3 PDTA	1939-36-2	µg/L	1	0,5		
Körperpflegemittel/ Haushaltschemikalien	polyzyklische Moschusverbindungen	Galaxolid	HHCB	1222-05-5	ng/L	40	20	
Pflanzenschutzmittel	Herbizid	Tonalid	AHTN	1506-02-1	ng/L	40	20	
Quaternäre Ammoniumverbindungen	Industriechemikalien (kationische Tenside)	Dodecyltrimethylammoniumchlorid	ATAC-C12	112-00-5	ng/L	12	5,8	
		Tetradecyltrimethylammoniumchlorid	ATAC-C14	4574-04-3	ng/L	11	5,7	
		Hexadecyltrimethylammoniumchlorid	ATAC-C16	112-02-7	ng/L	11	5,6	
		Benzyl-dodecyl-dimethylammoniumchlorid	BAC-C12	139-07-1	ng/L	17 <sup>a</sup> /11 <sup>b</sup>	8,4 <sup>a</sup> /6 <sup>b</sup>	
		Benzyl-tetradecyl-dimethylammoniumchlorid	BAC-C14	139-08-2	ng/L	11	5,5	
		Benzyl-hexadecyl-dimethylammoniumchlorid	BAC-C16	122-18-9	ng/L	22	11	
		Benzyl-stearyl-dimethylammoniumchlorid	BAC-C18	122-19-0	ng/L	11	5,5	
		Didecyl-dimethylammoniumchlorid	DDAC-C10	7173-51-5	ng/L	78 <sup>a</sup> /11 <sup>b</sup>	39 <sup>a</sup> /6 <sup>b</sup>	
		Didodecyl-dimethylammoniumchlorid	DDAC-C12	3401-74-9	ng/L	11	5,5	
		Ditradecyl-dimethylammoniumchlorid	DDAC-C14	10108-91-5	ng/L	11	5,4	
		Dihexadecyl-dimethylammoniumchlorid	DDAC-C16	1812-53-9	ng/L	11	5,4	
		Diocadecyl-dimethylammoniumchlorid	DDAC-C18	107-64-2	ng/L	21	11	
		Trisphosphate	Industriechemikalien (Flammschutzmittel)	Tris(2-butoxyethyl)-phosphat	TBoEP	78-51-3	ng/L	7,8
Tris(dichlorpropyl)-phosphat	TDCPP			13674-87-8	ng/L	19	9,3	
Tris(2-chlorethyl)-phosphat	TCEP			115-96-8	ng/L	130	63	
Tris(2-chlorisopropyl)-phosphat	TCPP			13674-84-5	ng/L	5,5	2,8	
Trikresylphosphat	TKP			1330-78-5	ng/L	7,7	3,8	
Triethylphosphat	TEP			78-40-4	ng/L	7,1	3,5	
Tri-n-butylphosphat	TBP			126-73-8	126-73-8	ng/L	84	42
Triphenylphosphat	TPP			115-86-6	ng/L	16	8	
Naphthalinsulfonsäuren	Industriechemikalien (aromatische Sulfonate)	Tris(2-ethylhexyl)phosphat	TEHP	78-42-2	ng/L	29	7,9	
		1,3,6-Naphthalintrisulfonat	1,3,6 NTS	-	µg/L	0,6	0,3	
		1,5-Naphthalindisulfonat	1,5 NDS	1655-29-4	µg/L	0,12	0,06	
		1,6-Naphthalindisulfonat	1,6 NDS	1655-43-2	µg/L	0,08	0,04	
		1-Naphthalinsulfonat	1 NS	85-47-2	µg/L	0,18	0,09	
		2,6-Naphthalindisulfonat	2,6 NDS	1655-45-4	µg/L	0,06	0,03	
		2-Naphthalinsulfonat	2 NS	120-18-3	µg/L	0,08	0,04	
Benzotriazole	Industriechemikalien (Korrosionsschutzmittel)	1H-Benzotriazol	1H-BT	95-14-7	ng/L	15	4,1	
		4-Tolyltriazol	4-TT	29878-31-7	ng/L	8,3	2,3	
		5-Tolyltriazol	5-TT	136-85-6	ng/L	13	3,5	

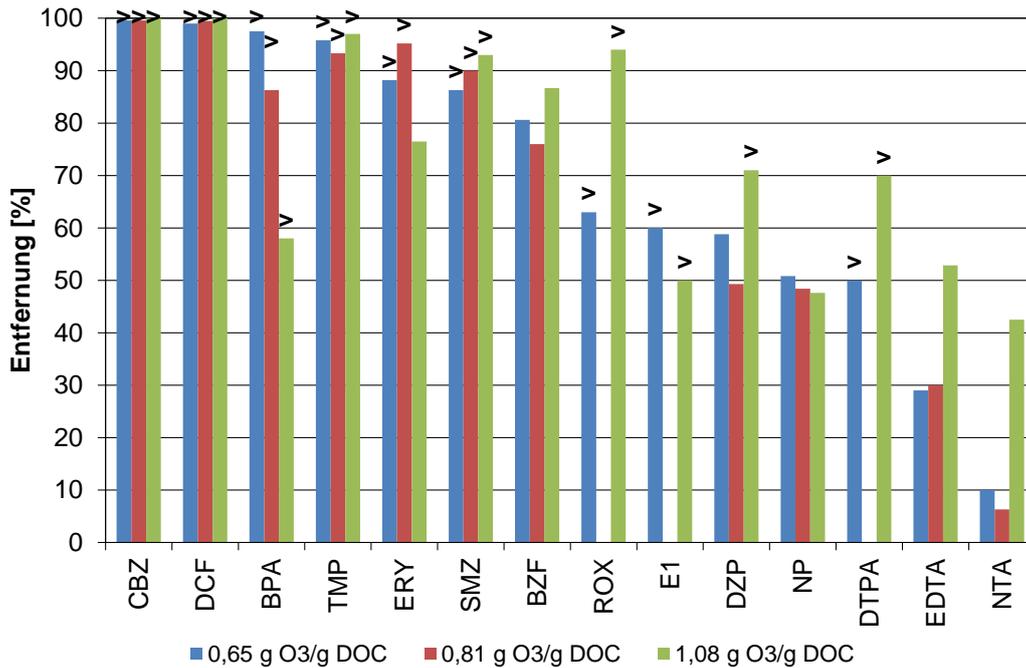


Abbildung 2 Entfernung ausgewählter anthropogener Spurenstoffe bei unterschiedlichem  $z_{spez}$ . Bei den mit ">" gekennzeichneten Parametern wurde aufgrund einer Unterschreitung der BG bzw. NG der jeweils unterschrittene Wert als Messwert eingesetzt um eine Mindestentfernung berechnen zu können.

CBZ, DCF und die Antibiotika SMX, TMP, ERY und ROX waren im Ablauf der Versuchsanlage nicht mehr nachweisbar. Für diese Arzneimittelwirkstoffe wurde die Nachweisgrenze als Messwert angesetzt und somit ein Mindestentfernungsgrad von über 90 % (CBZ und DCF) bzw. 80 bis >90 % für die untersuchten Antibiotika berechnet. Die genannten Arzneimittelwirkstoffe weisen eine hohe Affinität zu Ozon auf. Im Gegensatz dazu gibt es Substanzen, wie z.B. DZP und BZF, die aufgrund niedrigerer Reaktionskonstanten mit Ozon einer geringeren Entfernung unterliegen. Ibuprofen konnte weder im Zulauf noch im Ablauf der Pilotanlage nachgewiesen werden. Auch die EE2-Konzentrationen lagen im Zulauf zur Pilotanlage (Ablauf der Kläranlage) i.d.R. unter der Nachweisgrenze. Nur bei einer Messkampagne konnte eine Mindestentfernung von 72 % berechnet werden. Die berechneten Mindestentfernungen für E1 ergaben nur 50 bzw. 60 %, da die Konzentrationen schon im Zulauf der Pilotanlage nahe der BG lagen. Dies verdeutlicht die gute Reinigungsleistung für natürliche und synthetische Hormone in Kläranlagen, die nach dem Stand der Technik betrieben werden. Weitere hormonell aktive Substanzen, wie z. B. BPA wurden bis unter die Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze entfernt, weshalb es sich auch hier um Mindestentfernungen handelt. Der Entfernungsgrad von Nonylphenol lag bei allen drei Kampagnen bei ca. 50 %.

Die Entfernung der Komplexbildner EDTA und NTA lag bei 0,7 und 0,8 g O<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> DOC bei ca. 30 und <10%, erst bei 1,1 g O<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> DOC wurde eine Entfernung von >50 % bzw. >40 % erreicht. Die Konzentration an DTPA wurde jeweils unter die NG verringert, während 1.3 PDTA in keiner der Proben nachweisbar war.

Basierend auf dem Substanzverhalten wurden die analysierten Mikroverunreinigungen zu 6 Klassen zusammengefasst (Tabelle 4).

**Tabelle 4** Zusammenfassung von anthropogenen Spurenstoffen zu 6 Klassen entsprechend ihres Abbauverhaltens bei der konventionellen Abwasserreinigung sowie Ozonung.

	<b>Charakterisierung</b>	<b>Vertreter</b>
Klasse I	>90% Entfernung unter Hochlastbedingungen	DBT, TBT, NTA
Klasse II	Gleiche Entfernung ( $\pm 10\%$ ) aber < 90% unter Hoch- und Schwachlastbedingungen	ATHN, HHCB, TMP, SMX
Klasse III	Bessere Entfernung unter Schwachlastbedingungen	IBP, BZF, E1, EDTA, OP, NP
Klasse IV	Entfernung nur unter Schwachlastbedingungen	ERY, ROX, EE2, BPA, NP1EO, NP2EO
Klasse V	Keine Entfernung unter Hoch- und Schwachlastbedingungen, aber gute Entfernung durch Ozonung	CBZ, DCF
Klasse VI	Nicht vollständige Entfernung durch Ozonierung	ERY, SMX, TMP

Klasse I umfasst jene Substanzen, die sowohl bei „hoher“ als auch „geringer“ Schlammbelastung über 90% Entfernung aus der flüssigen Phase aufweisen. In Klasse II werden Substanzen zusammengefasst, die bei „hoher“ und „geringer“ Schlammbelastung einen ähnlichen Entfernungsgrad aufweisen, dieser jedoch unter 90% liegt. In der Klasse III liegen jene Verbindungen, die unter Schwachlastbedingungen (Nitrifikation/Denitrifikation) besser entfernt werden, in Klasse IV solche, die nur unter Schwachlastbedingungen entfernt werden. Die Substanzen in Klasse V werden auf konventionellen Kläranlagen nicht entfernt, jedoch im Zuge der Ozonierung weitgehend eliminiert. Klasse VI sind Substanzen, die auch bei der Ozonierung nicht vollständig entfernt werden.

Detaillierte Ergebnisse, eine exakte Beschreibung der Pilotanlage sowie die Versuchseinstellungen können dem KomOzon-Bericht entnommen werden.

## 3.2 Hygiene

Hinsichtlich der hygienischen Parameter wurden zwei Fragestellungen bearbeitet, die im Folgenden getrennt voneinander behandelt werden:

- Reduktion des Keimgehaltes im Sinne der Desinfektionswirkung
- Einfluss der Ozonierung auf die BSB<sub>5</sub>-Bestimmung.

### 3.2.1 Einfluss der Ozonierung auf den Keimgehalt

Ein weiterer wesentlicher Punkt in der Anwendung von Ozon zur Nachbehandlung von gereinigtem Abwasser ist die Reduktion des Keimgehaltes im Hinblick auf die Badegewässerrichtlinie der Europäischen Union, da die vorgeschriebenen Werte in biologisch gereinigtem Abwasser nicht eingehalten werden. Die Effizienz der Inaktivierung von natürlich vorkommenden *E. coli* und Enterokokken sowie die Inaktivierung zugesetzter Testorganismen (Bakteriensporen und Viren, Typ MS2) als mikrobiologische Surrogate wurde bei 0,63 und 0,87 g O<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> DOC untersucht. Die Bakteriensporen dienten als Surrogate für Dauerformen von Protozoen und der Bakteriophage MS 2 als Vertreter für Viren.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 3 dargestellt. Die aeroben Bakteriensporen erweisen sich als resistent gegenüber der Ozonbehandlung, während die Viren im Ablauf der beiden Reaktionsbehälter nicht mehr nachweisbar waren. *E. coli* wurden um 2,2 bis 2,5 Log-Stufen reduziert und für die Enterokokken wurde eine Abnahme zwischen 1,3 und 2,2 log-Stufen erreicht.

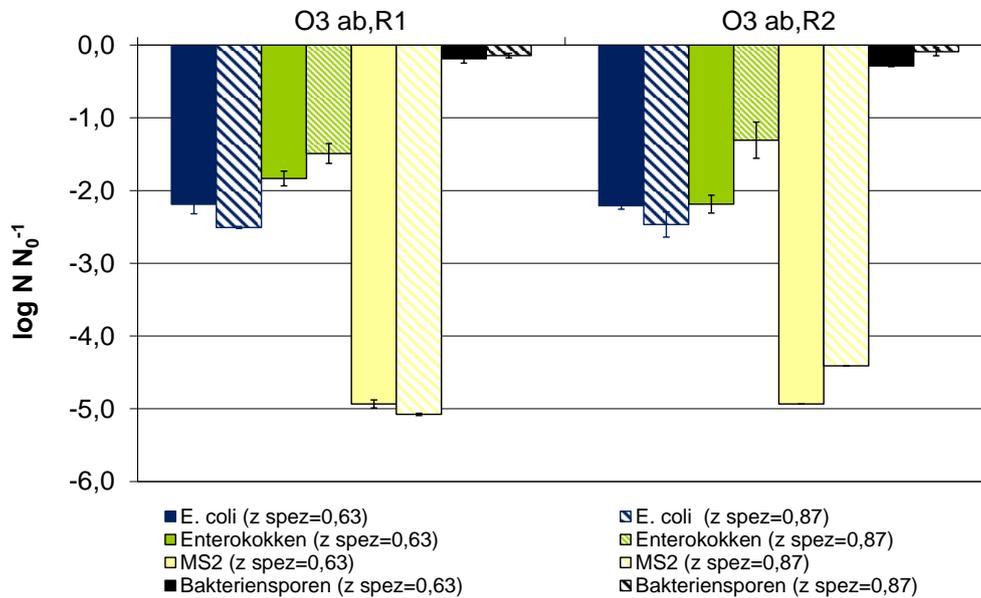


Abbildung 3 Desinfektionswirkung bei  $z_{spez}$  von 0,63 und 0,87  $g\ O_3\ g^{-1}\ DOC$  im Ablauf von R1 und R2

In Tabelle 5 werden die Konzentrationen von *E. coli* und Enterokokken im Ablauf der Pilotanlage den Grenzwerten der EU-Richtlinie über die Qualität von Badegewässern gegenübergestellt.

Tabelle 5 Konzentrationen an intestinalen Enterokokken und *E. coli* bei 0,63 und 0,87  $g\ O_3\ g^{-1}\ DOC$  im Vergleich mit den Werten der EU-Richtlinie über die Qualität von Badegewässern

Parameter gemäß Richtlinie 2006/7/EG	Binnengewässer			Ablauf Pilotanlage							
	ausgezeichnet	gut	ausreichend	0,63 $g\ O_3\ g^{-1}\ DOC$				0,87 $g\ O_3\ g^{-1}\ DOC$			
				A3	B3	C3	D3	A3	B3	C3	D3
Intestinale Enterokokken in 100 ml (MPN)	200*	400*	330**	127	78	94	78	120	204	204	255
<i>Escherichia coli</i> in 100 ml (MPN)	500*	1000*	900**	143	270	292	253	< 39	77	78	< 39

\* 95-Perzentil-Bewertung; \*\* 90-Perzentil-Bewertung  
A vor Zudosierung der Testorganismen; B-D nach Zudosierung der Testorganismen

In Abbildung 4 ist die Lebend-Tot-Färbung (Life-Dead-staining) eines Schwebstoffpartikels im Ablauf der Pilotanlage dargestellt. Die zu untersuchende Probe wird mit zwei fluoreszierenden Farbstoffen behandelt, wobei die lebenden Zellen grün fluoreszieren und die toten Zellen rot.

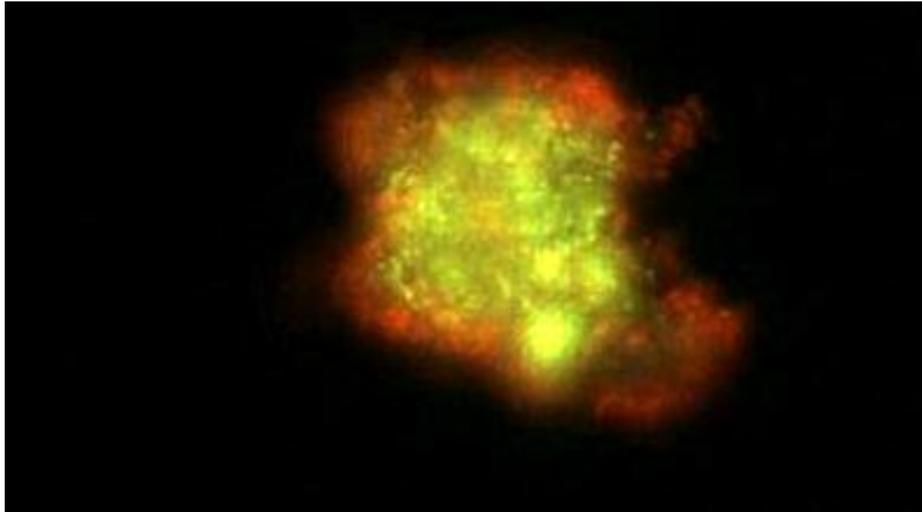


Abbildung 4 Lebend-Tot-Färbung vom Ablauf der Pilotanlage

Das Ergebnis zeigt das Phänomen, dass die außen auf der Schlammflocke sitzenden Bakterien vom Ozon angegriffen werden, während Bakterien im Inneren des Schwebstoffpartikels geschützt sind.

### 3.2.2 Einfluss der Ozonierung auf den BSB

Hinsichtlich der BSB-Bestimmung stellte sich aufgrund der desinfizierenden Wirkung des Ozons die Frage, ob die Messung mit den etablierten Methoden und unter Verwendung einer unverdünnten, ozonierten Probe durchgeführt werden kann oder ob methodische Adaptierungen notwendig sind, wie z.B. eine Animpfung durch Verdünnung mit Kläranlagenablauf oder mit Verdünnungswasser nach DIN EN 1899-1. Für die Abklärung dieser Fragestellung wurde der BSB des Ablaufs der Pilotanlage ( $O_3$  ab) unverdünnt und verdünnt gemessen. Die Messungen auf der Kläranlage erfolgten manometrisch (Oxitop), Messungen am IWAG wurden nach der Verdünnungsmethode (DIN EN 1899-1; DIN EN 1899-2) durchgeführt. Die Verdünnung des ozonierten Kläranlagenablaufes (1:2 bzw. 1:3) erfolgte zum einen mit Kläranlagenablauf, zum anderen mit Laborverdünnungswasser (LVW) nach (DIN EN 1899-1).

Abbildung 5 zeigt die Ergebnisse einer Messkampagne bei einer spezifischen Ozonzehrung von  $1,1 \text{ g } O_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ . Vergleicht man den BSB-Verlauf des Ablaufs der Pilotanlage ( $O_3$  ab) mit dem Kläranlagenablauf vor der Ozonierung ( $O_3$  zu) zeigt sich beim  $O_3$  ab eine lag-Phase zu Beginn der BSB-Messung. Über den Messzeitraum von fünf Tagen ergibt sich aufgrund der oxidativen Wirkung des Ozons für  $O_3$  ab ein höherer  $BSB_5$  als für  $O_3$  zu (Abbildung 5). Ein Vergleich der manometrischen Messung (Linien) mit der Verdünnungsmethode (Quadrate) zeigt, dass die manometrisch ermittelten Werte im niedrigen Messbereich ( $< 4 \text{ mg L}^{-1}$ ) über jenen der Verdünnungsmethode liegen, was die Ungenauigkeit der manometrischen Messmethode bei niedrigen BSB-Werten widerspiegelt.

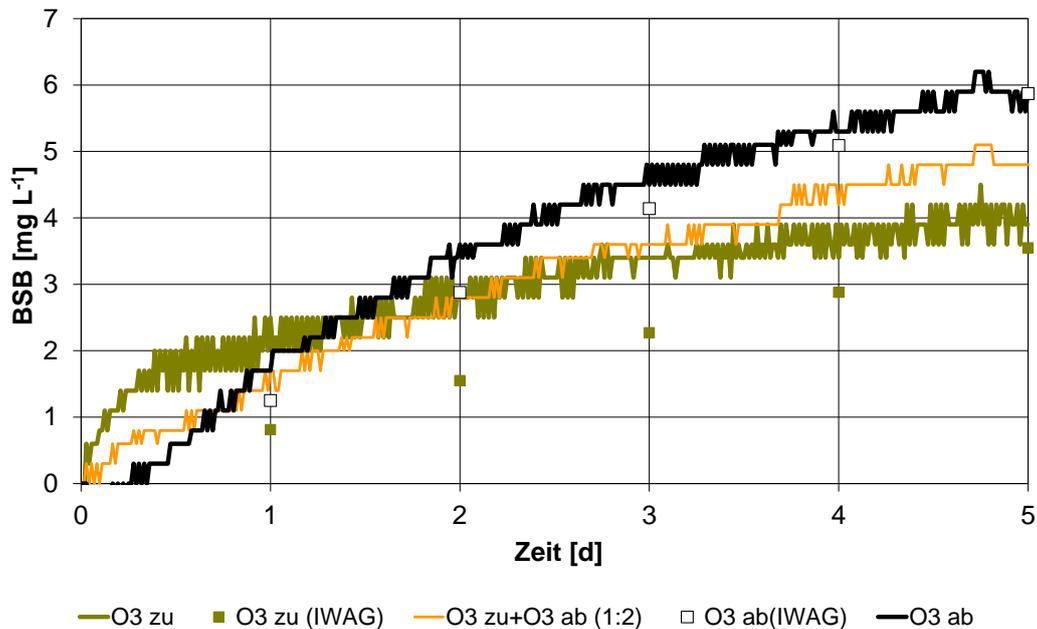


Abbildung 5 Verlauf der BSB-Konzentrationen von Kläranlagenablauf vor und nach der Ozonierung (verdünnt und unverdünnt) — manometr. □ DIN EN 1899-2

Der mittlere BSB<sub>5</sub> von sechs Untersuchungskampagnen zwischen 0,6 und 0,7 g O<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> DOC betrug 7,3 mg L<sup>-1</sup> vor und 8,3 mg L<sup>-1</sup> nach der Ozonierung (unverdünnt), was statistisch gesehen einem signifikanten Anstieg von ca. 15% entspricht. Dieser Anstieg hat bei Kläranlagen mit guter Reinigungsleistung jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die BSB-Entfernung der Kläranlage.

Eine BSB-Messung war somit auch ohne Animpfung möglich. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im Ablauf von Kläranlagen mit Nachklärbecken neben den freischwimmenden Bakterien, die vom Ozon angegriffen werden, auch Mikrofloccen auftreten, in denen nur die äußere, wenige µm dicke Biofilmschicht abgetötet wird, während die Bakterien im Inneren der Flocke aktiv bleiben und somit den BSB-Abbau bewerkstelligen können, s. Abbildung 4.

### 3.3 Ökotoxikologie, Endokrinologie und Mutagenität

Ein Kritikpunkt an der Anwendung von Ozon zur Nachbehandlung von gereinigtem Abwasser liegt darin, dass im Zuge des unspezifischen oxidativen Angriffs durch das Ozon bzw. das OH-Radikal unspezifische Oxidationsnebenprodukte entstehen, die in Hinblick auf ihre Toxikologie bedenklicher sein können als die Ausgangssubstanzen, was hieße, dass im Zuge der Ozonung Toxizität und Mutagenität „entsteht“. Um dieser Frage nachzugehen, wurden im Rahmen der Pilotversuche umfangreiche ökotoxikologische und Mutagenitätsuntersuchungen mit standardisierten Tests durchgeführt, wie sie auch in der Chemikaliengulassung angewandt werden. Die Tests wurden in drei Untersuchungskampagnen bei einem z<sub>spez</sub> von 0,65-1,1 g O<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> DOC durchgeführt.

#### 3.3.1 Ökotoxikologie

Die Testbatterie umfasst die Anwendung folgender Tests für den unbehandelten Kläranlagenablauf sowie den Ablauf der Pilotanlage nach Ozonierung für zwei verschiedene spezifische Ozondosen:

- Grünalgen-Wachstumshemmtest (DIN EN ISO 8692)
- Daphnien-Immobilisationstest (DIN EN ISO 6341)
- Fischeitest (DIN 38415-6)

Potentielle endokrine Effekte (östrogene und androgene) wurden anhand folgender Tests untersucht:

- OECD 21-Tage Fischttest (OECD 230) inkl. Histopathologie mit Japanischer Medaka (*Oryzias latipe*), mit Vitellogeninuntersuchungen in Leber und Gonaden
- E-Assay (Enzymimmunoassay für östrogene Effekte)
- T-Assay (Enzymimmunoassay für androgene Effekte)

Tabelle 6 Östrogene (E-Assay) und androgene (T-Assay) Aktivität im Ablauf vor und nach Ozonierung bei einer spezifischen Ozonzehrung von 0,65 bis 1,1 g O<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> DOC

z <sub>spez</sub> [g O <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> DOC]	E-Assay [ng L <sup>-1</sup> ]			T-Assay [ng L <sup>-1</sup> ]		
	0,65	0,81	1,08	0,65	0,81	1,08
Zulauf Pilotanlage	17,7	13,6	37,9	3,0	2,2	10,0
Ablauf Pilotanlage	0,3	0,2	0,2	1,4	0,9	1,0

Für die klassischen Ökotoxikologie Tests wurde weder im unbehandelten, noch im behandelten Ablauf ein negativer Effekt gemessen. Die östrogene Bindungsaktivität (E-Assay) nahm durch die Ozonierung um einen Faktor von mehr als 100 ab. Die androgenen Signale (T-Assay) wurden durch die Ozonung nur um den Faktor 2 bis 10 verringert (Tabelle 6).

Im 21-Tage Fischttest wurde ebenfalls keine Toxizität ausgewiesen. Die Gonadenentwicklung unterschied sich in der ozonierten und der unbehandelten Probe (Kläranlagenablauf) nicht. Zudem konnte in keiner der untersuchten Proben eine Vitellogenininduktion festgestellt werden.

Aus den ökotoxikologischen Tests kann keine Zunahme der Toxizität durch die Ozonung abgeleitet werden, selbst der nach dem Stand der Technik unbehandelte Ablauf weist keine Toxizitäten auf. Detaillierte Ergebnisse sowie die Methodenbeschreibung sind dem KomOzon-Bericht zu entnehmen.

### 3.3.2 Mutagenität

Zur Bestimmung des mutagenen Potentials des unbehandelten als auch ozonierten Ablaufs wurden Tests für unterschiedliche trophische Niveaus durchgeführt:

- Bakterienzellen: *Salmonella typhimurium*-Rückmutationstest (Ames-Test)  
Salmonella Mikrosomen Assay (Rückmutation von verschiedenen *Salmonella typhimurium* Stämmen (TA98, TA100 und TA102 ) zu Histidin-Autotrophie mit und ohne metabolischer Aktivierung)
- Säugetier(Rattenleber-)zellen: Einzelzellgelelektrophorese (Comet-Assay)
- Pflanzenzellen: Mikrokerntest mit *Allium cepa*  
Bildung von Mikrokernen (Mikronuclei) in Meristemzellen von Zwiebelwurzelspitzen

Die Proben des unbehandelten und ozonierten Ablaufs zeigten in den verschiedenen Ansätzen des AMES Tests keine mutagene Wirkung. Erst bei einer 2000-fachen Aufkonzentration der Proben konnte

im TA98 ein geringer mutagener Effekt beobachtet werden, der jedoch durch die Ozonierung abnahm. Im Comet-Assay konnte für beide Testansätze ein positives Signal beobachtet werden, wobei der Effekt in der ozonierten Probe geringer ausfiel. Im Micronucleus Test wurde in keinen der beiden Testansätze ein Effekt gegenüber der Kontrolle beobachtet.

Aus den Tests kann keine Zunahme der mutagenen Wirkung durch die Ozonung abgeleitet werden. Detaillierte Ergebnisse sowie die Methodenbeschreibung sind dem KomOzon-Bericht zu entnehmen.

### 3.4 Entfärbung

Als Beurteilungsparameter für die Entfärbung bzw. Färbung des Ablaufs wurde die Absorption bei der in der Norm EN ISO 7887:1994 (ehemals DIN 38 404-C1) festgelegten Wellenlänge von 436 nm ( $SAK_{436}$ ) für die üblicherweise gelblich-braun gefärbten Abläufe kommunaler Anlagen gewählt.

In Abbildung 6 wird die Wirkung einer Ozonierung auf den spektralen Absorptionskoeffizienten bei 435 nm (stellvertretend für den  $SAK_{436}$ ) dargestellt. Vor dem Start der Ozonierung entsprachen die gemessenen Werte jenen im Ablauf der Kläranlage, mit Start des Ozongenerators sank die Absorption bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hatte. Es wurde eine Entfärbung (Reduktion des  $SAK_{436}$ ) von 50 bis 60 % erreicht. Rechts oben in der Abbildung zeigt ein Foto des Ablaufes vor (linke Glasflasche) und nach (rechte Glasflasche) der Ozonierung eine deutlich sichtbare Reduktion der Eigenfärbung.

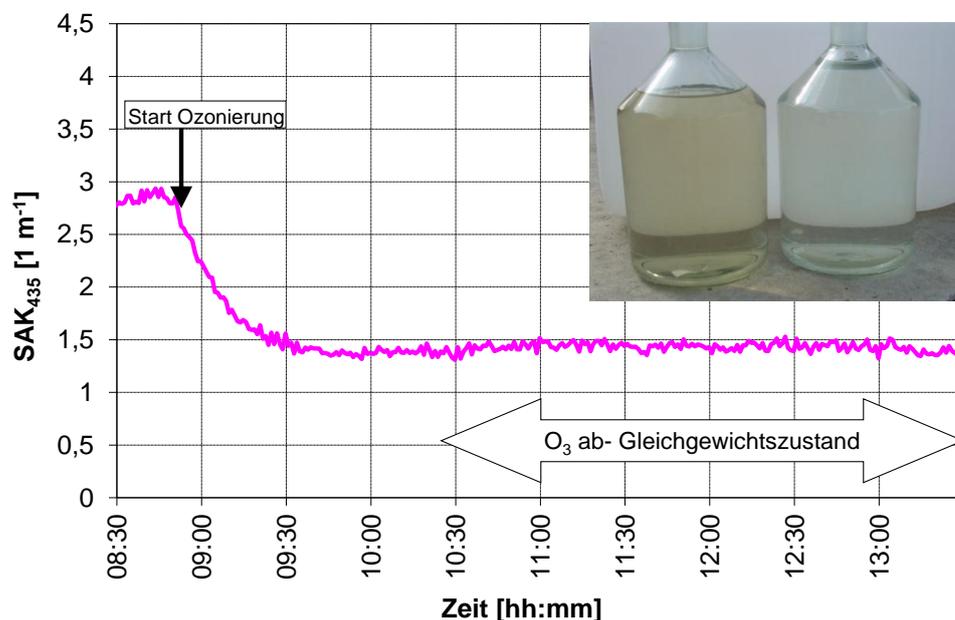


Abbildung 6 Verlauf des  $SAK_{435}$  ab Versuchsstart bis zum Gleichgewichtszustand

### 3.5 Steuerungs- und Regelungskonzept

In der Trinkwasseraufbereitung ist die Anwendung von Ozon, bislang allerdings vorwiegend zum Zweck der Desinfektion, Stand der Technik. Bei einer Übertragung der Erkenntnisse für den Bereich Steuerung und Regelung des Ozoneintrags aus dem Bereich der Trinkwasser- auf die Abwasseraufbereitung sind

jedoch sowohl der Unterschied in der Matrix, als auch deren Schwankungen (Tages-, jahreszeitliche Schwankungen, Trockenwetter – Mischwasserfall) zu bedenken. Eine konstante Eintragsmenge an Ozon würde entweder zu einer Unterdosierung und damit zu einer unzureichenden Entfernung der Zielsubstanzen oder zu einer Überdosierung und somit dem Austrag von Ozon ins Gewässer und unnötigem Ressourceneinsatz führen. Für die Steuerung der Ozonzufuhr ist es somit notwendig, im Zulauf zur Ozonanlage die Matrix zu berücksichtigen. Für die Regelung des Prozesses muss im Ablauf der Pilotanlage Restozon vermieden werden; gleichzeitig gilt es ausreichend Ozon zu dosieren. Dies ist mit einer alleinigen Messung der gelösten Ozonkonzentration nicht möglich.

Abgesehen von der Untersuchung der Spurenstoffelimination und der Desinfektion galt es somit auch, ein für die Praxis geeignetes Steuer- und Regelkonzept zu entwickeln. Ziel der Untersuchung war es die Anwendung der UV/Vis-Spektrometrie zur Steuerung und Regelung der Ozonierung zu evaluieren. Daher wurde im gegenständlichen Projekt das gesamte UV/Vis-Spektrum von 200 bis 750 nm untersucht, um mit Hilfe von spektralen Algorithmen ein anlagenspezifisches Korrelationsmodell für TOC (im Zulauf und Ablauf der Versuchsanlage) und Ozon (im Ablauf der Versuchsanlage) zu erstellen. Die Herausforderung lag darin, ein Modell für den Ablauf der Ozonanlage zu erstellen, das die Interferenzen der organischen Matrix und des Ozons im selben UV-Absorptionsbereich berücksichtigt.

Im gegenständlichen Projekt konnten über einer Korrelierung von UV/Vis-Spektren mit den korrespondierenden Laborreferenzwerten geeignete matrixspezifische PLS-Korrelationsmodelle für den Steuerparameter TOC<sub>eq</sub> im Zulauf der Ozonung sowie den Regelparameter O<sub>3</sub><sub>eq</sub> im Ablauf der Anlage entwickelt werden. Die somit berechneten Werte für TOC im Zulauf zur Versuchsanlage und Restozon im Ablauf der Versuchsanlage bilden eine solide Basis für das vorgeschlagene Steuer-/Regelkonzept. Somit ist basierend auf den für das Modell erhobenen Daten eine Weiterentwicklung der Steuerung und Regelung mit Hilfe der UV-Reduktion durch die Ozonierung möglich.

Die Ergebnisse des Modells für Ozon im Ablauf der Pilotanlage - dem angestrebten Regelparameter - sind in Abbildung 7 dargestellt. 28 Datenpunkte wurden für die Kalibrierung, 16 Datenpunkte für die Validierung verwendet. Die lineare Regression zeigte sowohl für das Kalibrier- als auch das Validierset eine starke Korrelation zwischen den modellierten (O<sub>3</sub><sub>eq</sub>) und den analysierten (O<sub>3</sub>) Daten bei gleichzeitigem Auftreten einer UV/Vis Hintergrundmatrix. Das Modell konnte die Störungen durch die Matrix kompensieren und bietet eine adäquate Alternative zur amperometrischen Ozonmessung.

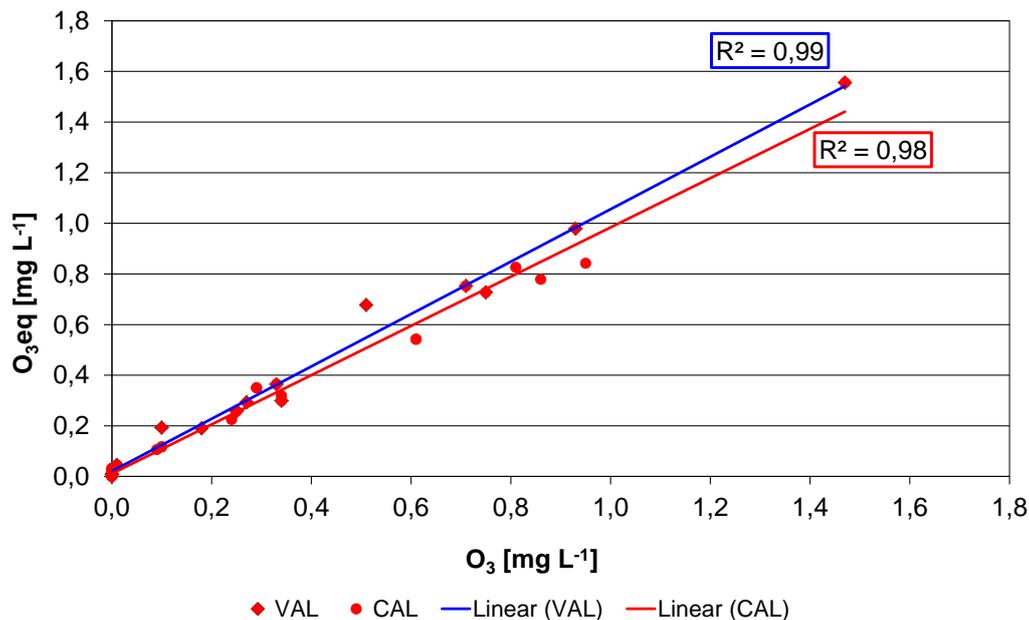


Abbildung 7 Korrelation der Ozonäquivalentkonzentration ( $O_3eq$ ) mit der gemessenen Konzentration (VAL... Validierung; CAL... Kalibrierung)

### 3.6 Erkenntnisse für Planung und Dimensionierung

Auf Basis der durchgeführten Messkampagnen konnten hinsichtlich Reaktionszeiten und angewandeter Ozondosis die folgenden Schlüsse für die Planung und Dimensionierung gezogen werden.

Die Messkampagnen wurden bei spezifischen Ozonzehrungen (was bei Abwesenheit von gelöstem Ozon im Ablauf der Anlage der spezifischen Ozondosis entspricht) zwischen 0,6 und 1,1  $g\ O_3\ g^{-1}\ DOC$  durchgeführt, wobei 0,6 bis 0,7  $g\ O_3\ g^{-1}\ DOC$  hinsichtlich der Elimination von Spurenstoffen, der Reduktion des Keimgehaltes und der Endokrinologie sowie den toxikologischen und ökotoxikologischen Untersuchungen zufriedenstellende Ergebnisse lieferte und daher für die zukünftige Anwendung in der Praxis empfohlen wird. Dies ist auch vergleichbar mit den Ergebnissen der Pilotversuche in Regensdorf (Projekt Micropol, Schweiz) und Berlin (Projekt Pilotox).

Was die notwendigen Reaktionszeiten anbelangt, ergibt sich je nach Beurteilungskriterium ein unterschiedliches Bild. Bei den untersuchten Ozondosen war im Ablauf des ersten, voll durchmischten Reaktors noch immer gelöstes Ozon vorhanden, während im Ablauf der Pilotanlage kein Restozon mehr gemessen wurde. Der 2. Behälter diente somit als eine Art Sicherheitsbehälter für die Abreaktion von Ozon, um unerwünschtes Austreten von gelöstem Ozon zu verhindern. Beschränkt man die Betrachtung auf die anthropogenen Spurenstoffen, ergibt sich für die Entfernung der untersuchten Substanzen in Abhängigkeit der Reaktionszeit kein wesentlicher Unterschied zwischen den Abläufen der zwei in Serie durchflossenen Reaktoren, wobei die hydraulische Aufenthaltszeit im 1. Reaktor zwischen ca. 8 und 10 min und insgesamt ca. 16 bis 20 min beträgt. Im Gegensatz dazu lieferten die Mutagenitätstests, im Besonderen der Ames Test und der Comet Assay, ein anderes Bild. Es kam in der Pilotanlage zwar zu keinem Anstieg der Mutagenität, mit längerer Aufenthaltszeit war jedoch ein Rückgang der Mutagenität zu verzeichnen, der im Ablauf des 1. Reaktors meist weniger ausgeprägt bzw. im Gegensatz zum Ablauf

der Pilotanlage nicht signifikant war. Demzufolge wird für die Praxisanwendung eine mittlere hydraulische Aufenthaltszeit von ca. 20 min empfohlen.

### 3.7 Kosten

Die angeführten Kosten basieren auf Literaturwerten und theoretischen Überlegungen, wobei der Betriebskostenabschätzung, soweit möglich, eine für die Praxis empfohlene spezifische Ozonzehrung  $z_{\text{spez}}$  von  $0,7 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$  zugrunde gelegt wurde.

Hinsichtlich der Kapitalkosten wurde auf eine Kostenstudie der Fa. Hunziker aus der Schweiz zurückgegriffen. Abbildung 8 zeigt die Ergebnisse der Studie für die spezifischen Kapitalkosten ( $\text{€ EW}^{-1}$ ) und die spezifischen Jahreskosten ( $\text{€ EW}^{-1} \text{ a}^{-1}$ ) in Abhängigkeit der Kläranlagengröße.

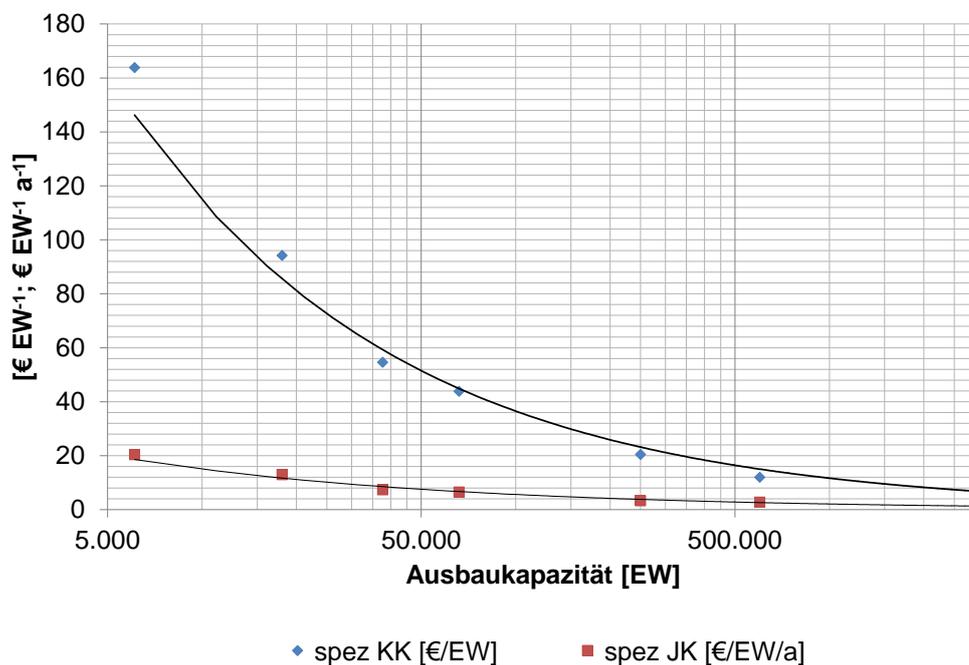


Abbildung 8 Spezifische Kapitalkosten (spez KK) und spezifische Jahreskosten (spez JK) einer Ozonierung ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) in Abhängigkeit der Kläranlagengröße

Es zeigt sich eine degressive Entwicklung der spezifischen Kosten mit steigender Kläranlagengröße. Dasselbe gilt für die spezifischen Betriebskosten, die in Abbildung 9 dargestellt sind. Stellt man die aus der Schweizer Studie entnommenen spezifischen Betriebskosten einer Ozonierung dem Median der Betriebskosten für die Abwasserreinigung des österreichischen Kläranlagenbenchmarks gegenüber, belaufen sich die Kosten einer Ozonierung auf 10 bis 20 % der Gesamtbetriebskosten, s. Abbildung 9.

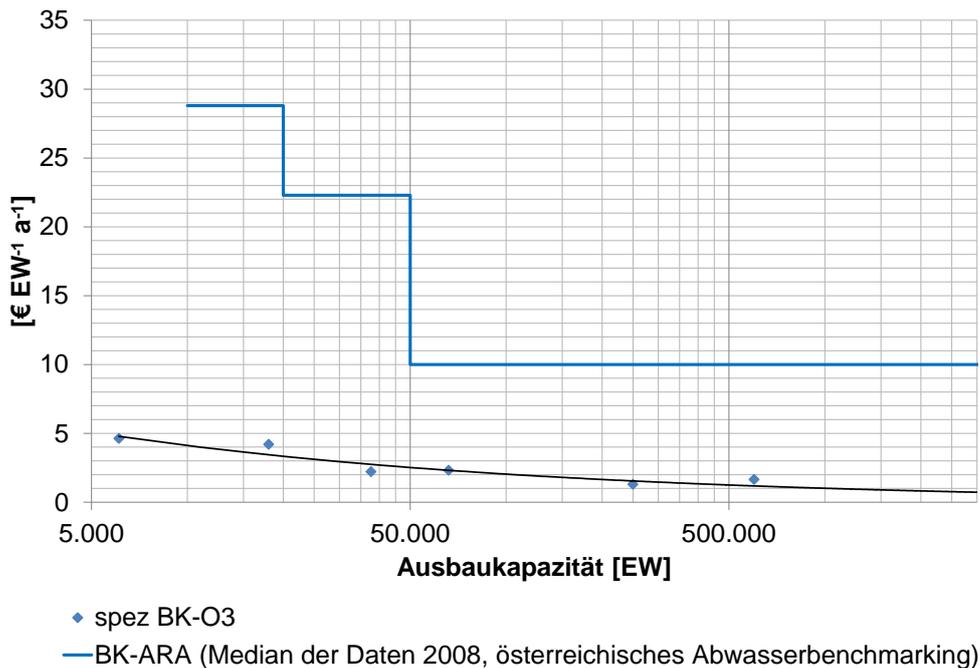


Abbildung 9 Spezifische Betriebskosten einer Ozonierung (spez BK-O3) für  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , sowie der Median der Betriebskosten für die Abwasserreinigung (BK-ARA) aus dem österreichischen Benchmarking für die Größenklassen 10.-20.000, 20.-50.000 und > 50.000 EW

In einem weiteren Berechnungsansatz wurde die Abhängigkeit der spezifischen Betriebskosten von der DOC-Konzentration im Kläranlagenablauf dargestellt ( $1,2 - 1,6 \text{ € pro kg O}_3$ , Energiekosten: 10 Cent pro kWh). Basis für die Berechnung bilden der einwohnerspezifischer TOC-Wert ( $35 \text{ g EW}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ) im Kläranlagenzulauf (ARA-Zu) und unterschiedliche Wirkungsgrade für die Entfernung (94 bis 97 % bezogen auf den DOC im Ablauf). Daraus ergeben sich DOC-Ablaufkonzentrationen von  $5,5$  bis  $11 \text{ mg L}^{-1}$  DOC, s. Tabelle 7. Die einwohnerspezifischen Betriebskosten schwanken zwischen  $0,3$  und  $0,9 \text{ € EW}^{-1} \text{ a}^{-1}$  bzw.  $0,5$  und  $1,2 \text{ Cent m}^3$  (Tabelle 7). Der Median der Betriebskosten für die Abwasserreinigung von 18 Kläranlagen mit einer Ausbaupkapazität über  $100.000 \text{ EW}$  liegt bei  $13,7 \text{ € EW}^{-1} \text{ a}^{-1}$ . Aus dieser Berechnung ergeben sich Betriebskosten für die Ozonierung im Bereich von 10 % der Gesamtbetriebskosten einer Kläranlage >  $100.000 \text{ EW}$ . Da es sich hier aber lediglich um eine theoretische Betrachtung handelt und die degressive Entwicklung der Betriebskosten auch für die Ozonproduktion gilt, soll diese Berechnung lediglich der Darstellung des Einflusses unterschiedlicher DOC-Ablaufkonzentrationen dienen, während die Betriebskosten in Abhängigkeit der Kläranlagengröße größenordnungsmäßig aus Abbildung 9 abgelesen werden können.

Tabelle 7 Abschätzung der spezifischen Betriebskosten bei unterschiedlichen DOC-Ablaufkonzentrationen (ARA-Zu: 35 g TOC EW<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>; Q-zu: 70 m<sup>3</sup> EW<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup>; Z<sub>spez</sub>: 0,7 g O<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> DOC; 1,2-1,6 € kg<sup>-1</sup> O<sub>3</sub>).

Eta* [%]	DOC-Ab [mg L <sup>-1</sup> ]	spezifische Betriebskosten					
		1,2 € kg <sup>-1</sup> O <sub>3</sub>		1,4 € kg <sup>-1</sup> O <sub>3</sub>		1,6 € kg <sup>-1</sup> O <sub>3</sub>	
		[€ EW <sup>-1</sup> a <sup>-1</sup> ]	[Cent m <sup>-3</sup> ]	[€ EW <sup>-1</sup> a <sup>-1</sup> ]	[Cent m <sup>-3</sup> ]	[€ EW <sup>-1</sup> a <sup>-1</sup> ]	[Cent m <sup>-3</sup> ]
94	11,0	0,64	0,92	0,75	1,07	0,86	1,23
96	7,3	0,43	0,61	0,50	0,72	0,57	0,82
97	5,5	0,32	0,46	0,38	0,54	0,43	0,61

\*bezogen auf DOC im Ablauf

#### 4 Zusammenfassung der Anwendung von Ozon zur weiteren Reinigung von Kläranlagenablauf

Die Ergebnisse der Messkampagne mit einem Zielwert um 0,7 g O<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> DOC waren durchwegs erfolgversprechend.

- Bei den Mikroverunreinigungen wurden viele der analysierten Parameter bis unter die Bestimmungs- bzw. Nachweisgrenze entfernt. So war z. B. auch das Antiepileptikum Carbamazepin, das bei nach dem Stand der Technik betriebenen Anlagen keiner Entfernung unterliegt, im Ablauf der Pilotanlage nicht mehr nachweisbar.
- Bei einer spezifischen Ozonzehrung von 0,6 bis 0,7 g O<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> DOC, d. h. im Bereich, der für die praktische Anwendung als sinnvoll erachtet wird, kam es im Ablauf der Pilotanlage im Mittel zu einer BSB<sub>5</sub>-Erhöhung um 15%. Eine derartige Erhöhung des BSB<sub>5</sub> im Ablauf einer Kläranlage stellt nur ein Problem dar, wenn der Ablaufwert nahe dem Grenzwert liegt, was bei der Reinigungsleistung von Kläranlagen, die nach dem Stand der Technik betrieben werden, i. d. R. nicht zutrifft.
- Die desinfizierende Wirkung des Ozons zeigte sich in einem deutlichen Rückgang der Keimzahlen für Enterokokken und *E. coli*.
- Durch die Ozonierung konnte eine 50-60%-ige Reduktion der Eigenfärbung des Kläranlagenablaufs erreicht werden.
- Die standardisierten Tests zur Ökotoxikologie und Mutagenität geben keinerlei Hinweise auf negative Auswirkungen durch die Ozonung.
- Eine auf UV/Vis basierende Regelung / Steuerung des Ozoneintrags scheint auf Basis der ersten Ergebnisse machbar. Eine steuerungstechnische Umsetzung und Implementierung wird in einem derzeit in Planung befindlichen Ansatz erfolgen.
- Die Ozonierung von Kläranlagenablauf erwies sich somit als vielversprechende Technologie zur Behandlung von nach dem Stand der Technik gereinigtem Kläranlagenablauf.



lebensministerium.at