



lebensministerium.at

# Behandlungsverfahren für Arzneimittel und Industriechemikalien in Abwässern

Antragsnummer A600760, 11.10.2009



lebensministerium.at

rium.at

lebensministerium.at

lebensministerium.at

lebensministerium.at

lebensministerium.at

lebensministerium.at

lebensministerium.at

lebensministerium.at

lebensministerium.at

## **IMPRESSUM**

***Medieninhaber und Herausgeber:***

Lebensministerium  
Stubenring, A-1012 Wien

***Projektleitung: DI Hannes Menapace***

***Autor: DI Hannes Menapace  
unter Mitarbeit von***

***Prof. Dr. Karl E. Lorber, Markus Fellerer, Martin Treschnitzer, Manuel Hartl, Selina Künstle, Institut für Nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik***

***Dr. Stefan Weiß, Umweltbundesamt GmbH, Wien***

***Dr. Wolfgang Staber, pro aqua Diamantelektrodenproduktion GmbH***

***Mag. Andreas Egger, Oxy3 Ozongeräteproduktion GmbH***

***Layout: Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, Montanuniversität Leoben***

## Kurzfassung

In den letzten Jahren lag ein Forschungsschwerpunkt am Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik (IAE) in der Entwicklung eines Behandlungsverfahrens, um einen möglichst vollständigen Abbau von Pharmazeutika, hormonaktiven Substanzen und diversen Industriechemikalien in kommunalen Kläranlagenabläufen gewährleisten zu können. Die Arbeiten zu dieser Problemstellung wurden dankenswerter Weise durch Bundesmittel (die Abwicklung erfolgte über die Kommunalkredit Austria AG) und durch eine finanzielle Unterstützung des Landes Steiermark (Fachabteilungen 19a und 17c) gefördert. Neben dem Umweltbundesamt fungierten die Firmen pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH und die Oxy3 Ozongeräte Produktion GmbH als Projektpartner des Institutes.

Die Analysen auf die Leitparameter (diverse Arzneimittel und Komplexbildner) wurden durch das Umweltbundesamt ausgeführt. Für die Verfahrensentwicklung wurden zwei verschiedene Behandlungsmethoden – sowohl einzeln als auch in Kombination – herangezogen:

1. Anodische Oxidation
2. Ozonierung

Für die Forschungstätigkeit wurde eine Unterteilung in zwei Phasen gewählt, wobei in der ersten die generelle Einsetzbarkeit der beiden Behandlungsmöglichkeiten nachgewiesen wurde. Für die Versuchsreihen wurde in den Räumen des IAE eine Laborversuchsanlage konzipiert, die mit Durchflußreaktoren bestückt wurde. In diesen wurden mehrere plattenförmige, bordotierte Diamantelektroden verbaut und mit unterschiedlichen Durchflußraten und variierten Anlagenkonfigurationen (Stromdichte, aktive Elektrodenfläche, Katalysatoren) betrieben. Für die Behandlung mittels Ozon wurde zunächst eine Ozonproduktion durch Elektrolyse aus  $\text{NaH}_2\text{SO}_4$  (Elektrolyt) herangezogen, im weiteren Verlauf der ersten Projektphase erfolgte dann eine Umstellung auf die stille elektrische Entladung (Corona-Entladung).

In der zweiten Projektphase wurde am Areal einer nahegelegenen Kläranlage Versuche im Technikumsmaßstab durchgeführt. Hierbei konnte auf eine Probenahmestation im Bypass des Kläranlagenablaufes zurückgegriffen werden. Unter Nutzung dieser existierenden Infrastruktur konnten die Effekte der Maßstabsvergrößerung (Labor → Technikum) sowie Einflüsse realer Betriebsbedingungen der Kläranlage auf die Behandlungsergebnisse untersucht werden. Nach Versuchen in denen zunächst nur die Anodische Oxidation zum Einsatz kam, wurde nach Installation einer SPS-gesteuerten Umpol- und Probenahmestation auch eine Behandlungsstufe mit Ozon realisiert und in einzelnen Versuchsreihen eine kombinierte Behandlung durchgeführt.

Bereits in den Versuchen im Labormaßstab konnte die Wirksamkeit der eingesetzten Anodischen Oxidation (Eliminationsraten > 99 %) dargestellt werden. Durch die Modifizierung des Ozonproduktionsverfahrens und Änderungen bei der Einbringungsmethode des Ozons konnten auch hier deutliche Effizienzsteigerungen erzielt werden, so wurden etwa auch bei der Ozonierung die Nachweisgrenzen im Labormaßstab nach erfolgter Behandlung unterschritten und Eliminationsraten > 99% erzielt. Im Labor- und Technikumsbereich konnte etwa durch Einsatz eines nachgeschalteten statischen Mischers nochmals eine weitere Effizienzsteigerung erzielt werden.

Bei den unterschiedlichen, betrachteten Leitsubstanzen konnten divergierende Eliminationsraten nachgewiesen werden. Während etwa Antibiotika und das Antiepileptikum Carbamazepin bis unter die jeweilige Nachweisgrenze eliminiert werden konnten, wurde bei den Komplexbildnern nur Eliminationsraten im Bereich von 30 bis 50 % (im µg/L-Bereich) erzielt. In Versuchen mit Konzentrationen im mg/L-Bereich konnten allerdings auch hier im Batch-Betrieb Raten > 90 % erzielt werden.

Zusammenfassend konnte die Einsetzbarkeit der beiden Technologien – sowohl getrennt als auch in Kombination – eindeutig nachgewiesen werden. So wurden auf der Technikumsanlage über einen Versuchszeitraum von mehreren Monaten Versuche im Ausmaß von über 300 Betriebsstunden (Versuche mit Anodischer Oxidation und Ozonierung, Photometertests) durchgeführt.

Basierend auf den Erkenntnissen (Betriebsparameter für die Zielvorgabe) wurde eine wirtschaftliche Abschätzung beider Verfahren durchgeführt, wobei eine zentrale und eine dezentrale Behandlung durchgerechnet wurde. Die dezentrale Behandlung fällt hierbei deutlich teurer aus (50 €-Cent/m<sup>3</sup>), im Gegensatz zu 5 €-Cent/m<sup>3</sup> für eine zentrale Behandlung. Unter Bezugnahme der wirtschaftlichen Daten konnte so – unter Berücksichtigung facheinschlägiger Artikel – eine Aussage über die angedachten Behandlungsszenarien (also dezentrale Behandlung am Anfallsort z.B. in Krankenhäusern und vergleichbaren Einrichtungen und zentrale Behandlung am Zusammenfluß mehrerer Emissionsquellen – z.B. Kläranlagen) getroffen werden.

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>6</b>
1.1 Problemstellung.....	6
1.2 Zielsetzung.....	7
<b>2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN ZU DEN EINGESETZTEN VERFAHREN .....</b>	<b>8</b>
<b>2.1 Anodische Oxidation .....</b>	<b>8</b>
2.1.1 Diamantelektroden.....	11
2.1.1.1 Produzenten von Diamantelektroden .....	11
2.1.1.2 Vergleich gängiger Diamantelektroden .....	14
2.1.2 Weiterführende Oxidationsprozesse mit Diamantelektroden .....	19
<b>2.2 Ozonierung .....</b>	<b>20</b>
2.2.1 Elektrolytische Ozonerzeugung .....	21
2.2.2 Ozonerzeugung über stille elektrische Entladung .....	28
2.2.3 Kontaktierung .....	34
<b>3 ARZNEIMITTELEIGENSCHAFTEN UND EINTRAGSPFADE.....</b>	<b>46</b>
<b>3.1 Eigenschaften.....</b>	<b>46</b>
<b>3.2 Verteilungskoeffizienten .....</b>	<b>47</b>
<b>3.3 Eintragungspfade und mögliche Risiken .....</b>	<b>48</b>
<b>3.4 Arzneimittelverbrauch in Österreich.....</b>	<b>51</b>
<b>4 BETRACHTETE LEITSUBSTANZEN .....</b>	<b>53</b>
<b>4.1 Pharmazeutika .....</b>	<b>56</b>
4.1.1 Carbamazepin.....	56
4.1.1.1 Bioverfügbarkeit und Metabolismus von Carbamazepin .....	56
4.1.1.2 Verbrauchsmengen von Carbamazepin.....	58
4.1.1.3 Umweltrelevanz und Abbauverhalten von Carbamazepin .....	59

---

4.1.2	Diazepam .....	60
4.1.2.1	Bioverfügbarkeit und Metabolismus .....	60
4.1.2.2	Verbrauchsmengen von Diazepam .....	61
4.1.2.3	Umweltrelevanz und Abbauverhalten von Diazepam .....	62
4.1.3	Coffein .....	62
4.1.3.1	Bioverfügbarkeit und Metabolismus .....	63
4.1.3.2	Verbrauchsmengen von Coffein .....	63
4.1.3.3	Umweltrelevanz und Abbauverhalten von Coffein.....	65
4.1.4	Erythromycin .....	66
4.1.4.1	Bioverfügbarkeit und Metabolismus .....	67
4.1.4.2	Verbrauchsmengen von Erythromycin .....	67
4.1.4.3	Umweltrelevanz und Abbauverhalten von Erythromycin .....	68
4.1.5	Josamycin .....	69
4.1.5.1	Bioverfügbarkeit und Metabolismus .....	70
4.1.5.2	Verbrauch von Josamycin .....	70
4.1.5.3	Umweltrelevanz und Abbauverhalten von Josamycin.....	71
4.1.6	Trimethoprim .....	71
4.1.6.1	Bioverfügbarkeit und Metabolismus .....	71
4.1.6.2	Verbrauch von Trimethoprim .....	72
4.1.6.3	Umweltrelevanz und Abbauverhalten von Trimethoprim.....	73
4.1.7	Sulfamethoxazol .....	73
4.1.7.1	Bioverfügbarkeit und Metabolismus .....	74
4.1.7.2	Verbrauch von Sulfamethoxazol.....	74
4.1.7.3	Umweltrelevanz und Abbauverhalten von Sulfamethoxazol .....	74
<b>4.2</b>	<b>Komplexbildner.....</b>	<b>75</b>
<b>4.3</b>	<b>Parameter aus dem erweiterten Feldversuch.....</b>	<b>76</b>
4.3.1	Nonylphenol .....	76
4.3.2	Bisphenol A.....	78
<b>5</b>	<b>VERSUCHSAUFBAUTEN.....</b>	<b>79</b>
<b>5.1</b>	<b>Laborversuchsanlagen.....</b>	<b>79</b>
5.1.1	Anodische Oxidation.....	79
5.1.2	Ozonierung .....	83
<b>5.2</b>	<b>Technikumsanlage .....</b>	<b>89</b>
5.2.1	Netzgeräte .....	90

---

---

5.2.2	Pumpen .....	92
5.2.3	Durchflußmesser .....	92
5.2.4	Reaktoren .....	92
5.2.5	Umpolung und Probenahmestation .....	93
5.2.6	SPS-Steuerung .....	94
5.2.6.1	Automatikbetrieb.....	94
5.2.6.2	Reinigungsbetrieb .....	95
5.2.6.3	Probenentnahme.....	96
5.2.6.4	Software Easy-Power .....	97
<b>6</b>	<b>BESCHREIBUNG DER VERSUCHSREIHEN .....</b>	<b>99</b>
<b>6.1</b>	<b>Projektphase I.....</b>	<b>99</b>
6.1.1	Anodische Oxidation.....	99
6.1.2	Ozonierung .....	105
6.1.3	Kombinierter Ansatz .....	107
<b>6.2</b>	<b>Projektphase II.....</b>	<b>108</b>
6.2.1	TA - Anodische Oxidation .....	109
6.2.2	Branchenabwässer .....	111
6.2.3	Ozonierung-Optimierung.....	112
6.2.4	Kombinierter Ansatz .....	113
<b>7</b>	<b>ANALYSEN .....</b>	<b>117</b>
<b>7.1</b>	<b>Probenahme .....</b>	<b>118</b>
7.1.1	Vorlagen .....	118
7.1.1.1	Laboranlage .....	121
7.1.1.2	Technikumsanlage .....	121
<b>7.2</b>	<b>Probenstabilisierung .....</b>	<b>123</b>
<b>7.3</b>	<b>Analytik auf diverse Summenparameter.....</b>	<b>123</b>
<b>7.4</b>	<b>Komplexometrische Titration .....</b>	<b>124</b>
<b>7.5</b>	<b>Photometrische Bestimmungen .....</b>	<b>125</b>
7.5.1	Ozonanalytik.....	125
7.5.2	Chlorbestimmung.....	125
7.5.3	Färbung und Trübung .....	126

---

---

<b>7.6</b>	<b>Untersuchung der Leitparameter</b> .....	<b>126</b>
7.6.1	Pharmazeutika.....	127
7.6.2	Komplexbildner .....	127
7.6.3	Erweiterte Analysen im Rahmen des Feldversuches.....	127
7.6.3.1	Estrogene Steroide.....	127
7.6.3.2	Xenohormone .....	128
<b>7.7</b>	<b>Bestimmungen zur Toxizität und Desinfektionsleistung</b> .....	<b>128</b>
<b>8</b>	<b>AUSWERTUNG</b> .....	<b>130</b>
<b>8.1</b>	<b>Arzneimittelkonzentrationen</b> .....	<b>130</b>
<b>8.2</b>	<b>Laborversuchsanlage</b> .....	<b>134</b>
8.2.1	Anodische Oxidation.....	134
8.2.2	Ozonierung .....	141
8.2.3	Kombinierte Versuche .....	149
<b>8.3</b>	<b>Technikumsanlage</b> .....	<b>150</b>
8.3.1	Anodische Oxidation.....	151
8.3.2	Ozonierung .....	159
8.3.3	Kombinierter Einsatz beider Verfahrensstufen .....	163
8.3.4	Weiterführende Untersuchungen .....	164
<b>9</b>	<b>WIRTSCHAFTLICHE BETRACHTUNGEN</b> .....	<b>167</b>
<b>9.1</b>	<b>Fallbeispiel 1 – Dezentrale Behandlung</b> .....	<b>167</b>
<b>9.2</b>	<b>Fallbeispiel 2 – Zentrale Behandlung</b> .....	<b>170</b>
9.2.1	Abschließende Betrachtung .....	173
<b>10</b>	<b>ZUSAMMENFASSENGE BEWERTUNG</b> .....	<b>176</b>
<b>10.1</b>	<b>Projektstufen</b> .....	<b>176</b>
<b>10.2</b>	<b>Zusammenfassung wichtiger Ergebnisse</b> .....	<b>179</b>
<b>10.3</b>	<b>Einflußfaktoren auf den Behandlungserfolg</b> .....	<b>180</b>
<b>10.4</b>	<b>Wirtschaftliche Betrachtungen</b> .....	<b>184</b>



---

<b>10.5</b>	<b>Zentrale vs. dezentraler Behandlung .....</b>	<b>185</b>
10.5.1	Medienzusammensetzung .....	186
10.5.2	Frachten .....	188
10.5.3	Vorbehandlung.....	188
10.5.4	Abschließende Bewertung .....	189
<b>11</b>	<b>VERZEICHNISSE .....</b>	<b>192</b>
<b>11.1</b>	<b>Tabellen.....</b>	<b>192</b>
<b>11.2</b>	<b>Abbildungen .....</b>	<b>194</b>
<b>11.3</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>200</b>
<b>11.4</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>209</b>
	<b>ANHANG 1 – PROBENAHMEN UND ANLAGENTECHNIK .....</b>	<b>I</b>
	 Anhang 1.1: Probenahmestellen und Aufstellplan auf der kommunalen Kläranlage.....	<b>I</b>
	 Versuchsaufbauten in der ersten Projektphase .....	<b>III</b>
	 11.5 Versuchsaufbauten in der zweiten Projektphase .....	<b>IX</b>
<b>12</b>	<b>ANHANG 2 – DIAGRAMME UND ANALYSEN.....</b>	<b>XIII</b>
	Anhang 2.1: Allgemeine Diagramme .....	XIII
12.1.1	Anhang 2.2: Inputkonzentrationen während des Projektverlaufes .....	XIV
	Anhang 2.3: Analysen in der ersten Projektphase.....	XVII
	Anhang 2.4: Analysen in der zweiten Projektphase .....	XXIV

# **1 EINLEITUNG**

Nachfolgend soll auf die Beweggründe eingegangen werden, die zu den Forschungsbemühungen führten, ein Behandlungsverfahren für Arzneimitteln und Industriechemikalien in Abwässern zu entwickeln (vgl. Punkt 1.1). Die im Vorhaben verfolgten Ziele sind dann in der Folge im Unterpunkt 1.2 dargelegt.

## **1.1 Problemstellung**

Arzneimittel werden aufgrund ihrer Zielvorgaben (z.B. Stabilität für den Transport zum Einsatzort im Organismus, Depotwirkung) vom Organismus während ihres Einsatzes nicht vollständig metabolisiert und gelangen so in unterschiedlichen Raten über die menschlichen und tierischen Fäkalien in die Kanalisation. Hierdurch erfolgt der Eintrag dieser Substanzen in die Kläranlagen.

Aufgrund ihrer komplexen chemischen Struktur werden manche dieser Substanzen – wie z.B. Carbamazepin oder diverse Komplexbildner (NTA, EDTA) nur zu einem geringen Prozentsatz durch die konventionellen Behandlungsschritte in kommunalen Kläranlagen abgebaut, wodurch in Folge ein Eintrag in das aquatische Ökosystem stattfindet (Ternes, 2008 sowie Hohenblum et al., 2004).

Die Einleitung von Antibiotika und deren Abbauprodukte in Oberflächengewässer kann zu einem Anstieg der Antibiotikaresistenzen führen (Bacioglu & Ötker 2003). Hormonaktive Substanzen wie der Pillenwirkstoff Ethynilestradiol stehen etwa im Verdacht, zu einer Verweiblichung von Organismen im aquatischen Ökosystem zu führen (Paumann et al., 2004). Durch den Eintrag von Komplexbildnern in Oberflächengewässern kann es zudem zu einer Remobilisierung von im Flußsediment abgelagerten Schwermetallen kommen (Fohrmann 2002). Hierdurch können sich Schwermetalle in aquatische Lebewesen anreichern, wodurch letztlich über die Nahrungskette auch der Mensch betroffen ist.

Während für Komplexbildner bereits im Rahmen der Wasserrahmenrichtlinie RL 2000/60 EG (nationale Umsetzung in Österreich ist die Qualitätszielverordnung für Oberflächengewässer QZV OG, 2006) für EDTA und NTA eingeführt wurden, steht eine gesetzliche Grenzwertregelung für Arzneimittelrückstände in Abwässern noch aus. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt existieren in Österreich im Rahmen der Abwasseremissionsverordnung noch Branchen-Verordnungen für den medizinischen und pharmazeutischen Bereich (AEV „Medizinischer Bereich“ sowie die Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Herstellung von Arzneimitteln und Kosmetika und deren Vorprodukten über die AEV „Pharmazeutika“). Bei beiden Verordnungen werden allerdings nicht Grenzwerte für spezielle Substanzen vorgegeben,

sondern der Eintrag über die Vorgabe von Summenparametern (Algen-, Bakterien-, Daphnien- und Fischtoxizität) vorgegeben bzw. begrenzt. Eine Grenzwertregelung kann für die Zukunft allerdings nicht ausgeschlossen werden.

## **1.2 Zielsetzung**

Zur Behandlung, der mit Arzneimitteln und Komplexbildner verunreinigten Abwässer, sollte sowohl die Anodische Oxidation mittels Diamantelektroden als auch die Ozonierung herangezogen werden.

Nach einer Überprüfung ob beide Technologien grundsätzlich zur Behandlung (Oxidation der Wasserinhaltsstoffe) der betrachteten Substanzen geeignet sind, sollten Parameter untersucht werden, welche einen Einfluß auf die Effizienz der untersuchten Behandlungsstufen haben. Basierend auf den erhaltenen Werten sollten weiterführende Versuche abklären, ob eine Behandlung an zentraler Stelle (z.B. der Ablauf einer Kläranlage) vom ökonomischen und energetischen Gesichtspunkt sinnvoller ist, als etwa der Einsatz dieser Technologien auf der Verursacherseite (z.B. Krankenhäuser, Pflegeeinrichtungen, Arztpraxen, Pharmazeutische Industrie)

Anhand der Versuchsdaten und der Kostentreiber (Investitionskosten für den Anlagenbau, Stromkosten für den Betrieb der Anlage) soll eine Abschätzung der Behandlungskosten pro  $\text{m}^3$  an zu behandelndem Abwasser erfolgen.

## **2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN ZU DEN EINGESETZTEN VERFAHREN**

Auf den folgenden Seiten soll auf die beiden eingesetzten Technologien eingegangen werden. Neben einer Beschreibung der zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen werden die theoretischen Grundlagen der eingesetzten Reaktoren und Aggregate dargelegt und die jeweilige Marktsituation für gängige Verfahren / Module betrachtet.

### ***2.1 Anodische Oxidation***

Im Bereich der Abwasserbehandlung wird die Anodische Oxidation mittels Diamantelektroden erst seit kurzer Zeit eingesetzt, es handelt sich also um eine relativ neue Technologie. Diese Behandlungsmethode zählt zum Bereich der elektrochemischen Oxidationsverfahren und stellt einen idealen weiterführenden Behandlungsschritt für konventionelle Behandlungsverfahren dar, speziell wenn es darum geht, biologisch schwer abbaubare Substanzen für eine biologische Stufe vorzubehandeln (Erhöhung der Bioverfügbarkeit vgl. Kraft et al., 2003).

Für die oxidative Behandlung werden zumeist Sauerstoff, Wasserstoff, Peroxide, Ozon, Permanganate und Persulfate genutzt. Je höher das Oxidationspotential der eingesetzten Chemikalie ist, desto größer ist die Effizienz des Oxidationsprozesses.

Das stärkste Oxidationsmittel in Wasser ist das Hydroxylradikal mit einem Redoxpotential von 2,8 V, bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode (SHE) (Töster et al., 2002).

Organische Verschmutzungen werden hierbei bei diesen Oxidationsreaktionen in anorganische Verbindungen (bei vollständigem Umsatz in  $H_2O$  und  $CO_2$ ) zerlegt. Das solcherart behandelte Abwasser wird zudem durch die eingesetzten Oxidationsmittel desinfiziert. Generell läßt sich sagen, daß mit höheren Oxidationspotentialen der Abbau der organischen Matrix effektiver von statten geht. In der Tabelle 2-1 sind die Oxidationspotentiale einiger chemischer Substanzen aufgelistet.

Tabelle 2-1: Oxidationspotential verschiedener Oxidationsmittel nach Töster et al. (2002)

Oxidationsmittel	Symbol	el.-chem. Potential (V)	Potential rel. zu Chlor (%)
Fluor	F <sub>2</sub>	3,06	2,25
Hydroxylradikal	*OH	2,80	2,05
Sauerstoffatom	*O	2,42	1,78
Ozon	O <sub>3</sub>	2,08	1,52
Wasserstoffperoxid	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,78	1,30
Hypochlorsäure	HClO	1,49	1,10
Chlor	Cl <sub>2</sub>	1,36	1,00
Chlordioxid	ClO <sub>2</sub>	1,27	0,93
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	1,23	0,90

Die Anodische Oxidation kann dem sogenannten Advanced Oxidation Process (AOP) zugeordnet werden. Unter diesem Begriff lassen sich alle oxidativen Behandlungsmethoden zusammenfassen, welche hauptsächlich Hydroxylradikale als Oxidationsmittel einsetzen. Wie aus der vorigen Tabelle ersichtlich ist, entspricht das Hydroxylradikal mit einem Oxidationspotential von 2,8 V einem äußerst starken Oxidationsmittel.

Während der Anodischen Oxidation stellen die bordotierten Diamantelektroden in den Durchflußreaktoren die Basis des Behandlungsverfahrens dar. Diamantelektroden zeichnen sich gegenüber Elektroden aus anderen Materialien (z.B. Graphit und Stahl) durch ihre hohe mechanische und chemische Beständigkeit aus. Während bei der Elektrolyse die Wassermoleküle beim Einsatz von konventionellen Elektroden in Sauerstoff und Wasserstoff aufgespalten werden, kommt es beim Einsatz von bordotierten Diamantelektroden – bedingt durch die hohe Überspannung – zur Bildung von hochreaktive Oxidationsmittel wie z.B. OH-Radikale (Kraft et al. 2003).

In mehreren Versuchen konnte gezeigt werden, daß beim Einsatz von konventionellen Graphitelektroden nicht das notwendige Potential erreicht werden kann, um eine Produktion von OH-Radikalen sicherzustellen (Kraft et al., 2003).

Zudem kommt es beim Einsatz von Graphitelektroden neben der Bildung von O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> zu einem Bruch des Elektrodenmaterials. Selbst Elektroden aus PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> oder Pt zeigen nicht die notwendige Effizienz in der Produktion der Hydroxylradikale, zudem sind sie auch ob ihrer geringeren mechanischen und chemischen Beständigkeiten für einen dauerhaften Einsatz nicht geeignet (Kraft et al., 2003). Abbildung 2 zeigt den Einsatzbereich der unterschiedlichen Elektrodenmaterialien, bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode (linke

Seite – Wasserstoff, rechte Seite - Sauerstoff). Wie zuvor schon angemerkt, liegt das notwendige Potential für die Bildung von OH-Radikalen bei 2,8 V.

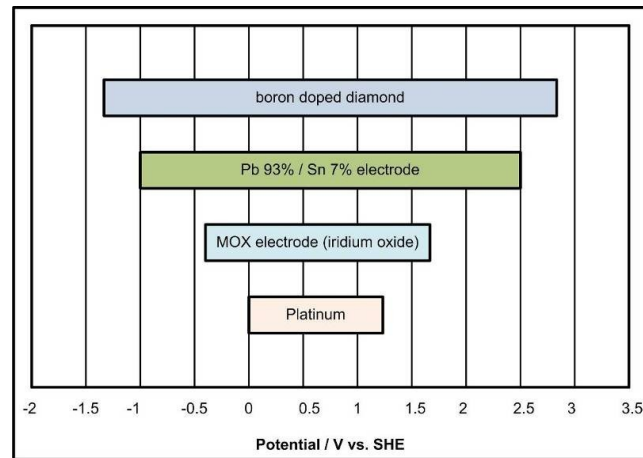


Abbildung 2-1: Arbeitsbereich für unterschiedliche Elektrodenmaterialien bezogen auf das Potential der Standardwasserstoffelektrode nach Tröster et al., 2002

Im Gegensatz zu den konventionellen Elektroden arbeiten bordotierte Diamantelektroden mit einer Effizienz von über 90 %. So werden die für die Behandlung benötigten Oxidationsmittel direkt aus der zu behandelnden Matrix heraus gebildet. Inhaltsstoffe werden mineralisiert oder können durch das Verfahren in einfacher strukturierte Verbindungen zerlegt werden, welche zumeist auch leichter biologisch abbaubar sind. Im Gegensatz zu anderen Verfahren fallen hierbei unter idealen Bedingungen keine weiteren Rückstände oder Abfallströme an, die einer weiteren nachgeschalteten Behandlung bedürfen. Die gebildeten OH-Radikale reagieren während der Behandlung mit den Verunreinigungen unter der Abspaltung von Wasserstoff. (Tröster et al., 2002)



Wie bereits geschildert, kann unter idealen Betriebsbedingungen durch die Oxidation eine vollständige Mineralisierung erzielt werden, wobei nur noch ungefährliche bzw. biologisch abbaubare Substanzen gebildet werden.

Weil die Oxidationsmittel direkt aus der organischen Matrix des zu behandelnden Fluides gebildet werden, ist eine weitere Zufuhr von Oxidationsmittel nicht notwendig. Hierdurch kann bei den Betriebskosten eingespart werden, da keine Chemikalien von außen zugeführt werden müssen. Der Behandlungsprozeß kann über die angelegte Elektrodenspannung gesteuert werden. Neben den Investitionskosten für die Diamantelektroden fallen also nur die Kosten für die elektrische Versorgung der Durchflußreaktoren an.

Die elektrochemische Desinfektion von Brauch- und Trinkwasser über die Produktion von Oxidationsmitteln (in diesem Fall vorwiegend aktiven Chlorverbindungen aus natürlich im

Wasser gelösten Chlorid-Ionen), während der Elektrolyse stellt eine weitere Einsatzmöglichkeit der Anodischen Oxidation dar. So konnten diese bereits für einige Anwendungsfälle (z.B. Desinfektion von Abwässern in entlegenen Regionen) erfolgreich eingesetzt werden.

### **2.1.1 Diamantelektroden**

Wegen ihrer mechanischen und chemischen Beständigkeit sind bordotierte Diamantelektroden besonders geeignet für den Einsatz im Bereich der Behandlung von flüssigen Medien. Beim sogenannten „electrochemical advanced oxidation process“ (EAOP), werden Oxidationsmittel direkt aus der organischen Matrix des jeweils zu behandelnden Mediums erzeugt. Die chemische Struktur der organischen Matrix und oxidierbarer Kontaminationen wird in der Folge durch die Oxidationsmittel abgebaut, wodurch auch eine Verminderung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) verzeichnet werden kann. Doppelbindungen in der chemischen Struktur des Schadstoffes werden aufgespalten und die funktionellen Gruppen somit „gecrack“, wodurch es zu einer Erhöhung der biologischen Abbaubarkeit (Verhältnis CSB zu BSB nimmt ab) kommt.

Basierend auf universitärer Grundlagenforschung wurden ab dem Jahr 2000 mehrere Spin-Offs etabliert, die sich mit der Produktion und dem Vertrieb von Diamantelektroden und Diamantbeschichtungen im Bereich der Wasseraufbereitung und Abwasserreinigung beschäftigen.

#### **2.1.1.1 Produzenten von Diamantelektroden**

Nachfolgend soll ein kleiner Überblick über die Produzenten und unterschiedlichen am Markt erhältlichen Diamantelektroden geboten werden.

- **Element 6**

Element 6 ist ein amerikanisches Unternehmen, welches bereits im Jahre 1946 gegründet wurde. Das Unternehmen mit Sitz in New York beschäftigt derzeit rund 3.600 Mitarbeiter und betreibt diverse Niederlassungen, darunter auch eine in Deutschland. Die Firma erzeugt neben Werkstoffen für den Bergbau und die Erdöl- und Erdgasbranche auch synthetische Diamantelektroden, welche mittels CVD-Prozeß hergestellt wurden. Von der Firma wurden z.B. die Volldiamantelektroden für die elektrolytische Ozonerzeugung bezogen. (Element 6, 2009)

- **Adamant**

Adamant Technologies SA wurde im Jahre 2005 in der Schweiz gegründet. Beim Unternehmen handelt es sich um ein Spin-Off der CSEM (Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique S.A). Die Firma hat ihren Sitz im Forschungs- und Technologiepark Park Neode, in La Chaux-de-Fonds. Hauptbetätigungsfelder des Unternehmens liegen im Bereich der Beschichtung von Oberflächen mit Industriediamanten und der Herstellung und Vertrieb von Diamantelektroden zur Abwasserbehandlung (Adamant®-Elektroden) sowie der Bereitstellung von Komplettsystemen – zum Beispiel zur Desinfektion von Brauchwasser (DiaCell®-Technologie). Ein weiteres Standbein bildet daneben die Produktion von Sensoren im Wasser- und Abwasserbereich. Die Diamantbeschichtungen für die Oberflächen und die Herstellung der Diamantelektroden erfolgt über das CVD-Verfahren (chemical vapor deposition). (Adamant, 2009)

- **Condias**

Bei der Firma Condias handelt es sich um ein Spin-Off Unternehmen des Fraunhofer Institutes für Schicht und Oberflächentechnik. Die Unternehmung wurde 2001 gegründet und hat ihren Firmensitz in Itzehoe in der Nähe von Hamburg. Die Firma vertreibt Diamantelektroden unter dem Markennamen DIACHEM®. Wie bei der schweizer Unternehmung wurden auch hier die Diamantbeschichtungen über einen CVD-Prozeß erstellt. Als Trägermaterial dienen dabei neben Titan und Graphit auch Niob, Tantal, Silizium sowie leitfähige Keramikwerkstoffe. Die solcherart hergestellten Elektroden werden vorwiegend für die Abwasserreinigung und elektrochemische Syntheseprozesse eingesetzt. Von der Firma werden derzeit diamantbeschichtete Flächen bis zu einer Fläche von 100 x 50 cm<sup>2</sup> produziert. Bedingt durch den Einsatz der CVD-Technologie bei der Beschichtung werden sehr geringe Schichtdicken (bis zu 15 µm) realisiert. (Condias, 2009)

- **Pro aqua**

Die pro aqua Diamantelektrodenproduktions GmbH wurde 2002 als Spin off der Montanuniversität Leoben gegründet. Mit Sitz in Niklasdorf, produzierte die Firma zunächst Diamantelektroden auf der Basis eines Trägers aus Titan. Im Gegensatz zu den andern beiden Herstellerfirmen wurde von der pro aqua für die Herstellung der Diamantbeschichtung ein anderes Produktionsverfahren angewendet. Hierbei werden die bordotierten Industriediamanten mechanisch auf das Trägermaterial aufgebracht (vgl. Abbildung 2-2).



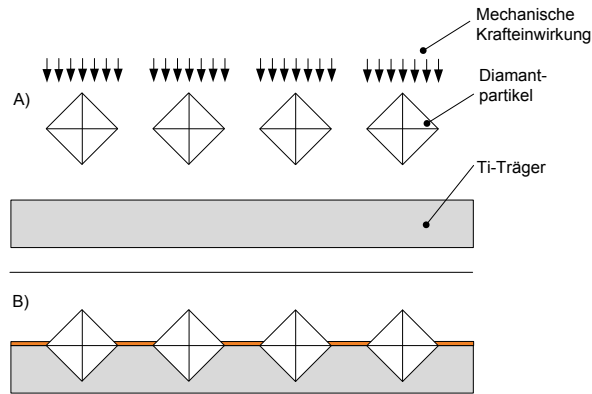


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Herstellung von Diamantelektroden

Größere mit Bor dotierte Diamantkristalle werden in das Trägermaterial aus Titan auf mechanischem Wege eingearbeitet (vgl. Punkt A in der Abbildung 2-2). Durch den Einsatz von Diamantpartikel aus der Hochtemperatur/Hochdruckabscheidung aus der Schleifmittelproduktion ergeben sich Schichtdicken im Bereich von 250 µm.

Während des Einsatzes der Diamantelektroden bildet sich auf dem freiliegenden Trägermaterial eine Oxidschicht aus (Punkt B in der Abbildung 2-2). Hierdurch wird die Kontaktierung der Diamantpartikel vorderhand allerdings nicht beeinträchtigt (vgl. blaue Fläche in der Abbildung 2-3).

Ein Nachteil dieses Elektrodentypus stellen die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten des Elektrodenträgers und der BDD-Partikel dar. So kommt es während des Einsatzes der Elektroden – durch die über den Stromfluß entstehende Wärme im System – zu einer Aufheizung der Elektroden. Bedingt durch die unterschiedliche Ausdehnung der Materialien und der daraus resultierenden Thermospannungen kommt es zu einer Aufweitung der Verbindung zwischen dem Titanträger und den Diamantpartikeln.

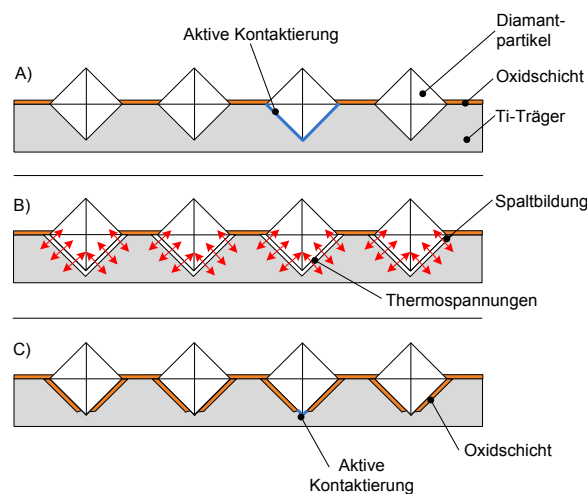


Abbildung 2-3: Passivierungseffekt bei BDD-Elektroden auf Ti-Trägermaterial

Unter der Einwirkung von äußeren Kräften (z.B. beim Durchtritt von Flüssigkeiten mit hohen Volumenströmen) können Bruchstellen und ein Abplatzen der Diamantpartikel die unmittelbare Folge sein. Ein langfristig auftretender Effekt kommt durch die Ausbildung einer Oxidschicht in den während der Betriebsphase entstehenden Spalten zwischen dem Träger und den Diamantpartikeln zum Tragen (vgl. Punkte B und C der Abbildung 2-3), wodurch die Fläche für die Kontaktierung der Partikel (blau) stark vermindert wird. Eine verminderte Effizienz durch eine stetige Verringerung der Oxidationsmittelproduktion und eine verstärkte Temperaturentwicklung (Temperaturenstieg als Folge einer erhöhten Spannung im galvanostatischen Betrieb) ist hier die Folge. (Schelch et al., 2007) Dieser Effekt konnte auch bei den Versuchen mit der elektrolytischen Ozonerzeugung beobachtet werden, hierbei wurde durch die fortschreitende Elektrodenpassivierung ein steter Temperaturenstieg verzeichnet (vgl. Zwischenbericht aus dem Jahre 2007)

Im Jahr 2006 wurde von der Firma ein neuartiger Elektrodentyp entwickelt. Hierbei wurde das Trägermaterial aus Titan durch einen folienartigen Träger aus fluoriertem Kunststoff substituiert.

Neben dem Vertrieb von kleineren Reaktoren für die Abwasserreinigung bietet das Unternehmen auch Aggregate für die Desinfektion von Brauchwasser sowie BDD-Elektroden bis zu einer Baugröße von 16 cm x 16 cm an. Größere Elektrodenflächen werden durch ein spezielles Schweißverfahren aus diesen Standardgrößen gefertigt. (pro aqua, 2009)

### **2.1.1.2 Vergleich gängiger Diamantelektroden**

Im folgenden Kapitel soll auf die Konstruktion von BDD-Elektroden eingegangen werden. Als Basis wird hierbei die Elektrode der pro aqua herangezogen. Diese bipolare Diamantelektrode wird mit einem Träger aus fluoriertem Kunststoff hergestellt. Dieser Elektrodentyp wurde für die, bei den Behandlungs- und Abbauversuchen eingesetzten, Durchflußreaktoren am Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik herangezogen. Zudem sollen nachfolgend die unterschiedlichen Einstellmöglichkeiten und Charakteristika für den Reaktorbau und die Anwendungsgebiete der Elektroden beschrieben werden.

Durch diese konstruktive Umgestaltung der pro aqua-Elektroden im Jahre 2006 konnten sowohl Passivierungseffekte als auch die Abplatzungserscheinungen vollständig vermieden werden. Aufgrund ihrer mechanischen und chemischen Stabilität kann die Elektrode daher für einen weiten Einsatzbereich herangezogen werden.

Bei der für die Anodische Oxidation im Projekt eingesetzte Diamantelektrode der pro aqua GmbH (vgl. Punkt A in Abbildung 2-4) (Schelch et al., 2007) wird ein Verfahren herangezogen, welches eine Aufbringung der synthetisch erzeugten, bordotierten Industriediamanten in

einer Korngröße von 180 bis 350 µm auf einen Träger aus elektrisch nicht leitfähigem Material (z.B. fluorierter Kunststoff) ermöglicht. Die leitfähigen Diamantpartikel werden hierbei zwischen nichtleitender, chemikalienbeständiger Kunststofffolie (z.B. PTFE) fixiert.

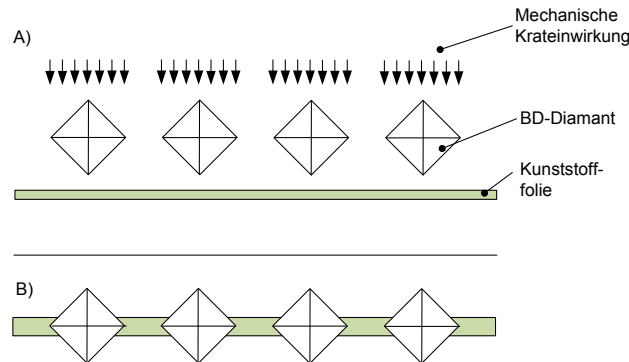


Abbildung 2-4: Herstellung von BDD-Elektroden auf einem Kunststoffträger

Die Diamantpartikel ragen hierbei nach der Fixierung auf beiden Seiten des Kunststoffträgers heraus (vgl. Punkt B in Abbildung 2-4). Um eine möglichst hohe mechanische Stabilität zu gewährleisten, kann diese Schicht in den Durchflußreaktoren mit zusätzlichen Stützelementen (Gitter, Gewebe und Rahmen) ausgestattet werden.

Zur Vermeidung einer übermäßigen Elektrolyse besteht die Möglichkeit, eine Entwässerung der Kontaktierungsschicht aktiv durchzuführen, wodurch eine Abtrennung von eingedrungener Elektrolytlösung gegeben ist. Dies könnte durch eine Öffnung in der Kontaktierungsschicht erfolgen, wobei als treibende Kraft der Gasdruck des Elektrolyten im Gasraum vorliegen würde.

Nachfolgend soll ein kurzer Überblick über die derzeit am Markt erhältlichen Elektrodentypen gegeben werden (vgl. Tabelle 2-2). Zudem soll eine Beschreibung von relevanten Eigenschaften und Einstellungsparametern erfolgen. Einen wichtigen Parameter stellt hierbei die Stromdichte  $i$  dar. Diese erhält man, wenn man den an die Elektroden angelegten Strom  $I$  auf die Querschnittsfläche einer der eingesetzten Elektroden bezieht (vgl. Gl. 2.2 und Abbildung 2-5).

$$i = \frac{I}{A_Q} \quad i = \frac{I}{A_Q} \quad (2.2)$$

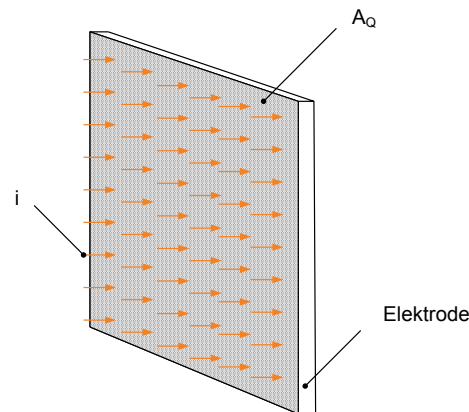


Abbildung 2-5: Stromdichte bei einer Plattenelektrode

Tabelle 2-2: Derzeit am Markt erhältliche Elektroden (Adamant, 2009) (Condias, 2009) (pro aqua, 2009) (Schelch et al., 2007)

Eigenschaft	Mögliche Einstellungen
Type	Monopolare und bipolare Bauweise
Dotierungsmittel	Bor
Anlegbare Stromdichte	In den Forschungsprojekten des IAE wurden Stromdichten von 20 mA/cm <sup>2</sup> bis zu 100 mA/cm <sup>2</sup> angelegt. Die Stromdichten variierten dabei je nach Versuchsreihe und vorgegebenen Einsatzgebiet (Desinfektion, Pharmazeutika).
Beschichtungsmethoden	Chemical Vapor Deposition (CVD), Mechanische Aufbringung
Trägermaterialien	Silizium, Niob, Titan, Graphit, leitfähige Keramiken, fluorierte Kunststoffe
Kontaktierungselektroden	Kupfer, Aluminium, Platin, diverse Mischoxide
Elektrodenabstand	2 bis 10 mm
Aktive Elektrodenfläche	Bis zu 5.000 cm <sup>2</sup> (in modulare Bauweise über mehrere Plattenelektroden)
Vorbehandlung	Filtrierung empfohlen
Umpolintervall	1 min bis 90 min

- **Elektrodenabstand vs. Leitfähigkeit  $\kappa$**

In Abhängigkeit von der jeweiligen Anwendung sind unterschiedliche Abstände zwischen den einzelnen Plattenelektroden zu wählen. Speziell für Flüssigkeiten mit einem hohen Gehalt an Schwebstoffen ist – neben einer vorgeschalteten Filtration – ein entsprechender Abstand der einzelnen Plattenelektroden einzuhalten, um ein Verstopfen des Durchflußreaktors zu vermeiden. Je größer der Elektrodenabstand, desto höher fällt allerdings der Widerstand zwischen den Elektroden aus (vgl. Abbildung 2-6).

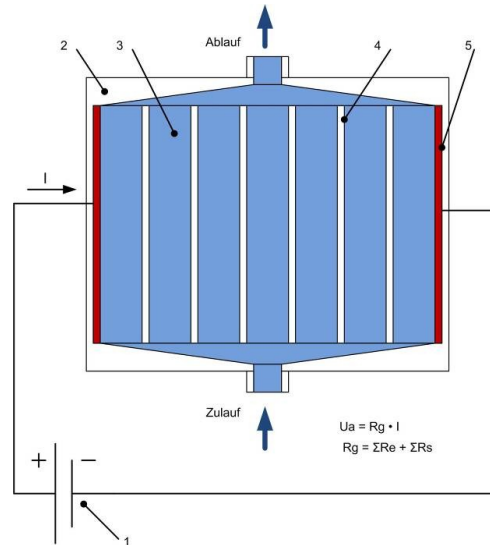


Abbildung 2-6: Schema einer Reaktorzelle mit sechs plattenförmigen Diamantelektroden – Spannungsquelle (1), Gehäuse (2), zu behandelndes Fluid (3), Diamantelektrode (4), Kontaktierungselektroden (5)

Über das Ohm'sche Gesetz ergibt sich daher bei einer galvanostatischen Betriebsweise ein hoher Spannungsabfall pro Abstand (vgl. 2. Kirchhoff'sches Gesetz – Serienschaltung von Widerständen). Hierdurch ergeben sich höhere Kosten für die Behandlung (sowohl Anschaffungskosten für entsprechend dimensionierte Netzgeräte als auch während des Betriebes selbst durch einen höheren Stromverbrauch). Daher ist wiederum bei der Behandlung von Flüssigkeiten mit einer geringen Leitfähigkeit  $\kappa$  (z.B.  $< 500 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) eine Verringerung des Plattenabstandes anzuraten. In den Gleichungen 2.3 bis 2.5 ist der Zusammenhang zwischen Spannung, Plattenabstand und Leitfähigkeit nochmals dargelegt.

$$\kappa = \frac{1}{\zeta} \quad \kappa = \frac{1}{\zeta} \tag{2.3}$$

$\kappa$ .....Leitfähigkeit

$\zeta$ .....spezifischer Widerstand

$$R = \frac{\zeta \cdot l}{A_Q} = \frac{l}{\kappa \cdot A_Q} \quad R = \frac{\zeta \cdot l}{A_Q} = \frac{l}{\kappa \cdot A_Q} \tag{2.4}$$

$l$ .....Länge (Abstand)

$A_Q$ ....Querschnittsfläche

Durch Einsetzen der Gleichungen 2.2 und 2.4 in das Ohmsche Gesetz zeigt sich nun, daß auf eine geringe Leitfähigkeit durch eine Verringerung der angelegten Stromdichte oder über eine konstruktive Verkleinerung des Abstandes reagiert werden kann, um die Teilspannungen möglichst gering zu halten.

$$U = R \cdot I = \frac{l}{\kappa \cdot A_Q} \cdot I = \frac{l}{\kappa} \cdot j \quad U = R \cdot I = \frac{l}{\kappa \cdot A_Q} \cdot I = \frac{l}{\kappa} \cdot j$$

(2.5)

Bei hohen Teilspannungen kann es zu einer starken Erwärmung des zu behandelnden Fluides kommen. Dies ist vor allem im Batch-Betrieb relevant, bei einer kontinuierlichen Betriebsweise ist das Fluid nur sehr kurz mit der Elektrodenoberfläche in Kontakt, zudem wird die aktive Oberfläche im Reaktor durch das nachströmende, unbehandelte Fluid kontinuierlich gekühlt.

- **Kontaktierungselektroden**

Da die Diamantelektroden auf einem Kunststoffträger nicht direkt kontaktiert werden können (vgl. Abbildung 2-6) erfolgt die Stromzufuhr über eigene Elektroden (Kontaktierungs- bzw. Randelektroden). Diese können aus unterschiedlichen leitfähigen Materialien gefertigt sein, ein Kriterium für die Auswahl eines geeigneten Werkstoffes stellt die mechanische und chemische Beständigkeit dar. Hierbei muß allerdings berücksichtigt werden, daß eine Materialauswahl für eine höhere Lebensdauer der Kontaktierungselektroden nicht auch gleichzeitig eine Steigerung der Energieeffizienz nach sich zieht. So weisen z.B. Kontaktierungselektroden aus Platin zwar eine höhere Lebensdauer auf, haben dafür aber auch die Nachteile eines höheren Anschaffungspreises sowie eines höheren Widerstandes im Vergleich zu Mischoxidelektroden, was letztlich in einem Anstieg der Elektrodenabwärme resultiert.

Es gibt daher Bestrebungen, die günstigeren Kontaktierungselektroden aus Mischoxid mit einer Beschichtung aus Platin (Pt) auszustatten und so die Vorteile beider Bauformen zu kombinieren.

- **Polaritätswechsel**

Mittels eines automatischen Polaritätswechslers kann die Ablagerung von Kalk auf der Elektrodenoberfläche vermieden werden. Hierdurch kann die aktive Elektrodenoberfläche wäh-

rend des gesamten Behandlungsprozesses konstant gehalten werden. Das optimale Umpolungsintervall ist entsprechend dem Gehalt an Härtebildnern im zu behandelnden Fluid anzupassen und kann daher von einigen Minuten bis zu einigen Stunden reichen. Speziell bei hohen Gehalten an Härtebildnern und einem geringen Umpolintervall ist daher eine automatische Umpoleinrichtung gegenüber einer manuellen Umpolung der Vorzug zu geben.

### 2.1.2 Weiterführende Oxidationsprozesse mit Diamantelektroden

Die Menge der elektrochemisch produzierten Oxidationsmittel (z.B. Chlorgehalt in Abbildung 2-7) hängt hauptsächlich von zwei Parametern ab – zum einen die aktive Oberfläche der Elektroden, zum anderen die angelegte Stromdichte. In der Abbildung 2-7 wird die Abhängigkeit des Gesamtchlorgehaltes für unterschiedliche Reaktorgrößen dargestellt. Hierfür wurde eine unterschiedliche Anzahl an BDD-Elektroden mit jeweils identer aktiver Grundfläche in Reaktoren verbaut. Um eine höhere Effizienz zu erreichen, wurde bei der Versuchsreihe zudem ein statischer Mischer in den Ablauf von Reaktor R1K bei der Versuchsreihe „R1K SM“ geschaltet (nähere Informationen hierzu sind in dem Kapitel 8 - Auswertung ausgeführt).

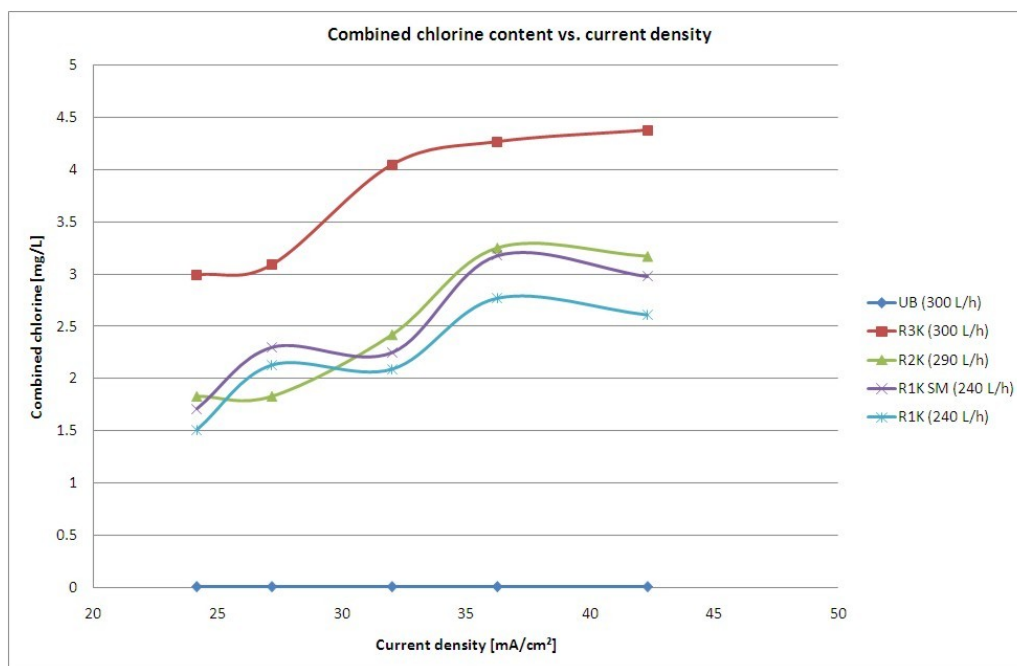


Abbildung 2-7: Gesamtchlorgehalt in Abhängigkeit der aktiven Fläche und der angelegten Stromdichte, UB: unbehandelte Wasserprobe, R3K: 9 Platten; R2K: 6 Platten und R1K: 3 Platten

## 2.2 Ozonierung

Ozon ist ein sehr reaktionsfreudiges Gas und zudem ein starkes Oxidationsmittel (vgl. Tabelle 2-1). Bedingt durch seine chemische Unbeständigkeit kann es allerdings nicht gelagert werden, was eine Produktion am jeweiligen Einsatzort bedingt. Aufgrund seiner oxidativen Eigenschaft wirkt es korrosiv, wodurch hohe Anforderungen an alle Materialien gestellt werden, mit denen das Gas in Berührung kommt (Produktion, Leitungen zum Transport) um einen stabilen und sicheren Betrieb gewährleisten zu können (vgl. ÖNORM EN 12255-14).

Im Zuge der Versuchstätigkeiten wurden unterschiedliche Ozongeneratoren eingesetzt, welche das Ozon basierend auf zwei verschiedenen Herstellungsprinzipien (Elektrolytische Generierung und Erzeugung mittels Corona-Entladung) produzieren. Nachfolgend sind die Aggregate in der chronologischen Abfolge ihres Einsatzes im Projekt beschrieben.

Für die Ozonerzeugung können – wie bereits erwähnt – neben der elektrolytischen Ozonerzeugung und der Produktion mittels stiller elektrischer Entladung (die sogenannte Corona-Entladung) auch noch photochemische Methoden (Erzeugung des Ozons mit UV-Licht bei  $\lambda = 140-190 \text{ nm}$ ) angewendet werden. Die Produktion über die stille elektrische Entladung stellt aber die derzeit am verbreitetste Methode dar. (Langlais et al., 1991, S. 109 ff)

Da die Produktion des Ozons und die Reaktion des Oxidationsmittels mit dem zu behandelnden Medium (Lösungen mit Komplexbildnern und pharmazeutische Leitsubstanzen, synthetisches und reales Abwasser) räumlich voneinander getrennt sind und alle im Projekt eingesetzten Reaktionskammern (Kontaktierung) für die Ozonbehandlung zu den unterschiedlichen Produktionsverfahren kompatibel sind, werden die zur Behandlung eingesetzten Kontaktierungsreaktoren getrennt davon beschrieben. In der Abbildung 2-8 sind die zur Ozonproduktion im Projekt verwendeten Verfahren graphisch dargestellt. Die Ozonerzeugung mittels Corona-Entladung wurde erst in der zweiten Projektphase eingesetzt.

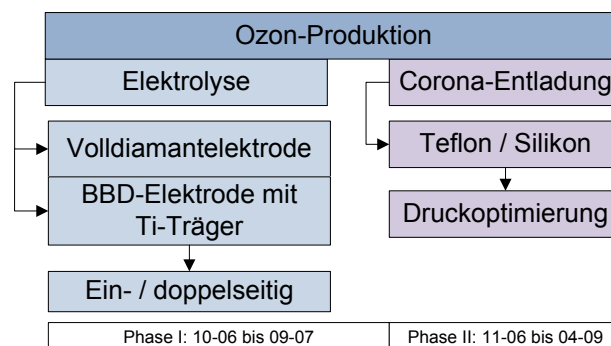


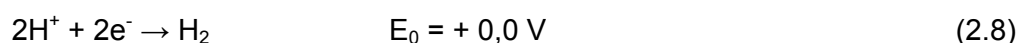
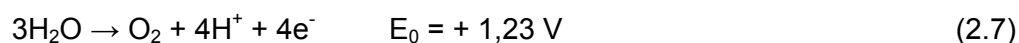
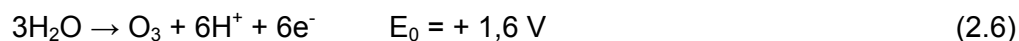
Abbildung 2-8: Im Projekt eingesetzte Erzeugungsverfahren



Bei beiden untersuchten Verfahren wurden mehrere Anstrengungen zur Optimierung der Produktionsmöglichkeiten unternommen. So erfolgte etwa der Einsatz unterschiedlicher Elektrodentypen und Bauformen bei der Elektrolyse. Für die Corona-Entladung wurden unterschiedliche Schlauchtypen eingesetzt, um die Systemdrücke zu optimieren und durch Auswahl beständigerer Schlauchtypen die Betriebsdauer zu erhöhen.

### 2.2.1 Elektrolytische Ozonerzeugung

Bei der elektrolytischen Ozonerzeugung wird aus einem Elektrolyten (beim Projekt wurde  $\text{NaH}_2\text{SO}_4$  eingesetzt) und einer angelegten Gleichspannung zwischen Kathode und Anode Ozon erzeugt. Hierbei kommt es an der Kathode zu einer simultanen Freisetzung von  $\text{H}_2$ . Nachfolgend sind die bei der Produktion relevanten chemischen Reaktionen dargelegt. (Eun-In et al., 2005)



Begründet durch das geringere Bildungspotential von Sauerstoff gegenüber jenem von Ozon (vgl. 1,23 V in Gl. 2.6 zu 1,6 V in Gl. 2.7) kommt es in einer parallel verlaufenden Nebenreaktion zu Bildung von Sauerstoff. Hierdurch erfolgt die Ausbildung eines  $\text{O}_3/\text{O}_2$ -Gemisches, wobei zudem noch die Instabilität des Ozonmoleküls und eine hieraus resultierende Zerfallsrate zu berücksichtigen ist. Aus diesem Grund sollen ozonführende Transportleitungen möglichst kurz gehalten werden.

Generell werden für die Produktion und den Einsatz von Ozon neben dem eigentlichen Ozongenerator mehrere zusätzliche Aggregate benötigt (Stromversorgung der Elektroden, Pumpe zur Umwälzung des Elektrolyten). Optional ist zusätzlich eine Kühlung des Generators vorzusehen. Im Gegensatz zur Behandlung mittels Anodischer Oxidation ist die Bereitstellung der Oxidationsmittel und die Reaktion mit dem zu behandelnden Medium räumlich voneinander getrennt. Dies eröffnet zwar eine höhere Flexibilität in der Auslegung des Kontaktreaktors (Blasensäule, Kontaktierung im Gegenstrom über eine Schüttung, Venturi-Injektor), bedeutet im Gegenzug aber auch eine vergleichsweise hohe Komplexität der Anlage, da zwei Reaktoren und die Verbindung dieser Reaktoren zueinander zu optimieren sind. Beim Einsatz von Ozon müssen zudem gewisse Sicherheitsvorkehrungen beachtet werden. So ist es beispielsweise notwendig, das im Überschuß produzierte und nicht reagierte / im Medium gelöste Ozon über einen Rest-Ozonvernichter zu führen.

Dieser kann zum Beispiel (wie im gegenständlichen Projekt) aus einer Schüttung aus dampfaktivierter Aktivkohle, Körnung ca. 3 mm) bestehen. Durch die Durchleitung des Restozons über die Aktivkohleschütte kommt es in Folge zu einer katalytischen Zersetzung des Ozonmoleküls in  $O_2$  und  $CO_2$ , wobei die Kohle verbraucht wird. Alternativ dazu, kann eine Ozonvernichtung über thermische Zersetzung ( $T > 350^\circ C$ ,  $t_R > 2$  Sekunden) oder eine katalytische Ozonvernichtung unter Einsatz von Palladium/CuO-MnO angewendet werden, wobei allerdings Temperaturen im Bereich von  $60-80^\circ C$  benötigt werden. Jedenfalls ist gemäß ÖNORM EN 1225-14 bei Verwendung von Ozongeneratoren sicherzustellen, daß das Abgas nach dem Ozonvernichter einen  $O_3$ -Gehalt  $< 0,02 \text{ mg/m}^3$  aufweist, wodurch sich der Einsatz von Sensortechnik zur Überwachung ergibt. Bei einer Überschreitung des Vorgabewertes an  $O_3$  muß sich der Ozongenerator automatisch abschalten.

Nachfolgend sind alle benötigten und optionalen Aggregate für den Betrieb eines Ozongenerators auf Elektrolysebasis dargestellt (vgl. Abbildung 2-9).

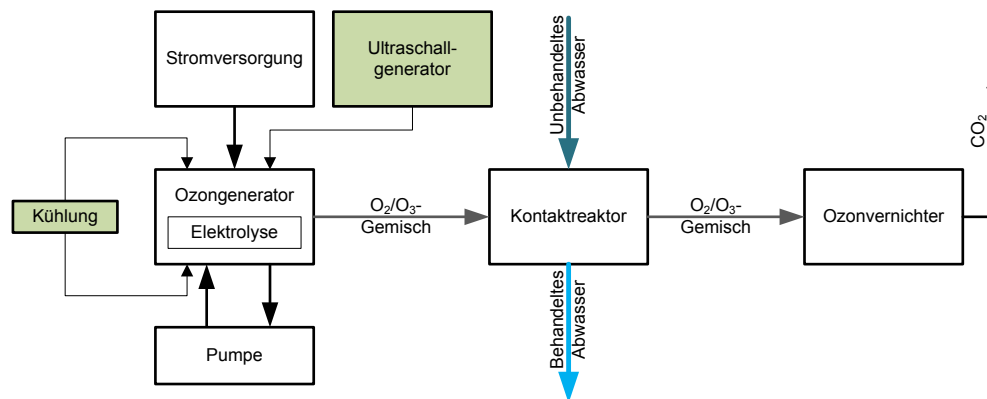


Abbildung 2-9: Komponenten für den Betrieb eines auf Elektrolyse basierenden Ozongenerators und nachgeschaltete Aggregate

In der Abbildung 2-9 ist weiters noch ein optionaler Ultraschallgenerator eingezeichnet. Dieser kann am Boden des in Abbildung 2-10 schematisch dargestellten Generators zur elektrolitischen Ozonerzeugung angebracht werden. Durch dieses zusätzliche Aggregat sollen die Strömungsverhältnisse im Elektrolytreservoir verbessert und eine Ausgasung des erzeugten Ozons unterstützt werden. Durch die eingeleitete Schwingungen treten die an der Anode produzierten Gasmoleküle schneller in die Gasphase über. In dem den Projekt vorgelagerten Versuchen konnte eine bis zu 9,81% verbesserte Ausgasung (Ozonkonzentration) erzielt werden. Im Durchschnitt ergab die Verbesserung der Ausgasung aber nur 4,94%, wodurch durch der erhöhte Aufwand für den Einsatz des Generators (Material-, Energie-, Wartungskosten) als nicht praktikabel angesehen wurde und diese Variante von der Herstellerfirma nicht weiter verfolgt wurde. (Auskunft Egger, Mail )

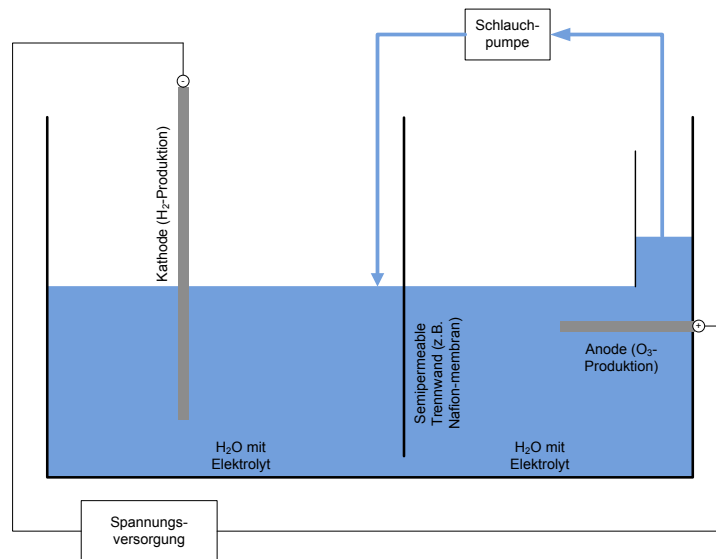


Abbildung 2-10: Schematischer Aufbau des Generators zur elektrolytischen Ozongewinnung

Der in der Abbildung 2-10 dargestellte Generator setzt sich primär aus dem Reaktorraum mit einer Teilung in ein Anoden- und ein Kathodenkompartiment zusammen. Weiters sind mehrere Peripheriegeräten (Netzgerät zur Spannungsversorgung, Schlauchpumpe zur Umwälzung des Elektrolyten und eine optionale Kühleinrichtung) für den Betrieb notwendig. Diese Aggregate können daher ebenfalls im weitesten Sinne dem Generator zugeordnet werden. Im Folgenden soll kurz auf die einzelnen Aggregate und ihre jeweilige Funktion eingegangen werden.

- **Spannungsversorgung**

Über ein Netzgerät werden die beiden Elektroden (Anode und Kathode) mit Gleichspannung (galvanostatischer Betrieb) versorgt. Die Stromdichten lagen im Projekt dabei im Bereich von  $2 \text{ A/cm}^2$ . Über die angelegte Gleichspannung wird dabei die benötigte Überspannung für die Ozonproduktion (vgl. Tabelle 2-1) generiert.

- **Schlauchpumpe / Kühlung**

Über die Schlauchpumpe kommt es zu einer kontinuierlichen Umwälzung des Elektrolyten zwischen den beiden Kompartimenten. Durch den Wärmeeintrag der Elektroden über den angelegten Strom kommt es zu einer Erwärmung des Elektrolyten. Da sich das Ozon bei höheren Temperaturen wieder zu  $\text{O}_2$  zu zersetzen beginnt, ist eine Kühlung im Sinne einer möglichst effizienten Ozonerzeugung sinnvoll. Bei kleinen Baugrößen – wie im Laborbetrieb – ist die Kühlung durch den Betrieb der Schlauchpumpe ausreichend.

Von Eun-In et al. (2005) wurden Untersuchungen zur Ozonausbeute und optimalen Betriebsbedingungen bei der elektrolytischen Ozonproduktion mittels Volldiamantelektroden durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß für eine optimale Ausbeute ein Kompromiß zwischen Betriebstemperatur und Löslichkeit eingegangen werden muß. Bei höheren Betriebstemperaturen wird die Ausgasung des gebildeten Ozons aus dem Elektrolyten unterstützt, nachteilig ist aber hierbei die verringerte Lebensdauer der Elektroden (Kombination aus aggressivem Medium und thermischer Belastung) zu sehen. Zudem kommt es bei höheren Temperaturen zu einem beschleunigten Zerfall des gebildeten Ozons zu Sauerstoff.

- **Elektroden**

Das zentrale Bauelement bei einem Generator zur elektrolytischen Ozonerzeugung stellen die Elektroden (im Besonderen die Anode) dar. An diese Bauteile werden die nachfolgenden Anforderungen gestellt:

- Hohe mechanische und chemische Stabilität
- Entsprechend hohe Überspannung (vgl. Gl. 2.2)
- Vermeidung metallischer Oberflächen

Bei den Elektroden (bzw. der Anode) wurden im Laufe der Versuchstätigkeit mehrere Bauformen eingesetzt. Zunächst kamen sogenannte Volldiamantelektroden zum Einsatz, diese werden über einen sogenannten „Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition“ erzeugt und zeichnen sich durch eine extreme chemische und thermische Stabilität aus. (ECHEM 2009) Eine Gegenüberstellung der jeweiligen Vor- und Nachteile dieser Bauform ist in Tabelle 2-3 zu finden.

Tabelle 2-3: Übersicht der Vor- und Nachteile beim Einsatz der MPCVD-Elektrode zur Ozonerzeugung

<b>MPCVD-Elektrode (Volldiamantelektrode)</b>	
<b>Vorteile</b>	<b>Nachteile</b>
Chemisch-thermische Stabilität	Sprödigkeit
Hohe Stromdichten	Schlechte Wärmeleitfähigkeit
Höhere Ozonausbeute	Preis

Volldiamantelektroden können zudem laut ECHEM (2009) mit höheren Stromdichten ( $j \geq 1 \text{ A/cm}^2$ ) betrieben werden, als dies mit den konventionellen – z.B. PVD-Diamant-Elektroden

auf einem Metallträger – möglich ist. Durch das Anlegen von höheren Stromdichten kann die Ozonausbeute gesteigert werden, wodurch die möglichen Einsatzbereiche des Ozongenerators erweitert werden.

Bedingt durch ihren homogenen Aufbau weist diese Bauform der Elektroden eine gute Haltbarkeit auf. Als nachteilig ist neben dem hohen Preis (500 € pro Stück vgl. Egger et al., 2007) vor allem die hohe Sprödigkeit der Elektrode anzuführen, wodurch ein routinemäßiger Elektrodentausch erschwert wird. Nachteilig ist ferner die hohe Wärmeleitfähigkeit der Elektroden, wodurch Abwärme aus der Spannungsversorgung der Elektroden an die Isolierungen der stromführenden Teile abgegeben werden. In der Tabelle 2-4 sind die Wärmeleitfähigkeiten von Diamant, von Stahl und Titan (relevant für die Nutzung von Elektroden auf einem Titanträger) und Kunststoff (PTFE) aufgeführt.

Tabelle 2-4: Wärmeleitfähigkeit unterschiedlicher Materialien

Wärmeleitfähigkeit $\lambda$	$10^{-6} \text{ W / m K}$
Diamant	140
Platin	70
Blei	35
Titan	22
Stahl (Ferrit)	30-60
Stahl (Austenit)	13-17
Titan	8,5
Titanlegierung	7 – 20
PTFE	0,25

Wie in der Tabelle 2-4 ersichtlich ist, fällt die Wärmeleitfähigkeit von Titan und Stahl bedeutend geringer aus, als jene von Diamant.

Durch die lokal hohen Temperaturen ergeben sich beim Einsatz von Volldiamantelektroden technische Schwierigkeiten bei der notwendigen Isolierung für die Kontaktierung der Elektroden. Die Isolierung übernehmen dabei mehrere wichtige Aufgaben. So sollen sie etwa den Austritt von Elektrolytflüssigkeit aus dem Reaktorinneren über die Halterungen der Elektroden verhindern. Weiters ist es notwendig, daß die stromführenden Zuleitungen isoliert werden, zum anderen haben sie auch eine Halterungsfunktion für die Elektrode (Anode), da die stromführende Anode nicht direkt in das Gehäuse des Generators eingebaut sein kann. An das Isolationsmaterial werden dementsprechend – im Hinblick auf den verwendeten Elektrolyten und die oxidationsmittelhaltige Gasphase im Generatorinneren – hohe Anforderungen

an die Chemikalien-, Ozon- und Temperaturbeständigkeit gestellt. In Laufe der ersten Projektphase wurden daher verschiedene Isolierungen (Gummi, Gummi mit Keramik-Kern) auf ihre Eignung hin untersucht (vgl. Menapace et al., 2007).

Die Temperaturspitzen führten letztlich zu einem Aufschmelzen der Isolierung; bei der gummiummantelten Isolierung mit einem Kern aus Keramik kam es ebenfalls zu einer Materialermüdung, da durch die Aufheiz- und Abkühlkurven während der Inbetrieb- und Außerbetriebnahmen des Generators temperaturbedingte Spannungsrisse auftraten. Aufgrund dieser Schwachstelle wurde mehrmals ein Elektrodenbruch verursacht, da sich die Elektrode aus der Halterung löste und dabei zerstört wurde.

- **BDD-Elektrode auf einem Titan-Träger**

Durch die dargelegten Nachteile erfolgte im weiteren Projektverlauf eine Umstellung der Anode auf bordotierte Diamantelektroden auf einem Titan-Träger. Bei dieser Bauform werden synthetisch erzeugte, bordotierte Diamantkristalle auf physikalischem Wege durch Einwalzen der Kristalle in den Titan-Träger aufgebracht. Vorteilhaft bei diesen Elektroden ist die vergleichsweise günstige Herstellung und die gute Wärmeleitfähigkeit dieser Bauform. Bei den Behandlungsversuchen mit dieser Elektrode waren daher handelsübliche Gummiisolierungen ausreichend. Zudem weist dieser Elektrodentypus nicht die Sprödigkeit der Volldiamantelektroden auf, ein Ein- und Ausbau der Elektroden zu Wartungszwecken ist leicht möglich.

In der Abbildung 2-11 sind die Bauformen der Diamantelektroden dargestellt, die während der Laborversuche in Phase I eingesetzt wurden.

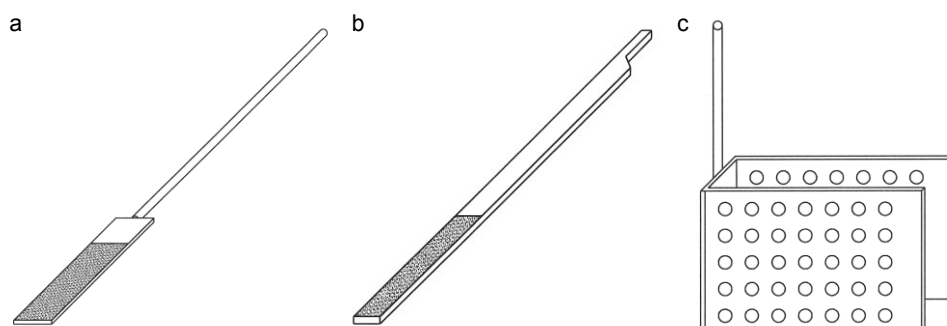


Abbildung 2-11: Eingesetzte Anodentypen (a) einseitig beschichtet, (b) beidseitig beschichtet, (c) Kathode

Wie in Abbildung 2-11 ersichtlich, wurden insgesamt zwei unterschiedlichen Variationen der Anode zur Ozonproduktion eingesetzt. In der ersten Version wurde die aktive BDD-Fläche ( $2,5 \text{ cm}^2$ ) einseitig aufgebracht (a in Abbildung 2-11), die Elektrode besteht aus einem qua-

derförmigen Träger aus Titan (Ti), auf dem einseitig die Beschichtung aufgebracht ist und einem zylinderförmigen Steg, über den die Kontaktierung erfolgt. Beide Komponenten sind über eine Schweißnaht miteinander verbunden. Dieser Übergang stellte letztlich die Schwachstelle dieser Elektrodenvariante dar. Zudem wird für das Schweißen eine Schutzgasatmosphäre (WIG-, und MIG-Schweißen) benötigt. Für beide Versionen des elektrolytischen Ozongenerators kam eine Kathode aus Titanblech (c in Abbildung 2-11) zum Einsatz. Das Blech wurde dabei jeweils mit 35 Bohrungen pro Seite versehen, um eine Zirkulation des Elektrolyten durch den Raum zwischen Anode und Kathode zu ermöglichen. Damit die Kathode die Anode von beiden Seiten umschließt wurde sie U-förmig gebogen. Die Detailzeichnungen für die in der Abbildung 2-11 dargestellten Elektroden sind im Anhang angeführt.

Im Lauf der Projektphase I kam daher eine adaptierte Variante der Elektrode (b in Abbildung 2-11) zum Einsatz. Dabei ist der Träger aus einem Stück gefertigt, was der Elektrode eine höhere Stabilität verleiht. Die BDD-Schicht ist auf der Ober- und Unterseite aufgebracht, da die Fläche insgesamt konstant gehalten wurde ( $2,5 \text{ cm}^2$  - vergleiche Volldiamantelektrode und Ti-Träger in Variante a) konnte die Bauform schmaler gewählt werden. Die Kontaktierung der Elektrode erfolgt an der verjüngt ausgeführten oberen Stirnfläche des Trägers.

Der gravierende Nachteil der Elektroden auf Ti-Träger-Basis besteht darin, daß der Träger und die aufgetragenen BDD-Kristalle eine unterschiedliche Wärmeausdehnung haben, wodurch es zu einem Abplatzen der aufgetragenen Schicht kommt. Durch diese Passivierung nimmt die Ausbeute an Ozon bei einer vorgegebenen Stromdichte kontinuierlich ab. Im galvanostatischen Betrieb ergibt sich durch die solcherart verringerte aktive Oberfläche ein Spannungsanstieg, wodurch in weiterer Folge auch eine weitere Erwärmung durch den gesteigerten Energieeintrag durch die Elektrode ins betrachtete System verzeichnet wird. Dieser Temperaturanstieg führt wiederum zu einem weiteren Anstieg der durch die unterschiedlichen Materialausdehnungskoeffizienten hervorgerufenen Passivierungseffekte und in weiterer Folge zu einer verkürzten Elektrodenhaltbarkeit. Hierdurch ist auch die anlegbare Stromdichte auf den  $\text{mA/cm}^2$ -Bereich begrenzt, da sich die Lebensdauer bei höheren Stromdichten weiter verkürzt (vgl. Tabelle 2-5).

Tabelle 2-5: Thermische Längenausdehnungskoeffizienten unterschiedlicher Materialien

Thermischer Längenausdehnungskoeffizient $\alpha$	$10^{-6} \text{ K}$
Diamant	0,9 – 1,2
Titan	8,5
Titanlegierung	8,6 – 9,3

Als Vorteil kann bei der elektrolytischen Ozonproduktion sowohl bei der Nutzung einer Voll-diamantelektrode, als auch bei der Verwendung einer konventionellen BDD-Elektrode auf einem Ti-Träger angeführt werden, daß in diesem Fall keine Hochspannung benötigt wird. Nachteilig ist allerdings die Handlung mit Chemikalien (Elektrolyt, Schwefelsäure), wodurch eine erhöhte Sorgfaltspflicht gegeben ist. In der Tabelle 2-6 sind zusammenfassend die Vor- und Nachteile der Ozonproduktion mittels der eingesetzten BDD-Elektroden dargelegt.

Tabelle 2-6: Übersicht der Vor- und Nachteile beim Einsatz der BDD-Ti-Elektrode zur Ozonerzeugung

BDD-Elektrode auf einem Träger aus Titan	
Vorteile	Nachteile
Gute Wärmeleitfähigkeit	Mangelnde Lebensdauer
Mechanische Stabilität	Niedrigere Stromdichten
Kostensparnis	

### 2.2.2 Ozonerzeugung über stille elektrische Entladung

Bei der Ozonproduktion mittels Corona-Entladung wird durch eine in einem Hochspannungsfeld hervorgerufene Stoßionisation aus dem Sauerstoffanteil der Luft (bzw. aus bereitgestelltem reinen Sauerstoff) Ozon erzeugt. Diese Methode wird vor allem bei der Bereitstellung von großen Mengen an Ozon (z.B. > 100 g/h) angewendet. In der Abbildung 2-12 ist der Aufbau einer Entladungsröhre für die Ozonproduktion dargestellt.



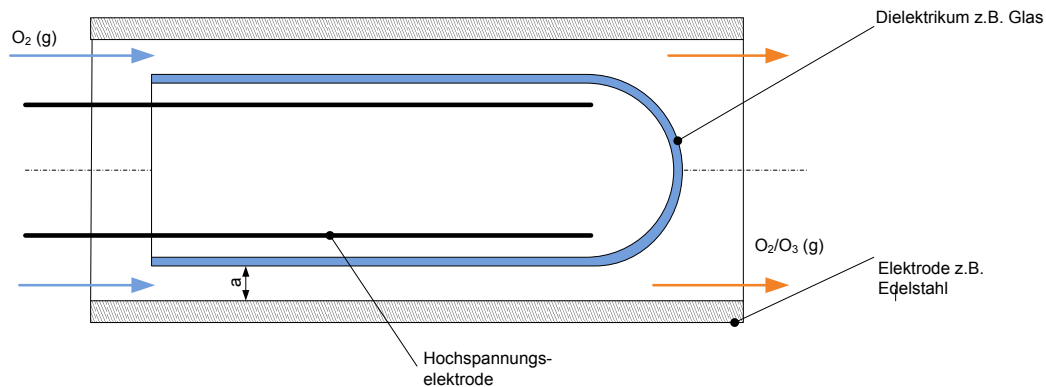
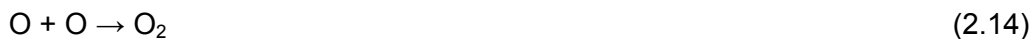


Abbildung 2-12: Schematischer Aufbau mittels Corona-Entladung zur Ozonerzeugung (Langlais et al., 1991, S 106)

Nach Magara et al. (1995) treten bei der Ozonerzeugung mittels stiller elektrischer Entladung zwischen den eingesetzten Elektroden folgende Reaktionen auf:



Dabei kommt es als Resultat aus den Zusammenstößen zwischen Elektronen und Sauerstoffmolekülen zur Auftrennung in Sauerstoffatome und O-Radikale. (Gl. 2.9 & 2.10). Diese beiden können dann unter Anwesenheit eines Katalysators Ozon (Gl. 2.11) bilden. Weiters besteht die Möglichkeit der Ozonbildung bei einer Reaktion von Sauerstoffmolekülen mit den Radikalen, wie in Gleichung 2.12 beschrieben.

Die Reaktionen 2.13 und 2.14 stellen Zerfallsreaktionen dar, die parallel zu den zuvor beschriebenen Bildungsreaktionen auftreten. Dabei gilt, daß der Zerfall des gebildeten Ozons und die Bildung der Sauerstoffmoleküle bei erhöhten Temperaturen beschleunigt ablaufen. Um die Ozonerzeugung möglichst effizient zu gestalten, sollten daher die Temperatur des eingeleiteten Rohgases ( $\text{O}_2$  oder Luft) keine hohen Temperaturen aufweisen und bei den Elektrodenoberflächen ebenfalls auf die Betriebstemperatur geachtet werden.

In der Abbildung 2-13 ist der prinzipielle Verfahrensaufbau bei dieser Art der Ozonproduktion dargestellt. Dabei zeigt sich, daß bei der Verwendung von Umgebungsluft als Ausgangsstoff für die Ozonproduktion (grün hinterlegte Route) eine Reihe von Hilfsaggregaten zur Aufberei-

tung des Luftstromes – zusätzlich zur eigentlichen Produktionseinheit – benötigt wird. Als nachteilig ist hierbei anzuführen, daß vom gesamt bereitgestellten Volumenstrom an Umluft nur max. 21 % (Sauerstoffanteil) für die Ozonproduktion genutzt werden können. Zudem besteht die Möglichkeit des Auftretens von Verunreinigungen oder sonstigen Nebenreaktionen in der Kathodenröhre beim Einsatz von Umluft.

Während beim Einsatz von Sauerstoff in einem für den Betrieb mit Umgebungsluft ausgelegten Generator eine Steigerung der Effizienz (bezogen auf die Produktionskapazität) um den Faktor 1,7 möglich ist, kommt es beim Einsatz von Luft in einem für den Einsatz von Sauerstoff ausgelegten System sogar zu einer Verminderung um den Faktor 2,5. (Langlais et al. 1991, S. 108 ff)

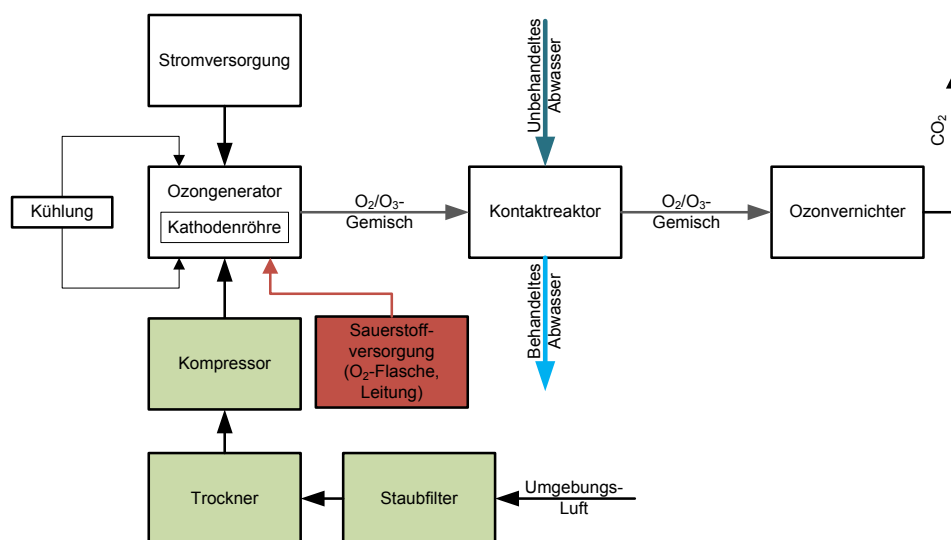


Abbildung 2-13: Ozonerzeugung mittels stiller elektrischer Entladung – Ozongenerator inklusive Hilfsaggregate und Reaktionskammer

Bei der Verwendung von Sauerstoff (rote Route) kann der Verfahrensaufbau deutlich vereinfacht werden. Der Einsatz von Sauerstoff über Leitungen / die Verwendung von Druckflaschen stellt dementsprechend die gängige Praxis in der Industrie dar, zudem lassen sich hierbei höhere Ozonkonzentrationen erzielen.

Nachfolgend sind die Hilfsaggregate in ihrer Funktion für den Einsatz von Luft als Rohgas kurz beschrieben:

- **Kühlung**

Da es bei der Corona-Entladung zu Energieverlusten aus dem System in Form von Abwärme kommt, kommt der Kühlung des Prozeßgases eine entsprechende Bedeutung zu. Am effizientesten ist hierbei eine Flüssig-Kühlung beider Elektroden (also sowohl der Hochspan-

nungs- als auch der Grundelektrode). Da im Falle eines Bruches des Dielektrikums ein Kurzschluß bei Eintritt der Kühlflüssigkeit (z.B. Wasser) die Folge ist, wird aus Sicherheitsgründen oftmals nur die Grundelektrode gekühlt. (Langlais et al. 1991, S. 108 ff)

Die Spaltbreite  $a$  (vgl. Abbildung 2-12) ist wichtig für die erzielte Kühlleistung und Abhängig von der jeweiligen Bauform des Ozongenerators. Beim Einsatz von Umgebungsluft liegt sie im Bereich von 2,5-3,2 mm, bei der Nutzung von Sauerstoff wird die Spaltbreite auf 1-1,5 mm vermindert. Durch die kompaktere Bauweise muß dann allerdings mehr Abwärme aus dem System abgeführt werden. (Langlais et al. 1991, S. 108 ff)

- **Staubfilter**

Beim Einsatz von Umgebungsluft als Rohgas für den Ozongenerator kommt es ohne einem dem OG vorgeschalteten Staubabscheider zu einer beständigen Ablagerung von Staub und Schmutz in der Kathodenröhre, worunter die Effizienz des Produktionsverfahrens leidet. Über einen vorgelagerten Filter können diese Ablagerungen vermieden werden, wodurch die Lebensdauer der Röhre erhöht wird. Zudem ist die Filtereinheit in der Regel leichter zu wechseln, als die Kathodenröhre.

- **Trockner**

Feuchtigkeit ist aus zwei Gründen bei Ozongeneratoren problematisch. Zum einen wird durch die Feuchtigkeit die Effizienz der Ozonerzeugung herabgesetzt, zum anderen kann sich unter Anwesenheit von Stickstoff aus der Umgebungsluft und Feuchtigkeit im Ozongenerator Salpetersäure bilden (vgl. Langlais et al. 1991, S. 103 ff). Die entsprechenden Bildungsreaktionen sind in den Gleichungen 2.15 bis 2.19 dargestellt.



Beim Einsatz von Luft als Rohgas fallen unter normalen Betriebsbedingungen 3 bis 5 g an Salpetersäure pro kg an Ozon an. Bei höheren Feuchtegehalten nimmt die gebildete Menge an  $\text{HNO}_3$  zu, wodurch sich ein Korrosionsproblem beim Betrieb des Generators ergibt. Zudem kommt es durch die Anwesenheit von Wasser und diversen Verunreinigungen (z.B.

Kohlenwasserstoffe) zur Ausbildung von Nebenreaktionen, wodurch der produzierte Ozonstrom durch Nebenprodukte (z.B. diverse Peroxide) verunreinigt wird.

- **Kompressor**

Der Kompressor wird benötigt, um die Umgebungsluft mit einem entsprechenden Vordruck durch die Kathodenröhre zu leiten. Je nach Anwendungsgebiet und benötigten Volumenströmen sind unterschiedliche Baugrößen auszuwählen.

In der Abbildung 2-14 ist der Aufbau des Ozongenerators dargestellt, wie er für die Versuchsreihen in der zweiten Projektphase eingesetzt wurde.

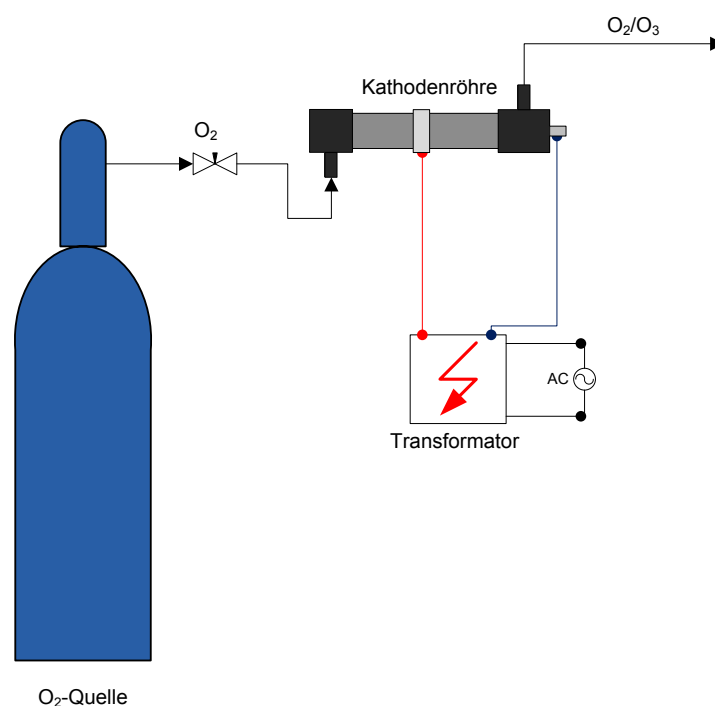


Abbildung 2-14: Ozonerzeugung mittels Kathodenröhre – Versuchsaufbau im Projekt

In der Tabelle 2-7 sind die technischen Daten für den auf der Technikumsanlage eingesetzten Ozongenerator aufgelistet.

Tabelle 2-7: Technische Daten Ozongenerator Oxy3 O-1011

Parameter	Wert
Spannung	230 V
Frequenz	50 Hz
Sicherung	0,5 AT
Maximale Leistungsaufnahme	15 W
Maximale Ozonleistung	1,4 g/h
Sauerstoffdurchfluß	0,1-3,0 L/min
Abmessungen (L x B x H)	340 x 115 x 180 mm
Gewicht	2,5 kg

Für die Bereitstellung des Sauerstoffs wurde im Laborbereich zunächst eine 5 L-O<sub>2</sub>-Flasche verwendet, in späteren Versuchsreihen im Labor (und letztlich auch auf der Technikumsanlage) wurde um Kosten zu sparen und die Lieferzeiten zu minimieren, eine 50 L-Flasche eingesetzt. Der O<sub>2</sub>-Volumenstrom von der Flasche in die Kathodenröhre wurde dabei über einen federbelasteten Kolbendruckminderer (Serie Falke der Firma Greggensen) herangezogen (Greggensen 2009). Der Druckminderer ist mit einem Durchflußmesser ausgestattet, über den Volumenströme von 0,5 bis 15 L/min eingestellt werden können (Einstellgenauigkeit ± 10 % vom Einstellwert). In den Versuchsreihen wurden nur Einstellungen von 0,5 bis 3 L/min getestet, um die Schlauchverbindungen im Inneren des Gerätes nicht zu überlasten.

Für die Zu- und Ableitungen der Gasströme in die Kathodenröhre und aus dem Generator hin zur Reaktionseinheit, wurden in einer ersten Version des Generators Schläuche aus Silikonkautschuk verwendet. Da dieser Kunststoff auf Dauer nicht gegen Ozon beständig ist, erfolgte eine Umrüstung des Generators vor Beginn der Technikumsversuche (siehe Kapitel Versuchsreihen) auf PTFE-Schläuche. Diese sind zwar ozonbeständig, bereiteten allerdings aufgrund ihrer mangelnden Flexibilität bei den Übergängen der Aggregate beim Druckaufbau im System Schwierigkeiten (vgl. aufgenommene Druckkurven mit unterschiedlichen Schlauchtypen). Aus diesem Grund wurden in der Letztversion des Generators (diese Version kam dann bei den Technikumsversuchen zum Einsatz) ein ozonbeständiger Kunststoff herangezogen, der über eine Flexibilität wie Silikonschläuche verfügt.

- **Vor- und Nachteile der Ozonproduktion mittels Corona-Entladung**

Als größter Vorteil der stillen elektrischen Entladung zur Ozonproduktion ist sicher die vergleichsweise lange Erfahrung mit dieser Technologie zu nennen. Dies zeigte sich auch bei

der Betriebsstabilität im Vergleich zu den im Projekt eingesetzten Elektroden. So konnten die Reaktoren mit den BDD-Ti-Träger-Elektroden in den Laborversuchen nur rund 20 Stunden betrieben werden. Unter idealen Bedingungen (einmolare  $\text{NaHSO}_4$  als Elektrolyt, Elektrodenabstand 2,1 mm, durchlässige Trennwand) sind rund 80 Stunden möglich (Egger, 2009). In der einschlägigen Literatur wird beim Einsatz von Volldiamantelektroden von einer maximalen Elektrodenlebensdauer von 4.000 Stunden ausgegangen (vgl. Eun-In et al., 2005).

Beim Einsatz der stillen elektrischen Entladung ist zudem der Wegfall an Chemikalien und der damit verbundene Sorgfaltspflicht anzuführen. Bei der elektrolytischen Ozonerzeugung ist eine Wartung und Kontrolle des Elektrolytpegels erforderlich, zudem ist ein Wechsel der Elektroden und eine Kontrolle der Dichtungen und Schläuche notwendig, die bei der stillen elektrischen Entladung ebenfalls wegfällt (mit Ausnahme der Dichtheitsprüfung).

In der Tabelle 2-8 sind die Vor- und Nachteile beider Produktionsverfahren gegenübergestellt.

Tabelle 2-8: Verfahrensvergleich elektrolytische Ozonproduktion und Erzeugung mittels Corona-Entladung

<b>Stille elektrische Entladung</b>	
Vorteile	Nachteile
Betriebsstabilität	Energieaufwand
Keine Chemikalien	Geringe Konzentrationen
<b>Elektrolytische Erzeugung</b>	
Vorteile	Nachteile
Bessere Löslichkeit	Mangelnde Lebensdauer
Höhere Konzentrationen	Höhere Anforderungen an den Benutzer

### 2.2.3 Kontaktierung

Für eine optimale Behandlung der untersuchten Abwässer mittels des erzeugten Ozons kam der Kontaktierung in den beiden Phasen eine große Bedeutung zu. Nach Langlais et al. (1991) können für die Dispergierung von Ozon in Wasser unterschiedliche Verfahren herangezogen werden. Ein Überblick über die gängigen Methoden wird in der Tabelle 2-9 gegeben.

Tabelle 2-9: Verfahren für die Dispergierung von Gasen (Ozon) in Wasser

Verfahren	Varianten
Blasensäule	---
Mischer	Dynamisch/Statisch
Injektoren	Druck-/Saugseite
Füllkörperkolonnen	---
Sprühreaktoren	---
Alternative Methoden	U-Rohre, Kombinationen, Trägermedien

Allen abgebildeten Möglichkeiten ist gemein, daß sie eine möglichst feine Verteilung der Gas- in der Flüssigphase anstreben, um eine hohe Effizienz der Behandlungsstufe (Trinkwasseraufbereitung, Brauchwasserdesinfektion, Behandlung von Spurenverunreinigungen) zu erzielen.

Bei den genannten Verfahren soll diese Vorgabe durch einen Energieeintrag in das System erreicht werden, wobei der zu überwindende Druckverlust (z.B. Gasverteilerböden, Düsen zur Erzeugung eines feinen Sprühnebels aus dem zu behandelnden Wasser bzw. die benötigte kinetische Energie für Rührer nicht unwesentlich zur Kostenfrage solcher Systeme beitragen).

Da oftmals ein Verfahrensschritt für die Kontaktierung nicht ausreichend ist, bzw. Versuche gezeigt haben, daß durch eine Kombination einer oder mehrerer unterschiedlicher Stufen insgesamt eine Effizienzsteigerung erzielt werden kann, erfolgte auch im Rahmen des Projektes eine Serienschaltung mehrerer Aggregate

Die Blasensäule stellt eine gängige Kontaktierungsvariante dar, da abgesehen vom Energieaufwand für die Komprimierung des Rohgases für den Ozongenerator (Luft, Sauerstoff) kein Energieaufwand vonnöten ist. In den einschlägigen Laborversuchen war dieser Aufbau daher recht häufig vertreten. Eine Adaptierung kann durch den Einsatz von Rührwerken vorgenommen werden, im Labormaßstab ermöglicht dies eine zusätzliche Vermischung. Für den Einsatz von Rührwerken ergeben sich allerdings im Bereich der industriellen und kommunalen Anwendung relativ bald Beschränkungen, wodurch der Einsatz von statischen Mixern in einem Nebenstrom von Vorteil ist (Sulzer, 2009).

Ein Beispiel für eine Kombination aus unterschiedlichen Verfahren stellt ein „Kerag-Turbine-Contactor“ (Langlais 1991) dar, der aus einer Kombination aus Gasinjektor in eine Flüssigkeit und Blasensäule besteht. Weiters ist hier der Karman-Contactor (Gao et al., 2005) anzu-

führen, dieser setzt sich aus einem Karma-Mixer (statischer Mischer) und einem Gasinjektor in einen Flüssigkeitsstrom zusammen.

Eine Sonderform stellt die von Ward et al. (2006) angewandte Kontaktierungsmethode dar. Hierbei wird Ozon in Volasil™245 (eine Chemikalie die als Wärmetauscherflüssigkeit eingesetzt wird) in Lösung gebracht. Wobei Ozon eine um den Faktor 10 erhöhte Löslichkeit als in Wasser hat. Die Lösung kann nun mit dem zu behandelnden Abwasser kontaktiert werden, was über einen statischen Mischer der Fa. Sulzer erfolgt. Hierdurch werden die Schadstoffe extrahiert und durch das Oxidationsmittel oxidiert. In einem letzten Verfahrensschritt wird das Lösungsmittel vom Wasser abgetrennt und kann nun wieder mit dem Ozon beladen werden. Für die Behandlung im Projekt wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt (vgl. Abbildung 2-15).

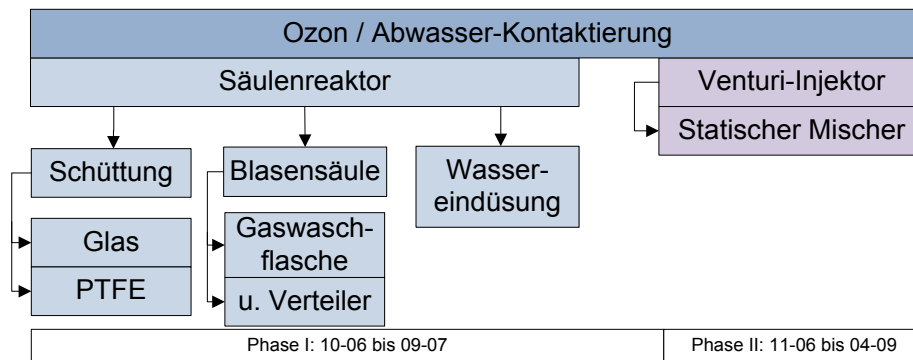


Abbildung 2-15: Im Projekt eingesetzte Kontaktierungsmethoden für die Ozonierung

In der ersten Projektphase wurde ein Säulenreaktor für die Kontaktierung des Oxidationsmittels mit dem zu behandelnden Abwasser genutzt, wobei das Ozon im Gegenstrom zum Abwasser geführt wurde. Um eine möglichst große Oberfläche erzielen zu können, wurde das Abwasser zusätzlich über eine Düse fein in der Reaktionssäule verteilt.

Das Oxidationsmittel wurde dabei durch den Gasdruck über dem Elektrolytspiegel im verschlossenen Elektrolysebehälter mittels eines Verbindungsstückes in den Säulenreaktor geleitet. Die Zufuhr des Gases in den Reaktionsraum erfolgt somit selbständig, ohne daß es einer Absaugvorrichtung bedurfte. Diese Herangehensweise ist zwar vom energetischen Gesichtspunkt betrachtet günstig, führt aber letztlich zu einer geringeren Effizienz des Verfahrens, da der Förderdruck des Gases begrenzt ist und somit auch die Baugrößen (Förderstrecke) entsprechend limitiert sind.

Um die Kontaktierung zu verbessern, wurden Versuche unternommen, um das System der Gegenstromführung im Säulenreaktor zu verbessern. Über eine Schüttung sollte es zu einem Verrieselungseffekt kommen, wie dies bei dem in der chemischen Verfahrenstechnik bewährten Füllkörperkolonnen der Fall ist. Durch den Einsatz diverser Gebilde mit großer



Oberfläche (z.B. Raschig-Ringe, Kugeln aus Glas sowie PTFE-Kugeln) sollte es durch diese poröse Schüttungen im Säulenreaktor zu einer deutlichen Verbesserung kommen (vgl. Abbildung 2-16). Um zu verhindern, daß die eingesetzten Füllkörper mit dem flüssigen Medium nach unten in den Vorlagenbehälter ausgetragen werden, wurde in den unteren Teil der Reaktorsäule ein Siebboden eingebaut.

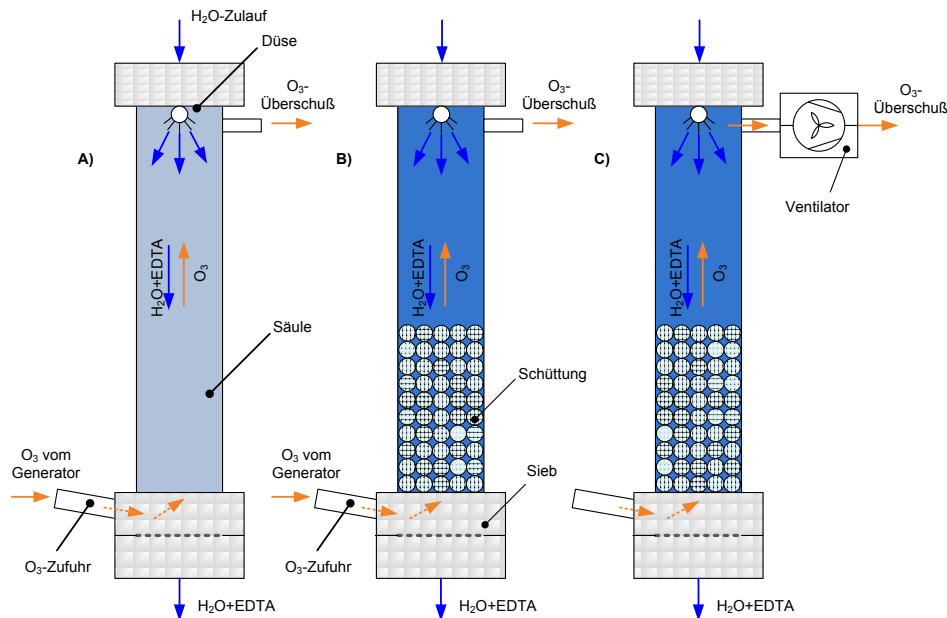


Abbildung 2-16: Schematische Darstellung der Reaktionssäule; A: ohne Füllkörper; B: mit Füllkörper; C: mit O<sub>3</sub>-Absaugung

Bei den mit dieser Konfiguration durchgeführten Abbaubersuchen (EDTA-versetztes, destilliertes Wasser und EDTA-versetztes synthetisches Abwasser) zeigte sich jedoch, daß der Gasdruck des Oxidationsmittels nicht ausreicht, und das überschüssige Ozon somit nicht am oberen Ende der Säule ausgetragen wird. Durch das zu behandelnde Wasser erfolgte eine Aufstauung der Flüssigphase in der Schüttung, wodurch das Ozon letztlich mit dem Wasser in den Vorlagenbehälter mitgetragen wurde. Der Nachweis erfolgte dabei mit einem iodgetränkten Tuch, welches an der O<sub>3</sub>-Austrittsstelle der Reaktionssäule platziert wurde. Während bei der Kontaktierungsvariante ohne Füllkörper eine deutliche Braunfärbung des Tuches einsetzte, blieb eine Verfärbung bei denselben Betriebsbedingungen der Ozongenerators und der Füllkörperschüttung im Säulenreaktor aus.

Eine Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen O<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O konnte somit nicht realisiert werden, wie auch die mangelhaften Abbauraten zeigten. In einer weiteren Ausbaustufe der Reaktorsäule wurde daher der Versuch unternommen, das überschüssige Ozon durch das Anlegen eines leichten Unterdruckes an der Ozonaustrittsstelle der Säule abzuführen. Trotz dieses zusätzlichen apparativen Aufwandes konnten auch hier keine nennenswerten Erfolge

hinsichtlich eines gesteigerten EDTA- und CSB-Abbaus erzielt werden. Letztlich wurde der unter Abbildung 2-16 dargestellte Versuchsaufbau zur Kontaktierung verworfen.

Da in einschlägigen Versuchen zur Ozonierung von Kläranlagenabläufen und Branchenabwässern oftmals eine Blasensäule eingesetzt wird, wurde dieser Versuchsaufbau mit dem elektrolytischen Ozongenerator ebenfalls untersucht. In einschlägigen Forschungsarbeiten kommt diese sowohl in relativ einfacher Ausführung im Batch-Betrieb im Labormaßstab (200 mL bis 500 mL) vgl. Bacioglu & Ötke 2003, Schuhmacher 2006; Smeets et al. 2006; als auch in kontinuierlicher Betriebsweise im Technikumsmaßstab zur Anwendung (Ternes 2003, Huber 2005). In der Abbildung 2-17 sind mögliche Bauformen dargestellt.

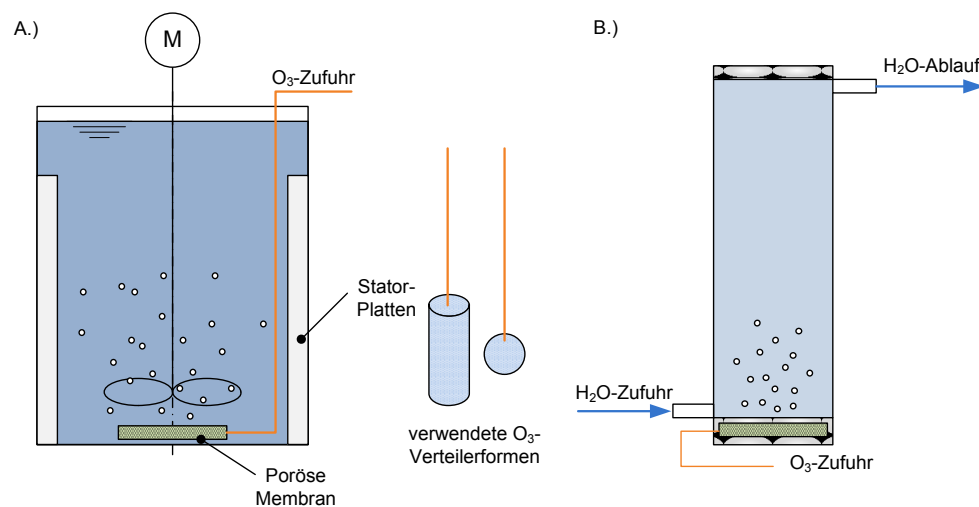


Abbildung 2-17: Schematische Darstellung der Bauformen von Blasensäulen; A: Batch-Betrieb im Labormaßstab mit unterschiedlichen O<sub>3</sub>-Verteilern; B: Kontinuierlicher Betrieb im Technikumsmaßstab

Im Laborbereich wurde zur Kontaktierung der Gasphase eine handelsübliche Gaswaschflasche genutzt. Das produzierte Oxidationsmittel wurde dabei in die Flasche eingeleitet und über eine poröse Scheibe in Form von feinen Gasbläschen in der zu behandelnden Flüssigkeit verteilt. Durch die optionale Verwendung eines Magnetrührers ist zudem eine gute Durchmischung im Inneren der Glasflasche gewährleistet.

Bei der elektrolytischen Ozonproduktion war – wie bereits geschildert – der Gasdruck nicht ausreichend, um den Druck der Flüssigkeitssäule zu überwinden, wodurch kein Abbau in EDTA-Versuchen registriert wurde (vgl. Zwischenbericht 2007). Dies war auch einer der Gründe, warum letztlich die Ozonproduktion mittels stiller elektrischer Entladung für die weiterführenden Versuche eingesetzt wurde. Da hierbei die Gasversorgung (O<sub>2</sub>-Flaschen von Linde, Reinheit 99,9%) über ein Reduzierventil von 0,5 L/min bis 3 L/min eingestellt werden konnte, waren für die Einleitung des O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>-Gemisches ausreichende Förderdrücke vorhan-

den. Neben einer Gaswaschflasche wurden noch weiterführende Versuche zum EDTA-Abbau (vgl. Kapitel Versuchsreihen) ausgeführt, wobei die Abhängigkeit von der jeweilig eingesetzten Verteilerform (Zylinder, Kugel, Verteilerboden aus einer PTFE-Schüttung – vgl. Abbildung 2-17) untersucht wurde.

- **Kontaktierung bei der Ozonerzeugung mittels stiller elektrischer Entladung**

Für die Einbringung des gasförmigen Oxidationsmittels in das Fluid wurde in der zweiten Projektphase – sowohl für die Laborversuche mit Branchenabwässern als auch für die Technikumsversuche – ein Venturi-Injektor herangezogen. Dieses Aggregate zeichnet sich durch die kompakte Bauform, den sehr stabilen Betrieb und den breiten Einsatzbereich (Labor: 10 L/h bis 50 L/h; Technikum: 100 L/h bis 250 L/h) aus.

Die Funktionsweise des Injektors beruht auf der Ausbildung eines Unterdruckes am engsten Querschnitt des Aggregates. An diesem ist eine Zuleitung für Gase angeordnet, wodurch diese in den Venturi eingesaugt und so mit der Flüssigkeit in Kontakt gebracht werden. Bedingt durch den Anstieg der Strömungsgeschwindigkeit des Fluides an diesem Punkt (Kontinuitätsgleichung – Gl. 2.20) kommt es zudem zu einer Ausbildung einer turbulenten Strömung, wodurch noch zusätzlich die Durchmischung von Gas- und Flüssigphase unterstützt wird.

$$Q = A_1 \cdot w_1 = A_2 \cdot w_2 \quad Q = A_1 \cdot w_1 = A_2 \cdot w_2$$

(2.20)

In der Abbildung 2-18 ist der Aufbau eines Venturi-Injektors schematisch dargestellt. Für die Ermittlung der Abhängigkeit des Druckes vom Volumenstrom durch den Injektor kann die Bernoulli-Gleichung herangezogen werden.

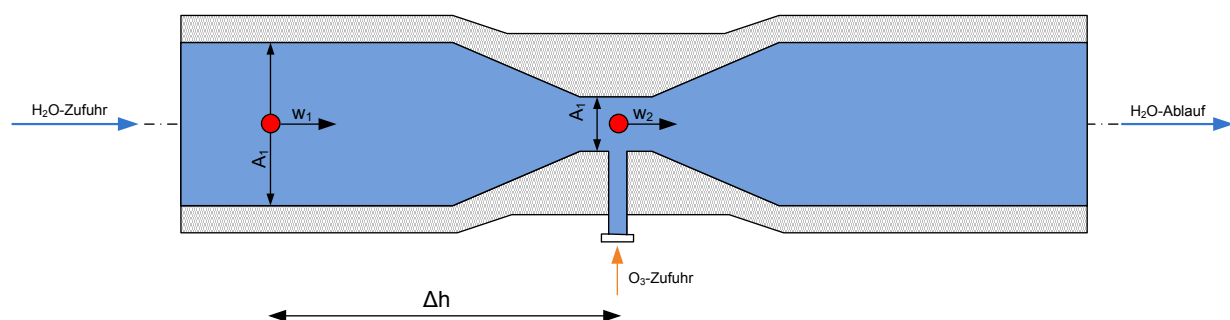


Abbildung 2-18: Schematischer Aufbau eines Venturi-Injektors für die Kontaktierung von  $O_3$  mit Wasser

Für die Berechnung werden zwei Punkte herangezogen. Punkt 1 wird im Zulauf in den Venturi mit Innendurchmesser  $D_1$  festgelegt, als Punkt 2 wird der verjüngte Querschnitt im Venturi gewählt. Näherungsweise wird dieser mit der Ozon-Zuleitung gleichgesetzt.

$$p_1 + \frac{w_1^2 \cdot \rho_f}{2} + \rho_f \cdot g \cdot h_1 = p_2 + \frac{w_2^2 \cdot \rho_f}{2} + \rho_f \cdot g \cdot h_2$$

$$p_1 + \frac{w_1^2 \cdot \rho_f}{2} + \rho_f \cdot g \cdot h_1 = p_2 + \frac{w_2^2 \cdot \rho_f}{2} + \rho_f \cdot g \cdot h_2 \quad (2.21)$$

$$\Delta p = p_1 - p_2 = (w_1^2 - w_2^2) \cdot \frac{\rho_f}{2} + \rho_f \cdot g \cdot (h_1 - h_2)$$

$$\Delta p = p_1 - p_2 = (w_1^2 - w_2^2) \cdot \frac{\rho_f}{2} + \rho_f \cdot g \cdot (h_1 - h_2) \quad (2.22)$$

$$\chi = \frac{A_2}{A_1} \quad x = \frac{A_2}{A_1} \quad (2.23)$$

$$\Delta p = \left( \frac{1}{\chi^2} - 1 \right) \cdot \frac{\rho_f}{2} \cdot Q^2 + \rho_f \cdot g \cdot \Delta h \quad \Delta p = \left( \frac{1}{x^2} - 1 \right) \cdot \frac{\rho_f}{2} \cdot Q^2 + \rho_f \cdot g \cdot \Delta h$$

$$(2.24)$$

Für die Versuche im Labormaßstab kam eine Wasserstrahlpumpe der Firma Carl Roth zum Einsatz, diese wurde im Ablauf mit unterschiedlichen porösen Verteilerkörpern betrieben, um die Kontaktierung der Gas- mit der Flüssigphase nochmals zu verbessern. Durch den dabei auftretenden Druckverlust im Übergang zu den Verteilerkörpern traten allerdings Leckagen beim Zulauf zum Venturi auf, wodurch letztlich auf den Einsatz der Verteilerkörper verzichtet wurde. In der Tabelle 2-10 sind die technischen Daten für das Aggregat zusammengefaßt.

Tabelle 2-10: Technische Daten Venturi-Injektor, Laboranlage

Modelnummer	Material	$D_Z$		$L_G$	$L_{D2}$	$D_1$		$D_2$		Max. Durchfluß.
		[mm]	[“]	[mm]	[mm]	[“]	[mm]	[“]	[m <sup>3</sup> /h]	
7366.1	PP	4,7	---	210		7,5	---	1,5	---	1-3

$D_Z$  Innen-Durchmesser der Zuleitung (Ozonzufuhr)

$D_1$  Innen-Durchmesser im Zu- und Ablauf des Injektors

$D_2$  Innen-Durchmesser im verjüngten Querschnitt des Injektors

$L_G$  Gesamtlänge des Venturi-Injektors

$L_{D2}$  Länge vom Wasserzulauf bis zum minimalen Querschnitt  $D_2$

Für den auf der Laboranlage eingesetzten Injektor ergeben sich die nachfolgenden Abhängigkeiten vom Volumenstrom  $Q$ , für die Parameter Differenzdruck  $\Delta p$  und die Strömungsgeschwindigkeiten  $w_1$  und  $w_2$  (vgl. Abbildung 2-19). Durch die Abhängigkeit des Differenzdruckes  $\Delta p$  von  $Q^2$  kommt es zu einem quadratischen Abstieg der Differenz, während für die beiden Fluidgeschwindigkeiten lineare Abhängigkeiten vorliegen.

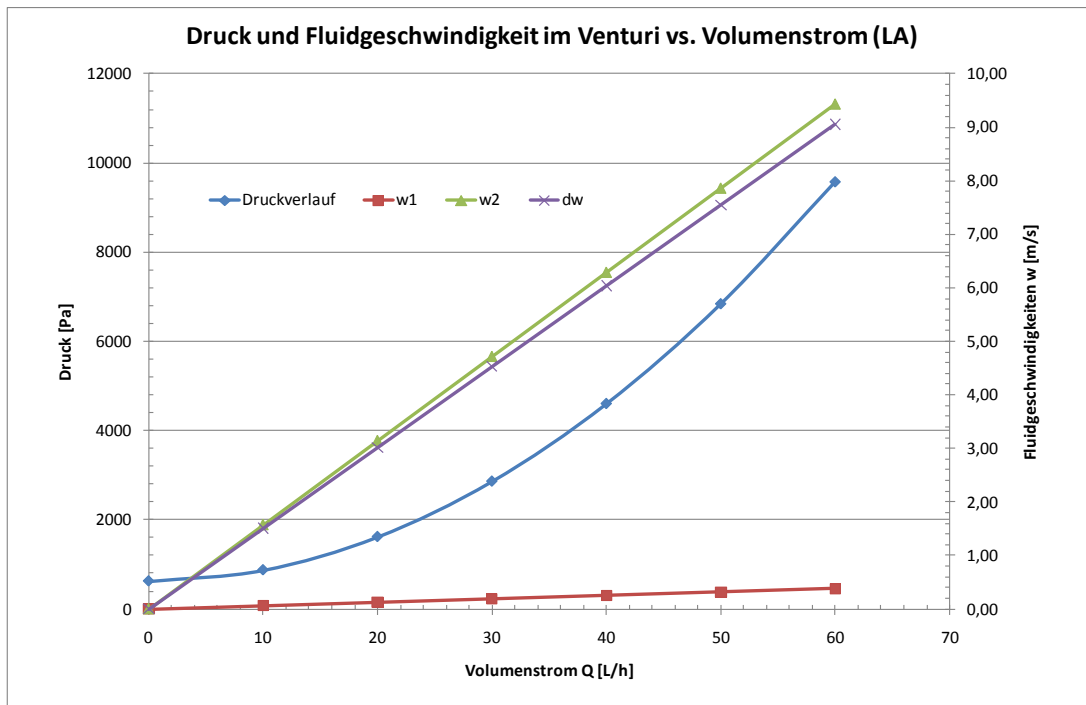


Abbildung 2-19: Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeiten und des Differenzdruckes  $\Delta p$  vom eingestellten Volumenstrom  $Q$ , Laboranlage

Weiters zeigt sich, daß es bei der Differenzgeschwindigkeit  $\Delta w (= w_2 - w_1)$  zu einem starken Anstieg des Differenzdruckes kommt.

Beim Einsatz auf der Technikumsanlage kam ein Venturi-Injektor der Firma Enaly M&E Ltd. zum Einsatz (Model A25152), die technischen Daten sind in der Tabelle 2-11 ersichtlich. Wegen der größeren Ozonbeständigkeit ist das Aggregat aus Polyvenylidenfluorid (PVDF) gefertigt. Der Zulauf für die Gasphase wurde zudem mit einem Rückschlagventil versehen, hierdurch sollte das Eindringen von Wasser / Flüssigkeit in den Ozonzulauf vermieden werden, da zum Ersten die Kontaktierung der beiden Phasen verschlechtert wird und zudem noch die Gefahr von wasserbedingten Schäden am Ozongenerator (besonders bei stromführenden Teilen) bestehen würde.

Tabelle 2-11: Technische Daten Venturi-Injektor, Technikumsanlage

Modelnummer	Material	$D_z$	$L_G$	$L_{D2}$	$D_1$	$D_2$	Max. Durchfluß.
-------------	----------	-------	-------	----------	-------	-------	-----------------

[-]	[-]	[mm]	[“]	[mm]	[mm]	[“]	[mm]	[“]	[m³/h]
A25152	PVDF	6,35	1/4	152	65	19,05	3/4	5	1-3

Für die Ermittlung des zu erwartenden Differenzdruckes beim Einsatz des Injektors am Technikumsareal wurde ebenfalls auf die Gleichungen 2.16 und 2.17 zurückgegriffen. In der Abbildung 2-20 sind die Verläufe für den Injektor der Firma Enaly dargestellt.

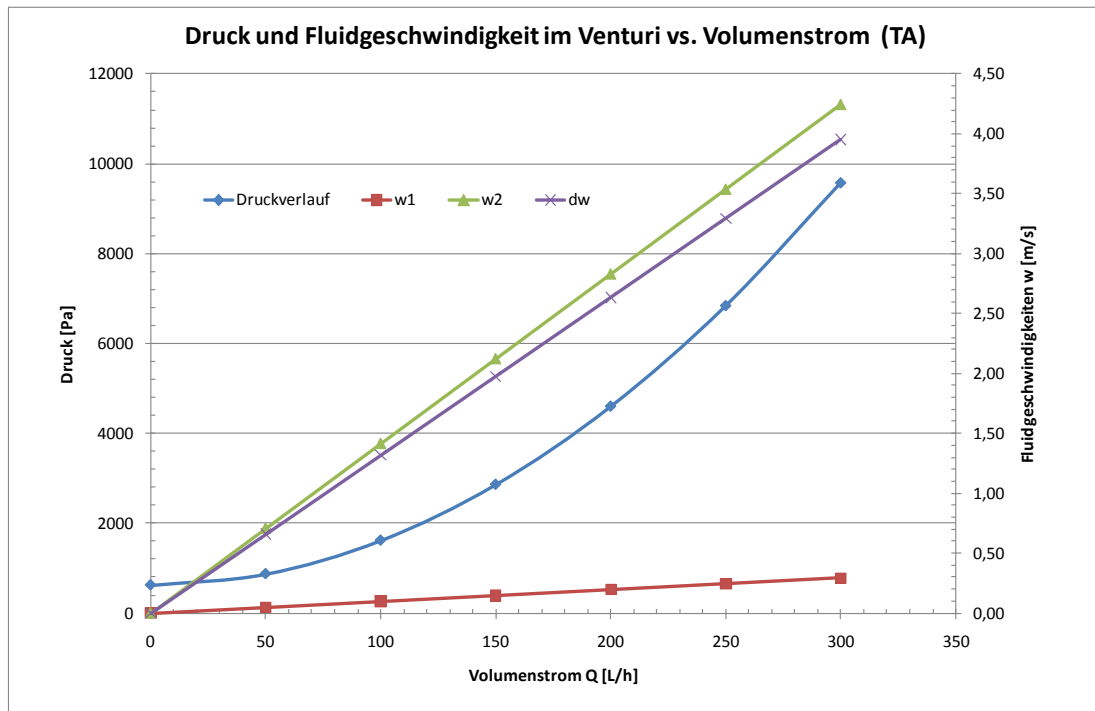


Abbildung 2-20: Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeiten und des Differenzdruckes  $\Delta p$  vom eingestellten Volumenstrom Q, Technikumsanlage

- **Statischer Mischer**

Als statischer Mischer werden laut Brünemann (1973) Apparate bezeichnet, „ die mit feststehenden Einbauten, die unter der Nutzung der Strömungsenergie die Mischung fluider Partikelströme bewirken.“ In den letzten Jahren haben sich diese Aggregate zu einem wichtigen Basisbestandteil in der chemischen Industrie mit einem weiten Anwendungsbereich für die Gas-Flüssig-Dispersion entwickelt (Heyouni et al., 2002)

Bedingt durch die turbulenten Strömungsverhältnisse erfolgt an den diversen Einbauten, Krümmern und Erweiterungen eine Strömungsablösung, wodurch eine intensive Quervermischung erzielt wird. Bei laminaren Strömungsbedingungen kommt es beim Umströmen solcher Hindernisse nur zu einer vergleichsweise geringen Quervermischung. Daher kommt dem Einsatz von Einbauten (z.B. Mischer der Firma Sulzer) eine große Bedeutung zu.

Die Fa. Sulzer vertreibt etwa statische Mischer für den Anwendungsbereich der Wasser- und Abwassertechnik. So werden diese Aggregate zum Beispiel für die Einmischung von Desinfektionsmitteln, die Zumischung von Flockungshilfsmittel, im Bereich der Enteisung / Entmanganung und für die In-line-Ozonierung (z.B. Trinkwasseraufbereitung mit Ozon) eingesetzt.

Statische Mischer sind in der Regel als Kombination mehrerer gleichartiger Module aufgebaut, die in Gruppen und Pakten zusammengefaßt sind. Sie werden um 90° in einem durchströmten Kanal eingebaut, wodurch es im Zuge der Umströmung durch das Fluid zur Ausbildung der Quervermischung kommt. (Pahl & Muschelknautz 1979)

Der Einsatz von Statischen Mixern bietet die folgenden Vorteile (Pahl & Muschelknautz 1979, Sulzer 2009, Lenntech 2009, Heyouni et al. 2002):

- Zwangsweise Durchmischung des Flüssigkeitsstromes
- Hoher Stoffübergang
- Aufbringung der Energie für die Mischung /Begasung durch den Förderstrom
- Geringer Energiebedarf
- Geringe Baugröße
- Geringe Investitions- und Betriebskosten (wartungsarm)
- Geringe Blasengröße erzielbar

In der Abbildung 2-21 ist der für die Abbauversuche eingesetzte Statische Mischer schematisch dargestellt. Während in den Laborversuchen der Mischer dem Venturi-Injektor nachgeschaltet war, wurde der Versuchsaufbau in den letzten Technikumsversuche (vgl. Kapitel 6 - Beschreibung der Versuchsreihen) adaptiert und der Einfluß der Konfiguration (Einsatz des Mixers vor/nach der Anodischen Oxidation bzw. vor/nach der Ozonierung) untersucht.

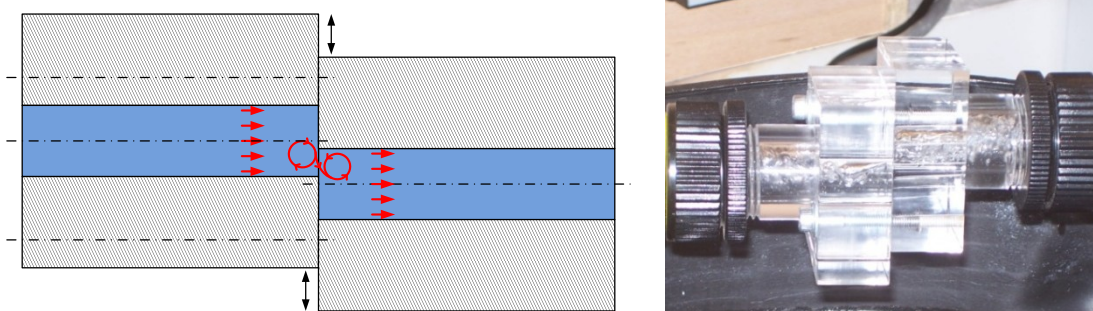


Abbildung 2-21: Links: Schematischer Aufbau des Statischen Mischer für die Labor- und Technikumsversuche; Rechts: Aufnahme vom Einsatz des Mixers im Laborbereich

Wie in der Abbildung 2-21 ersichtlich ist, war der verwendete statische Mischer recht einfach aufgebaut. Er besteht aus zwei quaderförmigen Segmenten, die jeweils über eine zentrale Bohrung verfügen. Über eine Führung war es nun möglich, die in ihrer 0-Stellung kongruen-

ten Module gegeneinander zu verschieben, wodurch es zu einer punktuellen Querschnittsverringering kommt. Die jeweilige Position kann durch Schrauben fixiert werden. Wie im Schema ersichtlich ist, kommt es durch die abrupte Veränderung des Querschnittes zu einer Ausbildung von Wirbeln, wodurch eine Quervermischung und Blasenbildung erzielt wird (siehe Bilder von Labor- und Technikumseinsatz des Mischers). Eine Detailzeichnung und die Querschnittsprofile der jeweiligen Versuchseinstellungen sind im Anhang dieses Dokumentes beigefügt. Nach Streiff, Mathys und Fischer (1997) hängt die erzielbare Bläschengröße vom jeweiligen Energieeintrag, der Form der Einbauten und der Anzahl der verwendeten Einbauten ab.

Auf der rechten Seite der Abbildung 2-21 ist der Statische Mischer beim Einsatz im Laborbereich abgebildet. Aufgrund der gebildeten Luftblasen kann man deutlich die Einschnürung der Strömung durch die Querschnittsveränderung und die daraus resultierende Quervermischung erkennen. In der Abbildung 2-22 sind die Durchtrittsgeschwindigkeiten (bezogen auf die Querschnittsverengung) für die unterschiedlichen Einstellungen (Stufe 0 bis Stufe 4) für den Arbeitsbereich im Labor und auf der Technikumsanlage dargestellt.

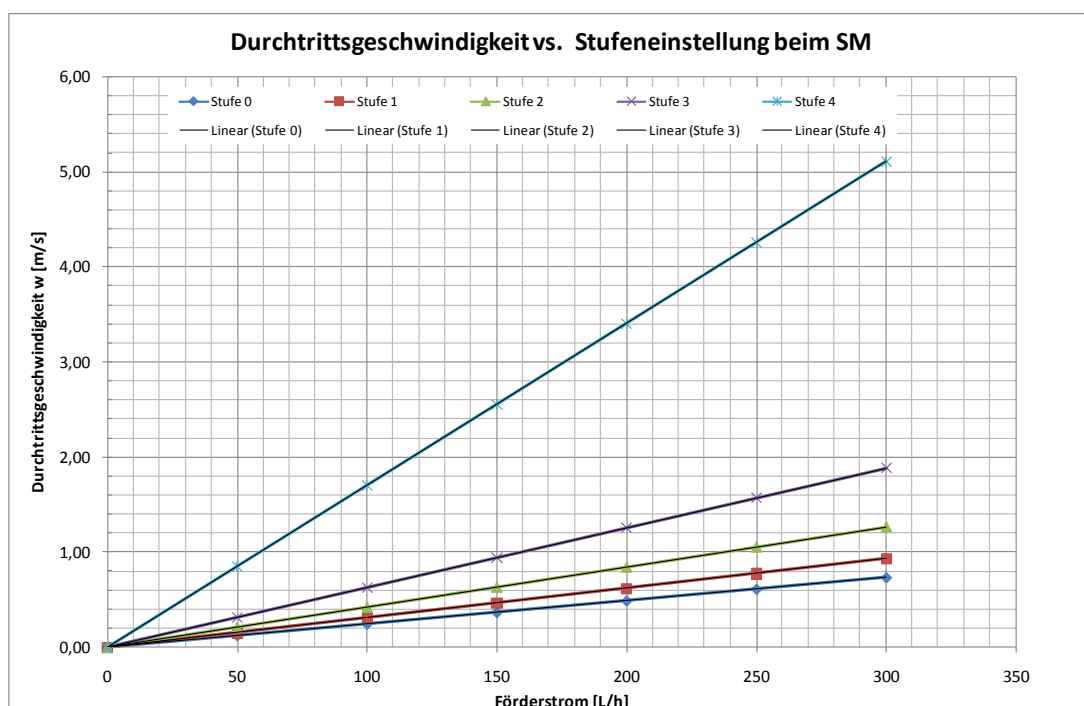


Abbildung 2-22: Durchtrittsgeschwindigkeit im Statischen Mischer in Abhängigkeit von der axialen Verschiebung der Mischerkomponenten

Da die Stufe 4 die größte Relativgeschwindigkeit – und somit die größte Quervermischung aufweist, wurde die Einstellung für die Technikumsversuche beibehalten (vgl. Versuchsrei-



hen / Versuchsergebnisse). Eine detaillierte Auflistung der Einstellungen und Querschnittsverminderungen für den Statischen Mischer ist im Anhang zu finden.

### **3 ARZNEIMITTELEIGENSCHAFTEN UND EIN-TRAGSPFADE**

Im Folgenden wird auf die Eigenschaften der betrachteten Arzneimittel eingegangen. Aus den geforderten Eigenschaften während der „Einsatzphase“ der Medikamente erklären sich die Schwierigkeiten beim Abbau dieser Stoffe in den kommunalen Kläranlagen.

Über die Angabe des Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten kann letztlich eine Aussage getroffen werden, ob es in der Kläranlage – bei einer mangelnden biologischen Abbaubarkeit des jeweils betrachteten Schadstoffes – zu einer Ausschleusung des Arzneimittel(rückstandes) über den Klärschlamm (Adsorption) kommt, oder der Wirkstoff aufgrund seiner Polarität über den Kläranlagenablauf in den Vorfluter gelangt.

Zudem werden relevante Eintragswege aufgelistet. Diese bildeten die Grundlage für die Auswahl der Branchen während des Projektes.

#### **3.1 Eigenschaften**

Das Verhalten einer organischen Substanz in Gewässern und im Boden wird vor allem durch ihre Persistenz, ihre Wasserlöslichkeit, sowie ihre Adsorbierbarkeit an Feststoffe bestimmt. Hierbei ist anzumerken, daß diese Parameter sehr stark von den chemisch-physikalischen Stoffeigenschaften abhängen. (Wiegel et al. 2003, S.31)

Bedingt durch die Transportwege im Organismus und die jeweilige Zielsetzung werden von Arzneimitteln die folgenden Eigenschaften benötigt:

Um eine Vorratshaltung zu gewährleisten und eine möglichst einfache Verabreichung sicherstellen zu können, müssen sie eine gewisse mechanische Stabilität aufweisen.

Eine Beständigkeit gegen körpereigene Enzyme bzw. eine Stabilität im sauren Bereich ist notwendig, damit Medikamente (Tabletten) bei oraler Applikation nicht vor dem Erreichen des „Einsatzortes“ durch die Magensäure zu stark angegriffen werden und ihre Wirksamkeit hierdurch herabgesetzt wird. Zwangsläufig ergibt sich dadurch auch die Forderung nach einer entsprechenden Persistenz der Wirksubstanz am Anwendungsort, um eine ausreichende Expositionsdauer für den Behandlungserfolg erreichen zu können.

Um einen schnellen Transportvorgang zum Wirkort zu garantieren, sollen die Wirkstoffe in wässriger Phase (also z.B. im Blutkreislauf) sein. Hierdurch ergibt sich die Forderung nach einer guten Wasserlöslichkeit.

## 3.2 Verteilungskoeffizienten

Für die Abschätzung der Adsorbierbarkeit einer Substanz an Feststoffe wird der sogenannte Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient ( $K_{OW}$ -Wert) bestimmt. Er ermöglicht eine Abschätzung, inwieweit sich lipophile Stoffe in Schwebstoffen, Sedimenten bzw. im Fettgewebe von Organismen anreichern könnten. N-Octanol wird deshalb als Referenz verwendet, weil dieser Alkohol nicht mit Wasser mischbar ist und ähnliche Stoffeigenschaften aufweist wie typisch in der Natur vorkommende organische Substanzen (z.B. Huminstoffe) oder Organismen (z.B. Lipide der Zellmembran). (Wiegel et al. 2003, S.33)

Der Verteilungskoeffizient berechnet sich dabei wie folgt:

$$K_{OW} = \frac{c_O}{c_W} \quad (3.1)$$

Wobei gilt:  $c_O$  = Stoffkonzentration in der n-Octanolphase [ng/L]

$c_W$  = Stoffkonzentration in der Wasserphase [ng/L]

Der  $K_{OW}$ -Wert wird meist als dekadischer Logarithmus ( $\log K_{OW}$ ) angegeben.

Die Adsorbierbarkeit kann in folgende Gruppen unterteilt werden:

- $\log K_{OW} < 2,5$                       geringes Adsorptionspotential (hydrophile Substanz)
- $2,5 < \log K_{OW} < 4,0$               mittleres Adsorptionspotential
- $4,0 < \log K_{OW}$                       hohes Adsorptionspotential (lipophile Substanz)

Gemäß dieser Einteilung der Adsorbierbarkeit haben die Antibiotika Roxithromycin, Sulfamethoxazol und Trimethoprim, sowie Carbamazepin geringes Adsorptionspotential und das Antibiotikum Erythromycin ein mittleres Adsorptionspotential (vgl. Tabelle 3-1). Über das Adsorptionspotential kann auch auf die Wasserlöslichkeit geschlossen werden. Je höher das Adsorptionspotential ist, desto geringer ist die Wasserlöslichkeit und umgekehrt (siehe ebenfalls Tabelle 3-1).

Tabelle 3-1: Verteilungskoeffizient und Löslichkeit der untersuchten Arzneimittel

Substanz	log K <sub>ow</sub>	Löslichkeit [mg/l]	Quelle
Carbamazepin	2,45	17,7 (25°C)	(Wiegel et al. 2003, S.32)
	2,25-2,45		(Fricke et al. 2007, S.22)
Diazepam	lipophil		(ami – Arzneimittelinformation 2008)
Coffein	---	---	---
Erythromycin	3,06	1,44 (25°C)	(Wiegel et al. 2003, S.32)
	3		Thiele-Bruhn (2003a) (Hembrock-Heger et al. 2007, S.82)
Roxithromycin	2,5		(Wiegel et al. 2003, S.32)
Sulfamethoxazol	0,89	610 (37°C)	(Wiegel et al. 2003, S.32)
Trimethoprim	0,91	400 (25°C)	(Wiegel et al. 2003, S.32)
	k.A.	sehr schwer löslich	(Sattelberger et al. 2005, S.23)

### 3.3 Eintragspfade und mögliche Risiken

In der Abbildung 3-1 sind die möglichen Eintragspfade von Arzneimitteln und deren Metaboliten in die Umweltkompartimente Wasser und Boden dargelegt, wobei letztlich beim Boden eine Verlagerung in das aquatische Ökosystem erfolgen kann (Ausschwemmung ins Grundwasser).

Nachfolgend soll auf die einzelnen Eintragsmöglichkeiten eingegangen und eine mögliche Aussage über ihre jeweilige Relevanz getroffen werden.

- **Kläranlagen**

Eine Haupteintragsquelle für Arzneimittel und deren Metabolite in aquatische Ökosysteme stellen sicher kommunale Kläranlagen dar. In diesen werden über die Kanalisation die diffusen Emissionen der privaten Haushalte gesammelt, da Arzneimittel vom menschlichen Körper oftmals zu einem großen Anteil unverändert über die Fäkalien ausgeschieden werden (vgl. Kapitel 4 - Betrachtete Leitsubstanzen).

Da Kläranlagen in der Regel nicht über eine weiterführende Reinigungsstufe verfügen (vgl. Desinfektion von Kläranlagen), durchlaufen die Arzneimittel zum Teil ohne nennenswerten Abbau. Je nach ihrer Polarität liegen sie dabei im Kläranlagenablauf oder als Anlagerung am

Klärschlamm vor (vgl. Kapitel 3.2 - Verteilungskoeffizienten). Problematisch ist beim Eintrag über die Kläranlagen die Tatsache, daß der Inputstrom – bedingt durch die Vermischung mit unbelasteten Abwässern aus der Industrie und dem Gewerbe sowie durch die Beimengung von Niederschlagswässern – großen Schwankungen unterliegen kann (vgl. Kapitel 8.1 - Arzneimittelkonzentrationen und Anhang).

- **Pharmaproduzenten**

Bei der Produktion von Arzneimitteln fallen in der Regel mehrere Abfallströme an, die eine hohe Konzentration an Arzneimittelwirkstoffen aufweisen. Hierbei kann zwischen regulär (z.B. Mutterlaugen, Spülwässer aus Reinigungsprozessen) und nicht regulär anfallenden Stoffströmen (z.B. beim Auftreten von Fehlchargen) unterschieden werden. Beim Produktionsprozeß können so hochbelastete Abwässer (mg/L-Bereich) anfallen, die eine Vorbehandlung notwendig machen (Wurster 2007). Produktionsstätten von Arzneimitteln verfügen in der Regel über betriebsinterne Reinigungsaggregate, die der Einleitung der Betriebsabwässer in die Kanalisation vorgeschaltet sind. Mit mengenmäßig relevanten Umwelteinträgen durch die Pharmaindustrie ist daher eigentlich nur bei Produktionsstörfällen und Unfällen zu rechnen, wobei allerdings auch die Möglichkeit von Kontaminationen durch Produktionsaltlasten in Betracht gezogen werden muß. (Sattelberger 1999, S.16, Feldmann 2005, S.6)

- **Agrarbereich**

Im Agrarbereich besteht die Möglichkeit eines Medikamenteneintrages über die Verwendung von Gülle (Veterinärmedizinische Substanzen) und Klärschlämmen (humanmedizinische Substanzen) als Düngemittel. Über die Aufbringung auf den Boden kann es letztlich durch Ausschwemmungen und Niederschläge zu einer Verlagerung der Substanzen in das Grundwasser bzw. in die Oberflächengewässer kommen. (Feldmann 2005, Sattelberger 1999) Zudem kann es je nach Abbauverhalten der betreffenden Pharmazeutikarückstände zur Anreicherung in den obersten Bodenschichten kommen. (Feldmann 2005) Da in Österreich die Aufbringung von Klärschlämmen auf Felder nicht mehr praktiziert wird (die Klärschlammverbrennung bzw. Biogasgewinnung wird forciert) stellt ist dieser Eintragspfad ebenfalls von untergeordneter Bedeutung.

- **Krankenhäuser und Pflegeeinrichtungen**

Bei vielen Arzneimitteln (z.B. Zytostatika, Röntgenkontrastmittel) macht es Sinn zwischen Abwässern aus Krankenhäusern und Haushalten zu unterscheiden. (Feldmann 2005) Wobei

Krankenhäuser meistens Indirekteinleiter sind und über keine eigenen Maßnahmen zur Arzneimittelreduktion verfügen. Weiters ist zu bedenken, daß die Zusammensetzung der Krankenhausabwässer sehr stark von den vorhandenen Abteilungen und Stationen abhängt. Zu berücksichtigen ist dabei, ob das Krankenhaus über separierte Abwasserleitungen oder eine Mischwasserkanalisation verfügt. Im letzteren Fall führt dies zu Verdünnungen mit Abwässern aus den Service-Einrichtungen (Küche) und Niederschlagswasser. Hohe Konzentrationen aus den intensivmedizinischen Abteilungen werden hierdurch verdünnt. Ein Vergleich der Arzneimittelwirkstoffe in kommunalen Kläranlagen und Krankenhausabwässer liefert zum Teil beträchtliche Unterschiede. Während in Krankenhausabwässern höhere Konzentrationen an Antibiotika und teilweise extrem hohe Konzentrationen an Coffein (vgl. Kapitel 8.1 - Arzneimittelkonzentrationen) nachweisbar sind, zeigt sich bei kommunalen Kläranlagen eine höhere Konzentration bei jenen Arzneimitteln die bei chronischen Krankheiten und häuslicher Krankenpflege eingenommen werden (vgl. Antiepileptikum Carbamazepin).

Eine Sonderstellung zwischen privatem Haushalt und Krankenhaus nehmen Pflegeheime ein. Zwar kommt es mit fortschreitendem Alter zu einer Zunahme des Medikamentenverbrauches, die Zusammensetzung des Abwassers ist aber auch hier wie bei den Krankenhäusern von der Größe und den vorhandenen Abteilungen abhängig (Krankenabteilung, Mischkanalisation, Dementenstation). Bei Eingriffen und schwereren Erkrankungen erfolgt aber die Verlegung in Krankenhäuser.

- **Entsorgung**

Beim Eintrag durch Humanpharmaka kann man grundsätzlich zwischen Eintrag durch Ausscheidung und jene Einträgen aus einer „falschen“ Entsorgung unterscheiden. Also solchen, die einen gewissen Ab- und Umbau durch den menschlichen Metabolismus erfahren haben und solchen, die unverändert in die Umwelt gelangen. (Feldmann 2005)

Für die Entsorgung von Altmedikamenten und Arzneimittelabfällen werden verschiedene Abfallschlüsselnummern unterschieden. Wassergefährdende Arzneimittel gelten als „gefährliche Abfälle“ und nicht wassergefährdende als „nicht gefährliche Abfälle“, wobei laut ÖNORM S 2104 das Gefährdungspotential aus der bekannten Zusammensetzung abzuleiten ist und nicht identifizierte Arzneimittel grundsätzlich als gefährliche Abfälle einzustufen sind.

Im Rahmen einer IMAS-Studie wurde eine Übersicht über das Entsorgungsverhalten der Österreicher bei Altmedikamenten erstellt. Danach werden umgerechnet 4,5% der gekauften Arzneimittelpackungen und 1,8% des gekauften Inhaltes entsorgt. Mehr als die Hälfte der Österreicher gaben an, alte Medikamente in der Apotheke abzugeben. Die Menge der über

die Toilette entsorgten Arzneimittel wurde in der IMAS-Studie nicht erfaßt. Sie ist vermutlich eher gering und hängt stark davon ab, ob es sich um flüssige Arzneimittelreste (z.B. Hustensaft) handelt. (Österreichische Apothekerkammer, 2001-2009)

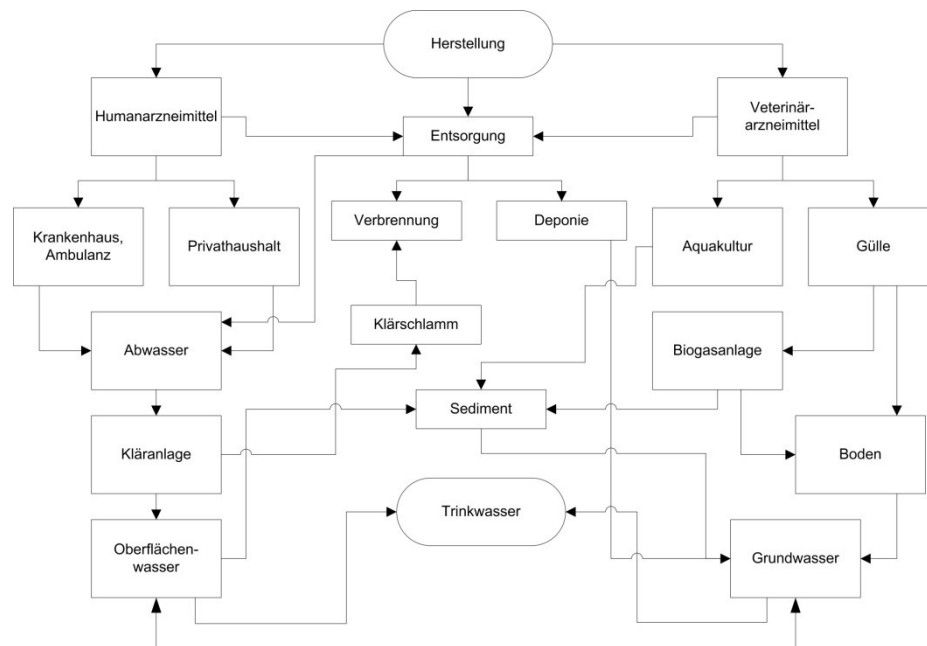


Abbildung 3-1: Mögliche Eintragspfade von Arzneimitteln in das aquatische Ökosystem (Türk 2006)

### 3.4 Arzneimittelverbrauch in Österreich

Anhand des Datenmaterials der Apothekerkammer läßt sich der Verbrauch an Arzneimitteln in Abhängigkeit des jeweiligen Alters darlegen. Wie in der Abbildung 3-2 ersichtlich, gehen an Personen über 60 Jahren mehr als 60 % der verkauften Packungen. Durch die jährlich steigende Lebenserwartung (2007: Frauen: 82,9 Jahre; Männer: 77,3 Jahre) und den Geburtenrückgang ist in den nächsten Jahren mit einem kontinuierlichen Anstieg des Medikamentenverbrauches zu rechnen.

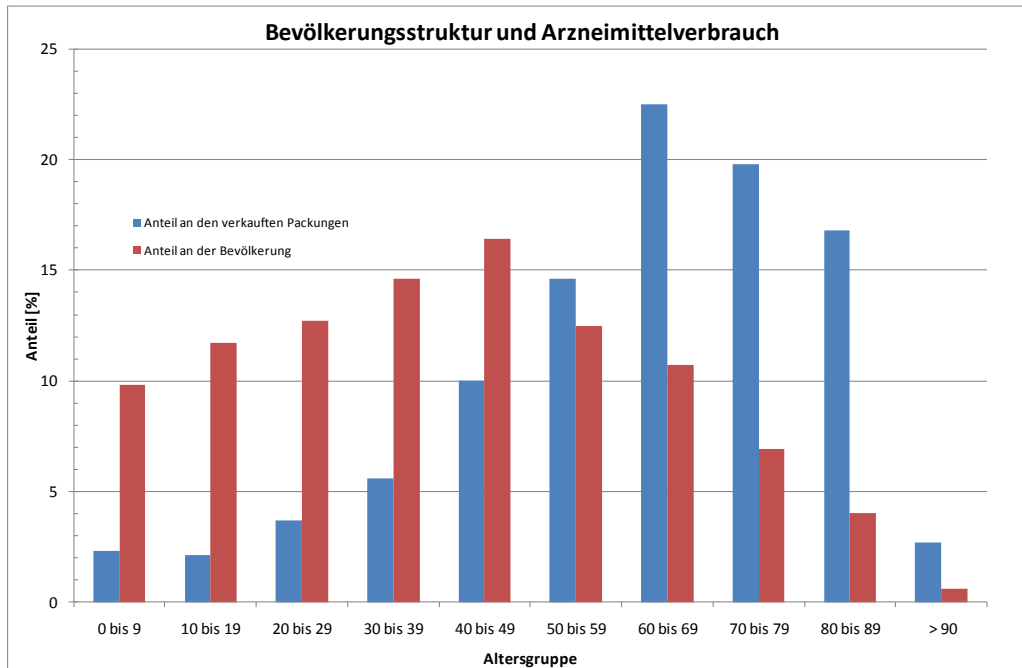


Abbildung 3-2. Altersstruktur und Verbrauch an Arzneimittel

Mit zunehmendem Alter kommt es zu einem überproportionalen Anstieg des Arzneimittelverbrauches. So verbrauchen über 80-jährige im Durchschnitt ca. 4,5-mal so viele Packungen wie der durchschnittliche Österreicher (~23,5 Packungen), Schüler (von 10 bis 19 Jahre) verbrauchen hingegen nur vier Arzneimittelpackungen pro Jahr.

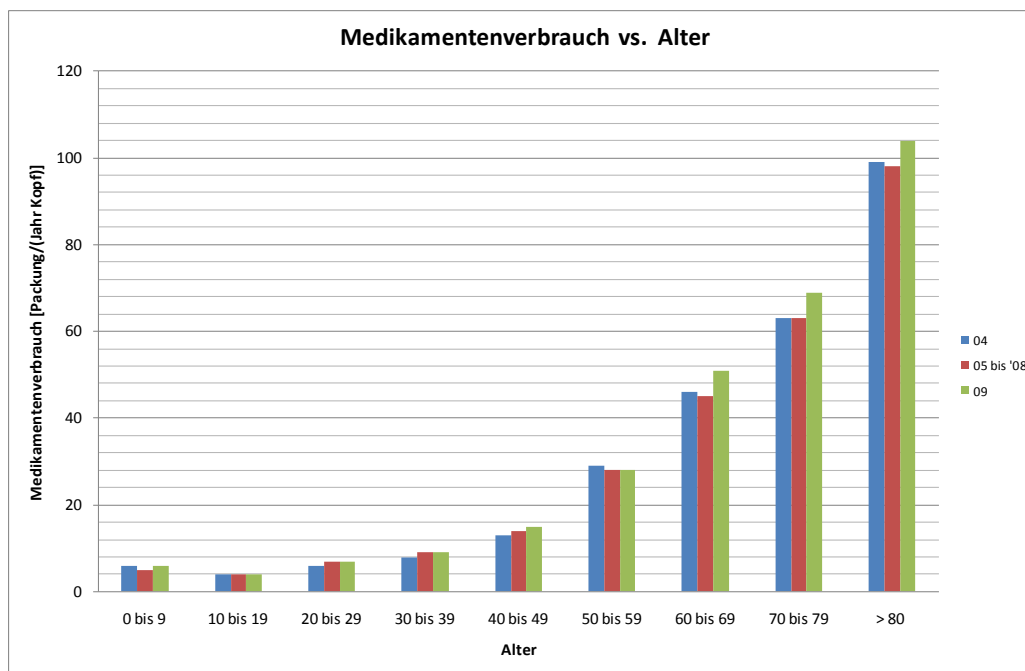


Abbildung 3-3: Abhängigkeit des Medikamentenverbrauches vom Lebensalter



## 4 BETRACHTETE LEITSUBSTANZEN

Nachfolgend soll eine kurze Beschreibung der im Projekt untersuchten pharmazeutischen Leitsubstanzen erfolgen (vgl. Tabelle 4-1). Bei den Vorarbeiten zum Projekt erfolgte seitens des Umweltbundesamtes eine Auswahl an relevanten Leitsubstanzen, die im Rahmen von früheren Projekten in Kläranlagenabläufen nachgewiesen werden konnten und sich durch eine mangelnde Abbaufähigkeit, bzw. mögliche Auswirkungen auf das aquatische Ökosystem auszeichnen. Für die Auswahl der untersuchten Leitparameter wurden daher durch das Umweltbundesamt folgende Charakteristika herangezogen:

- niedrige biologische Abbaubarkeit
- Vorkommen in der aquatischen Umwelt nachweisbar
- validierte Meßverfahren für unfiltrierte Abwasserproben verfügbar (dies ist z.B. für Branchenabwässer mit einem hohen Schwebstoffanteil von Relevanz)
- hohe Gehalte im Ablauf von kommunalen und industriellen Kläranlagen (im µg/L-Bereich)

Tabelle 4-1: Leitsubstanzen für die analytische Auswertung des Projektes

Substanz	CAS-Nummer	Kategorie	BG	NG
[---]	[---]	[---]	[ng/L]	[ng/L]
1.3-PDTA	1939-36-2	Komplexbildner (BG und NG in [µg/L])	0,2	0,1
DTPA	67-43-6		1	0,5
EDTA [µg/L]	60-00-4		0,2	0,1
NTA	139-13-9		0,2	0,1
Carbamazepin	298-46-4	Antiepileptikum	0,02	0,01
Coffein	48-08-2	Psychostimulans	0,02	0,01
Diazepam	439-14-5	Antidepressivum	0,02	0,01
Erythromycin-H <sub>2</sub> O	114-07-8	Antibiotikum	0,02	0,01
Josamycin	16846-24-5		0,02	0,01
Roxithromycin	80214-83-1		0,02	0,01
Sulfamethoxazol	743-26-6		0,002	0,001
Trimethoprim	738-70-05		0,02	0,01

Wie aus der Tabelle hervorgeht, wurde eine breite Palette an verschiedenen Medikamentengruppen für das Forschungsprojekt herangezogen. Zusätzlich zu diesen Medikamentengruppen

pen wurden für ausgewählte Versuchsreihen am Ende der Projektlaufzeit die Analytik um einige weitere Parameter aus dem Bereich der Hormone und hormonaktiven Industriechemikalien (wie z.B. Nonylphenol) aufgestockt (vgl. Tabelle 4-2).

Seitens des Hauptverbandes der Sozialversicherungsträger konnten für einige der zuvor aufgelisteten Substanzen die Verbrauchszahlen für den Zeitraum eines Jahres (August 2006 bis Juli 2007) bereitgestellt werden (vgl. Hauptverband 2007). Als Datenquelle diente hierbei die maschinelle Heilmittelabrechnung der Sozialversicherungsträger. Medikamente mit einem Kasserverkaufspreis unter der Rezeptgebühr fanden hierbei keine Berücksichtigung, es sei denn, daß der jeweilige Patient befreit von den Rezeptgebühren war.

Anhand einer graphischen Gegenüberstellung (vgl. Abbildung 4-1) zeigt sich, daß der Verbrauch an Carbamazepin (Antiepileptikum) eindeutig die Verbrauchszahlen der anderen Arzneimittelwirkstoffe übertrifft. Die könnte durch dadurch erklärt werden, daß Epilepsie eine lebenslange Einnahme des Medikamentes erfordert und die am Markt erhältlichen Medikamente und Generika relativ hohe Dosen der Wirksubstanz aufweisen (vgl. Tegretol 200 bis 400 mg, Neurotop 200 bis 600 mg). Laut einem Schreiben aus dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur gehört Epilepsie weltweit zu den am häufigsten auftretenden neurologischen Erkrankungen. Derzeit sind in Österreich ca. 65.000 Menschen (also rund 0,8 % der österreichischen Gesamtbevölkerung) daran erkrankt. (Damm 2005)

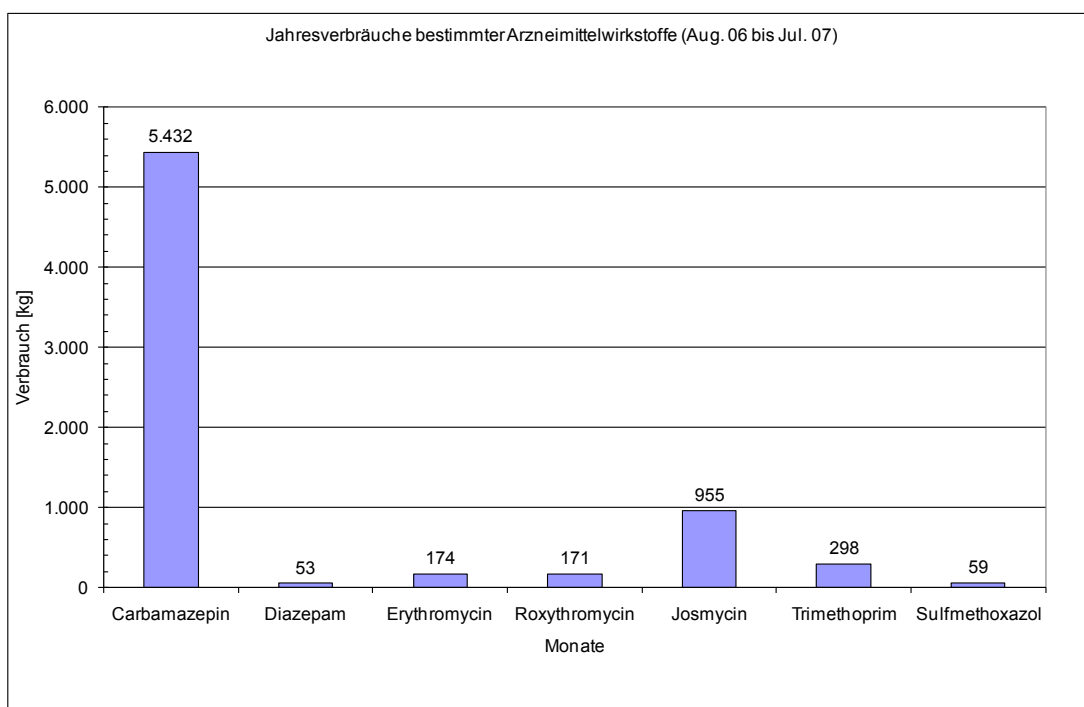


Abbildung 4-1: Jahresverbrauch an ausgewählten Arzneimittel in Österreich (Hauptverband der Sozialversicherungsträger 2007)

Anhand der Bevölkerungsdaten der Statistik Austria konnte die vom Hauptverband der Sozialversicherungsträger erhaltenen Verbrauchsdaten auf einen theoretischen Pro-Kopf-Verbrauch pro Einwohner und Jahr umgerechnet werden (vgl. Abbildung 4-2).

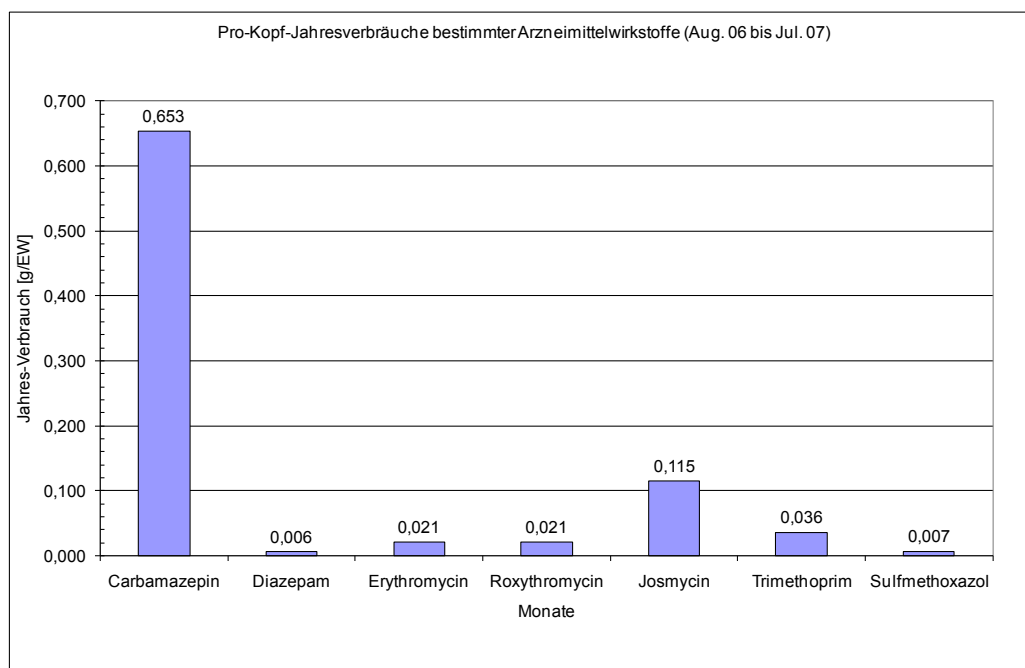


Abbildung 4-2: Pro-Kopf-Jahresverbrauch an ausgewählten Arzneimittel in Österreich (Hauptverband der Sozialversicherungsträger 2007)

Neben dem feststehenden Analytikprogramm von insgesamt 12 Parametern (vgl. Tabelle 4-1) erfolgte zum Ende des Projektes hin noch eine Ausweitung der Analytik auf zusätzliche Parameter wie Hormone und hormonaktive Industriechemikalien. Eine Übersicht der zusätzlich untersuchten Substanzen wird in Tabelle 4-2 gegeben.

Tabelle 4-2: Zusätzliche Leitsubstanzen für die analytische Auswertung des Projektes

Substanz	CAS-Nummer	Kategorie	BG *)	NG *)
[---]		[---]	[ng/L]	[ng/L]
4-Nonylphenol techn.	104-40-5	Industriechemikalie	57	29
Octylphenol	140-66-9		69	34
Bisphenol A	80-05-7		57	29
NP1EO	104-35-8		80	40
NP2EO	27176-93-8		40	20
Estriol	50-27-1	Hormone	20	10
Estradiol	57-63-6		20	10
Ethinylestradiol	57-63-6		20	10
Estron	53-16-7		10	5

\*) bezogen auf den Zulauf

## 4.1 Pharmazeutika

Im Folgenden wird auf die untersuchten Pharmazeutika eingegangen, sowie Daten zur Bioverfügbarkeit und Umweltrelevanz zusammengefaßt

### 4.1.1 Carbamazepin

Carbamazepin wird seit den 1970-er Jahren als Antiepileptikum vorwiegend gegen fokale Epilepsien eingesetzt. Carbamazepin wirkt weiters stimmungsaufhellend und wird zur Phasenprophylaxe bei affektiven Störungen angewendet. Weitere Anwendungsgebiete liegen unter anderem in der Therapie von Trigeminusneuralgie (Gesichtsschmerz) oder Migräne und zur Anfallsverhütung beim Alkoholentzug. (Mutschler et al. 2001, S.299-304)

Carbamazepin ist ein farbloses, weiß bis schwach gelblich-weiß erscheinendes, kristallines Pulver und gehört zur Wirkstoffklasse der Harnstoffderivate. (Umweltbundesamt 2007) Von seiner Struktur und pharmakologischen Wirkung her ist es ähnlich wie trizyklische Antidepressiva, so unterscheidet es sich vom Opipramol nur durch den Substituenten am Stickstoff. (Mutschler et al. 2001, S.304, Hembrock-Heger 2007, S.69) Weiters ist auch das neuere Antiepileptikum Oxcarbazepin strukturverwandt (vgl. Abbildung 4-3).

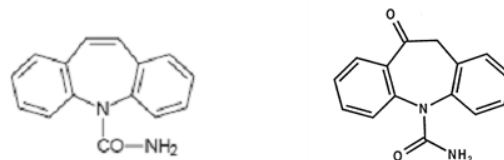


Abbildung 4-3: Die Strukturformel von Carbamazepin (Rohweder 2003, S.23) und Oxcarbazepin (Pharmazeutische Zeitung 2008)

#### 4.1.1.1 Bioverfügbarkeit und Metabolismus von Carbamazepin

Bei peroraler Verabreichung wird Carbamazepin relativ langsam, aber fast vollständig resorbiert. (Wiegel et al. 2003, S.16) Die Bioverfügbarkeit liegt bei 70 – 80 %. (Mutschler et al. 2001, S.304, Umweltbundesamt 2001) Das bedeutet, daß 70 – 80 % des Wirkstoffes aus seiner Arzneiform freigesetzt (unverändert oder als Metabolit), resorbiert und letztendlich am Wirkort verfügbar werden. Carbamazepin wird auf vier Hauptwegen metabolisiert, welche in Abbildung 4-4 dargestellt sind.

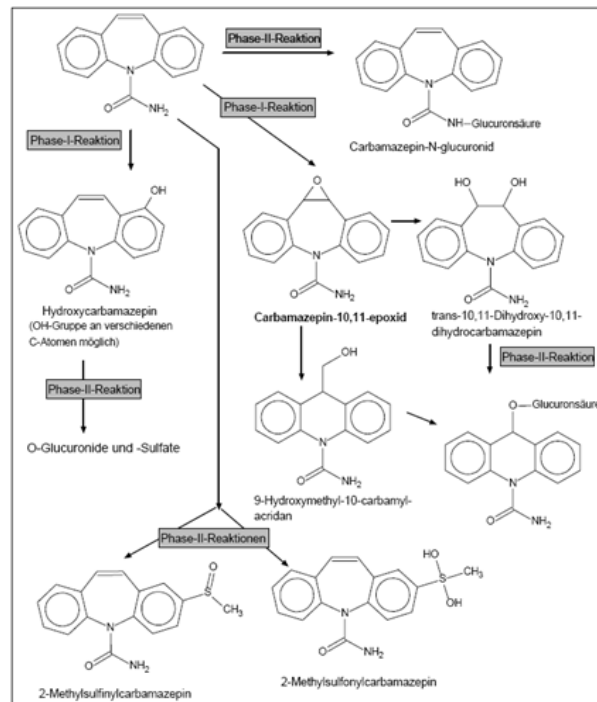


Abbildung 4-4: Der Metabolismus von Carbamazepin (Rohweder 2003, S.15)

Der Hauptabbauweg führt über den pharmakologisch aktiven Primärmetaboliten Carbamazepin-10,11-epoxid, welches im Tierexperiment eine ähnliche Wirkungsstärke aufwies wie Carbamazepin selbst. Carbamazepin-10,11-epoxid wird durch Hydrolyse am siebenter Ring zum inaktiven trans-10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin (35 % der mit dem Urin ausgeschiedenen Menge) umgesetzt oder durch Umlagerung und Ringkontraktion zu 9-Hydroxymethyl-10-carbamylacridan (etwa 5 % der über den Urin ausgeschiedenen Menge) reduziert. (vgl. (DAB 10 1991, Mersmann 2003, S.22, Wiegel et al. 2003, S.16, Sattelberger 1999 S.48))

Ein weiterer Weg führt über phenolische Oxidation, wodurch Hydroxycarbamazepin entsteht, das zu etwa 25 % im Urin nachgewiesen wird. Die phenolischen Derivate werden zum größten Teil als O-Glucuronide und Sulfate ausgeschieden. (Wiegel et al. 2003, S.16)

Carbamazepin kann aufgrund einer reaktiven Aminogruppe auch direkt in Phase-II-Reaktionen metabolisiert werden. Durch Konjugation mit Glucuronsäure an der Aminogruppe wird das N-Glucuronid gebildet (etwa 15 %) und durch Konjugation mit Sulfat schwefelhaltige Metaboliten (ca. 5 % der über den Urin ausgeschiedenen Menge). (Wiegel et al. 2003, S.16)

Die Ausscheidung von Carbamazepin erfolgt nahezu vollständig in metabolisierter Form. Insgesamt werden 72 % der Dosis über den Urin (als Metaboliten ca. 70 %, unverändert etwa 2 %) und 28 % mit den Fäzes (unverändert 10 – 15 % der Dosis) ausgeschieden. (vgl. (Wiegel et al. 2003, S.16, Umweltbundesamt 2007, Sattelberger 1999, S.22)

#### 4.1.1.2 Verbrauchsmengen von Carbamazepin

In Österreich ist der Wirkstoff Carbamazepin laut ami-Arzneimittelinformation (2008) derzeit unter folgenden Handelsnamen erhältlich (vgl. Tabelle 4-3):

Tabelle 4-3: Carbamazepinhaltige Arzneimittel und ihre Hersteller

Arzneimittel	Hersteller
Tegretol	Novartis Pharma, Wien
Tegretol retard	Eurim-Pharm, Wals bei Salzburg
Deleptin	Stada Arzneimittel, Wien
Neurotop	Gerot Pharmazeutika, Wien

Beim Vergleich der monatlichen Verkaufsmengen (siehe Abbildung 4-5) des Wirkstoffes kann man keine jahreszeitlichen Trends erkennen. Auffällig sind dabei lediglich die hohen Werte im Dezember und Juli, was gegebenenfalls auf Vorratskäufe für die Urlaubszeit zurückgeführt werden könnte.

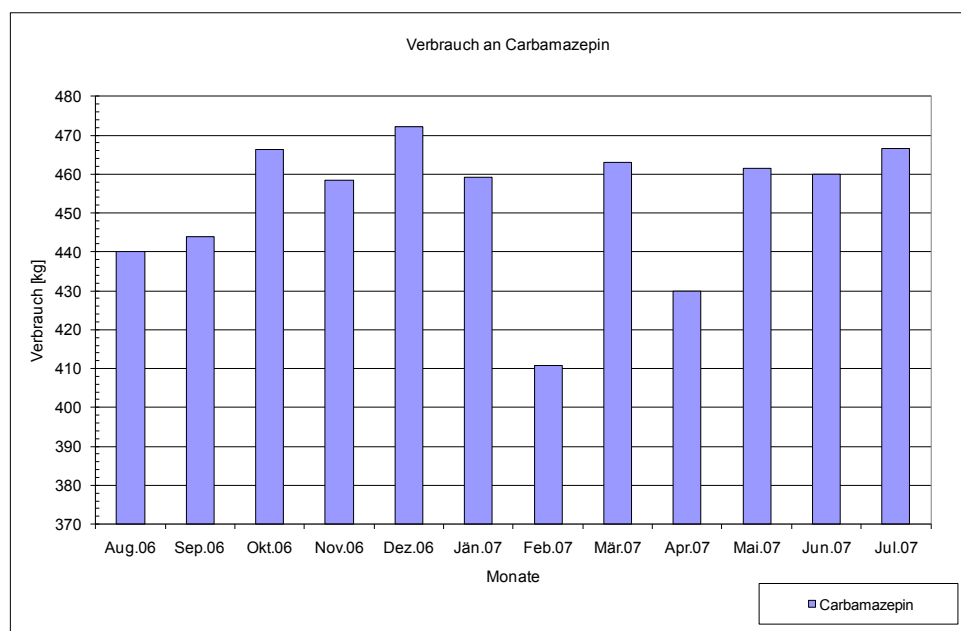


Abbildung 4-5: Verordnungen von Carbamazepin in Österreich (2006/2007) (Hauptverband der Sozialversicherungsträger 2007)

Entsprechend dem ZMR-Stichtagsbestand der Einwohneranzahl Österreichs vom 31.10.2006 (Statistik Austria 2006) ergibt sich ein theoretischer Pro-Kopf-Verbrauch an Carbamazepin von 0,653 g pro Jahr.

#### 4.1.1.3 Umweltrelevanz und Abbauverhalten von Carbamazepin

In einem Report des Umweltbundesamtes wird Carbamazepin aufgrund seiner mangelnden Abbaubarkeit in Kläranlagen und der daraus resultierenden Persistenz als geeigneter Screeningparameter für Undichtheiten in der kommunalen Kanalisation gewertet. Die Tagesdosis von Carbamazepin liegt im Bereich zwischen 200 und 1.600 mg/L (Mersmann 2003).

Undichtheiten können zu einer Verschleppung von Abwasser ins Grundwasser führen, wodurch diese für den menschlichen Genuß nicht mehr geeignet ist. (Schramm et al., 2006) Hierbei fungiert also der Wirkstoff selbst nur als Tracer für mögliche Eintragspfade von konventionellen Verunreinigungen durch Abwässer (Enterokokken, Coliforme Keime usw.).

Da Carbamazepin eine schlechte Abbaubarkeit (sowohl in Kläranlagen, als auch in Oberflächengewässern und Grundwasser) und eine sehr hohe Persistenz aufweist, ist es in der aquatischen Umwelt inzwischen ubiquitär vertreten und zählt zu den am häufigsten detektierten Arzneimitteln. (Hembrock-Heger et al. 2007, S.70, Clara et al. 2005, S.4797ff) Es wurde in den letzten Jahren daher im Abwasser von Kläranlagen, im Oberflächenwasser, im Grundwasser und sogar im Trinkwasser gefunden (siehe Tabelle 4-4).

Tabelle 4-4: Detektierte Konzentrationen an Carbamazepin in Abhängigkeit vom Gewässertyp (Mersmann 2003, S.22)

Medium	Konzentration [ $\mu\text{g/L}$ ]	Ort
Kläranlage	46	---
	6,3	Frankfurt/Main
Kläranlagenablauf	0,15 – 1,76	Stuttgart
	0,5 – 1	Kanada
Oberflächenwasser	0,1 – 2,1	Rhein
	< 2	Lippe
	< 6,1	---
Uferfiltrat	< 0,2	---
Grundwasser	< 0,61	Colorado
	< 0,9	---
Trinkwasser	0,03	---
Deponiesickerwasser	0,4 – 3	---

Carbamazepin kann von kontaminierten Fließgewässern und Seen in das Uferfiltrat gelangen. Es weist in der (un)gesättigten Zone und im Uferfiltrat eine hohe Mobilität auf. Aufgrund seiner Persistenz, Mobilität und niedrigen Bestimmungsgrenze (1 ng/L) eignet sich Carba-

mazepin hervorragend als Tracer um das Ausmaß der Exfiltration aus undichten Kanalnetzen ins Grundwasser zu ermitteln, wodurch Gebiete mit hoher Sanierungspriorität identifiziert werden können. (Fenz et al. 2005)

### 4.1.2 Diazepam

Diazepam wurde von der Firma F. Hoffmann-La Roche unter dem Handelsnamen Valium® erstmals auf den Markt gebracht. Diazepam stammt aus der Gruppe der langwirksamen Benzodiazepine und zählt zu den Tranquillantien. Es ist ein N-methyliertes Benzodiazepin und als solches durch eine Lactamstruktur gekennzeichnet (siehe Abbildung 4-6).

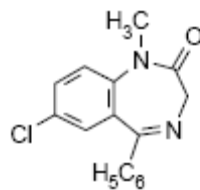


Abbildung 4-6 Die Strukturformel von Diazepam (Rohweder 2003)

Tranquillantien sind Arzneimittel, die beruhigend wirken, Angstzustände beseitigen und einen Zustand der Ausgeglichenheit hervorrufen sollen, aber über keine antipsychotischen Eigenschaften verfügen. Sie greifen vor allem am limbischen System und an der Formatio reticularis an. (Mutschler et al. 2001, S.182)

#### 4.1.2.1 Bioverfügbarkeit und Metabolismus

Diazepam wird nach oraler Einnahme schnell und gut resorbiert. (Mutschler et al. 2001, S.185) Der Abbau von Diazepam erfolgt hauptsächlich in der Leber über das Cytochrom P450 - Enzymsystem (CYP-3A4). Die Verstoffwechslung (siehe Abbildung 4-7) sehr rasch und umfaßt vorwiegend die Schritte Demethylierung und Hydroxylierung. Sie liefert die ebenfalls pharmakologisch aktiven Metaboliten N-Desmethyldiazepam (Nordazepam), Temazepam und Oxazepam. Die Ausscheidung erfolgt überwiegend renal als Glukuronide, teilweise auch biliär, wobei nur 20 % der Metaboliten in den ersten 72 Stunden im Harn auftreten. (Mutschler et al. 2001, S.185, Sattelberger 1999, S.48)



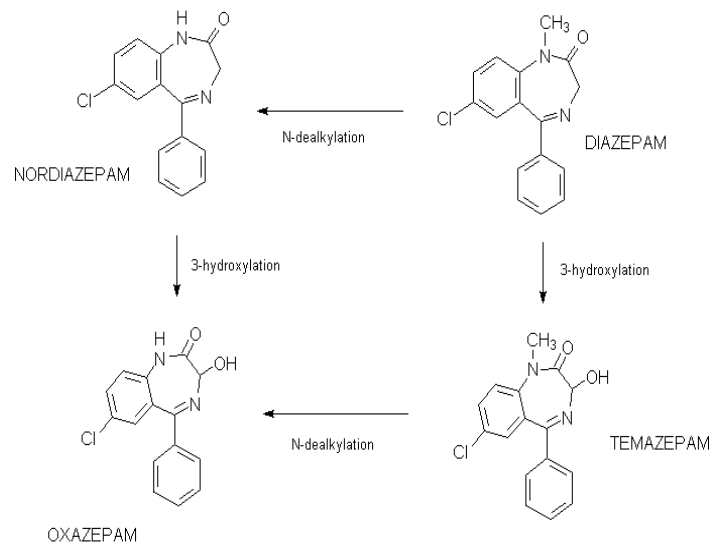


Abbildung 4-7 Metabolismus von Diazepam (West Midlands Toxicology Laboratory)

Nordazepam besitzt eine äußerst lange Halbwertszeit von ca. 100 Stunden. Deshalb überwiegt bei wiederholter Applikation von Diazepam der Anteil von Nordazepam. Die Halbwertszeiten der hydroxylierten Verbindungen sind kürzer, sie betragen bei Temazepam 10-20 h und bei Oxazepam 5–15 h. (Mutschler et al. 2001, S.186)

#### 4.1.2.2 Verbrauchsmengen von Diazepam

In Österreich ist der Wirkstoff Diazepam derzeit laut der ami-Arzneimittelinformation (2008) unter folgenden Handelsnamen erhältlich (vgl. Tabelle 4-5):

Tabelle 4-5: Diazepamhaltige Arzneimittel und ihre Hersteller

Arzneimittel	Hersteller
Betamed	Wabosan, Wien
Gewacalm	Nycomed Pharma, Wien
Harmomed forte	Kwizda Pharma, Wien
Psychopax	Sigmapharm Arzneimittel, Wien
Stesolid	Chemomedica, Wien
Valium „Roche“	Roche Austria, Wien

Beim Vergleich der monatlichen Verkaufsmengen (vgl. Abbildung 4-8) des Wirkstoffes kann man keine jahreszeitlichen Trends erkennen. Schwankungen bei den Verordnungen sind beispielsweise darauf zurückzuführen, daß der Diazepam-Vorrat von Hausärzten nicht jeden Monat aufgefüllt wird.

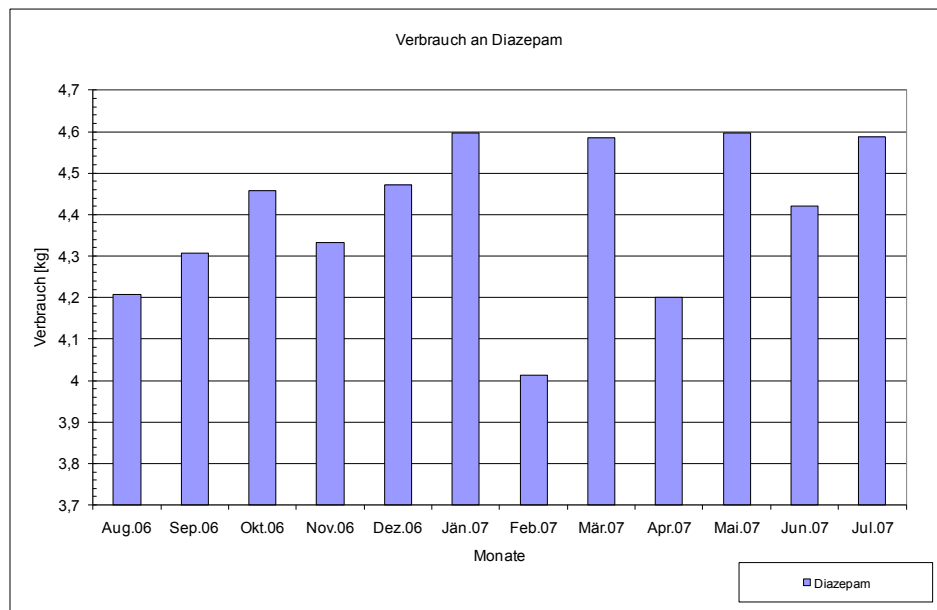


Abbildung 4-8: Verordnungen von Diazepam in Österreich (2006/2007) (Hauptverband der Sozialversicherungsträger 2007)

Bedingt durch die Rezeptpflichtigkeit und seinen Einsatz als Psychopharmaka ergibt sich ein theoretischer Pro-Kopf-Verbrauch von 0,006 g pro Jahr an Diazepam.

#### 4.1.2.3 Umweltrelevanz und Abbauverhalten von Diazepam

Diazepam ist in konventionellen Kläranlagen schlecht bis gar nicht abbaubar. Auch Langzeittests zum Abbauverhalten in Böden zeigen, daß es sich bei Diazepam um eine biologisch äußerst schwer abbaubare Substanz handelt. Dies zeigt, daß aufgrund eines schnellen Abbaus im menschlichen Körper nicht automatisch auf einen schnellen Abbau durch Mikroorganismen geschlossen werden kann. Diazepam konnte in geringen Konzentrationen im Kläranlagenablauf nachgewiesen werden, aber bis dato nicht in Oberflächengewässern.

#### 4.1.3 Coffein

Coffein ist ein geruchloses, weißes Pulver mit bitterem Geschmack, welches hexagonale Prismen ausbildet. Von der chemischen Struktur her ist es ähnlich dem Adenosin, welches das Gehirn vor Überanstrengung schützt (siehe Abbildung 4-9) und dessen Rezeptoren blockiert, jedoch nicht aktiviert. (GESTIS, 2009)

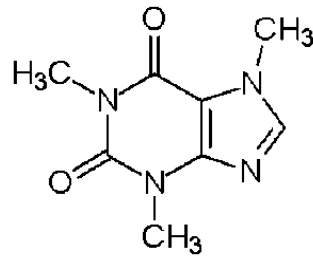


Abbildung 4-9: Die Strukturformel von Coffein (GESTIS, 2009)

Coffein wirkt in üblicher Dosis hauptsächlich auf die Großhirnrinde: Bei Müdigkeit werden durch die Blockade der Adenosinrezeptoren Ermüdungserscheinungen aufgehoben und die geistige Leistungsfähigkeit gesteigert, während bei völliger Ausgeruhtheit keine wesentlichen Leistungssteigerungen erreicht werden können.

Coffein wird auch zur Linderung von vasomotorischen Kopfschmerzen eingesetzt, da es die Kontraktion von Hirngefäßen und die Senkung des Liquordruckes fördert und die analgetische Wirkung von Acetylsalicylsäure (ASS) und Paracetamol verstärkt. Coffein hat auch Einfluß auf den Stoffwechsel indem es die Glykogenolyse und Lipolyse fördert. (GESTIS 2009, Mutschler et al. 2001, S.187)

#### **4.1.3.1 Bioverfügbarkeit und Metabolismus**

Die Absorption von Koffein über den Magen-Darm-Trakt in die Blutbahn erfolgt sehr rasch und nahezu vollständig. In welcher Form Coffein dabei oral eingenommen wird, sei es in Form von Getränken, Schokolade oder Tabletten, scheint keine Rolle zu spielen. Die Bioverfügbarkeit beträgt 90–100 % und praktisch das gesamte Koffein steht dem Stoffwechsel ungefähr 45 Minuten nach der Aufnahme zur Verfügung, wobei kohlenensäurehaltige Getränke wie Cola die Aufnahme allerdings beschleunigen. (GESTIS, 2009)

Für den Metabolismus von Coffein ist hauptsächlich CYP-1A2 verantwortlich, welches ebenso wie CYP-3A4 zur Cytochrom P450 Familie gehört.

#### **4.1.3.2 Verbrauchsmengen von Coffein**

In Österreich ist der Wirkstoff Coffein derzeit unter den in der Tabelle 4-6 dargelegten Handelsnamen erhältlich (ami-Arzneimittelinformation 2008) Neben reinem Coffein dominiert hier vor allem die Kombination aus Schmerzmitteln (AAS, Paracetamol) und Koffein in den Präparaten (vgl. Thomapyrin, Vivimed).

Tabelle 4-6: Koffeinhaltige Arzneimittel und ihre Hersteller

Arzneimittel	Hersteller
Adolorin	Kwizda Pharma, Wien
Aktivanad-flüssig	Nycomed Austria, Linz
Avamigran	Meda Pharma, Wien
Coffekapton	Strallhofer Pharma, Siegendorf
Coffo selt	Röschl & Handel, Wien
Dolomo	Astellas Pharma, Wien
Duan	MCM Klosterfrau Healthcare, Wien
Gewadal	Nycomed Austria, Linz
Grippostad C	Stada Arzneimittel, Wien
Influass	Ratiopharm Arzneimittel, Wien
Irocophan	Dr. A. & L. Schmidgall chem.-pharm. Fabrik, Wien
Leaton Vitamin Tonikum für Erwachsene	Kwizda Pharma, Wien
Lecikur Lecithin „Kwizda“-Tonikum	Kwizda Pharma, Wien
Melabon	Sigmapharm Arzneimittel, Wien
Migradon	Trenka F., chem.-pharm. Fabrik, Wien
Montamed	Montavit, Absam
Neo-emedyl	Montavit, Absam
Nervan	Rösch & Handel, Wien
Rapidol	Pharmonta, Mag. Pharm. Dr. Fischer, Gratwein
Saridon	Bayer Austria, Wien
Synikapton	Strallhofer Pharma, Siegendorf
Thomapyrin	Böhringer Ingelheim Austria, Wien
Tonopan	Novartis Pharma, Wien
Vivimed	Bausch & Lomb GmbH, Berlin

Da nur ein geringer Anteil der coffeinhaltigen Arzneimittel rezeptpflichtig ist (Coffein kommt hierbei in Kombination mit anderen Substanzen vor), wurde die Zahl der Verordnungen vom Verband der österreichischen Sozialversicherungsträger nicht zur Verfügung gestellt.

Bei den Verbrauchszahlen muß zudem bedacht werden, daß der Konsum von Coffein in Form von Arzneimitteln nur einen sehr geringen Anteil des vom Durchschnittsbürger eingenommenen (und ausgeschiedenen) Coffeins (Kaffee, Tee, Schokolade, Cola, ...) ausmacht (vgl. Tabelle 4-7). Die Haupteintragsquelle und das Hauptproblem beim Eintrag von Coffein

stellt daher der Konsum und die Entsorgung von coffeinhaltigen Getränken über die Kanalisation dar.

Tabelle 4-7: Auswahl an koffeinhaltigen Getränken

Getränk	Konzentration [mg/L]
Kaffee	60 bis 120
Energy drinks (Red Bull, S Budget)	320
Coca Cola / Cola light	100 / 120

Laut Angaben der Coca Cola Deutschland GmbH enthält die Light-Variante des Getränkes interessanterweise rund 20 % mehr an Koffein, als Coca Cola. (Coca Cola GmbH, 2009)

Eine große Eintragsquelle von Coffein stellt coffeinhaltiges Abwasser aus Krankenhäusern dar (vgl. Kapitel 8.1 - Arzneimittelkonzentrationen). Geschätzte 50 % der täglich servierten Menge an Kaffee werden direkt über die Kanalisation entsorgt, welche somit nicht den Metabolismus im Körper durchlaufen. (Mündliche Auskunft, Krankenhaus) Diese Größenordnungen dürften auch für krankenhaushähnliche Sozialeinrichtungen (z.B. Altenheime) gelten.

#### 4.1.3.3 Umweltrelevanz und Abbauverhalten von Coffein

Coffein wird in hohem Ausmaß in Kläranlagen, aber auch im Untergrund abgebaut. In Kläranlagen hängt dabei der Abbau vor allem vom Schlammalter ab. In Seen verhält es sich allerdings chemisch stabil, weil dort Abbauvorgänge wie Photolyse bzw. biologische Abbauvorgänge nicht relevant sind. Dadurch führen selbst geringe Einträge von unbehandeltem Abwasser in Seen zu merklich erhöhten Coffein-Konzentrationen (Schramm et al. 2006, S.17)

In Kombination mit Carbamazepin eignet sich Coffein als Indikatorparameter für Abwasserbeeinflussungen vor allem für Fließgewässer und Seen. Dies ist insofern zweckmäßig, als daß die Analyse mit derselben Methode erfolgt und somit keine zusätzlichen Kosten verursacht. Coffein selbst eignet sich allerdings nur eingeschränkt als Indikatorparameter, da die Substanz (unter bestimmten Bedingungen) gut abbaubar ist und auch andere Eintragsquellen außer Abwasser möglich sind. (Schramm et al. 2006, S.32, Dsikowitzky 2002, S.47)

Für Coffein gibt es durch das Bayerische Landesamt für Umwelt (2005) Schätzungen, die von einer Emission von 15 mg je Tag und Einwohner in die die kommunalen Kläranlagen ausgehen. Scharf et al. (2002) haben in einem Untersuchungsprogramm an 11 österreichischen

Kläranlagen eine durchschnittliche Coffein-Konzentration von 38.600 ng/L im Zulauf ermitteln.

Während in Deutschland und der Schweiz Coffein als ubiquitärer Wasserkontaminant (in Deutschland mit Spitzenwerten über 1 µg/L) nachgewiesen werden konnte, zeigen die Ergebnisse einer Studie des österreichischen Umweltbundesamtes, daß Coffein und auch Carbamazepin zumindest im Grundwasser nicht ubiquitär vorhanden sind. (Schramm et al. 2006 S.17&23, Dsikowitzky 2002, S.47)

Genauer über die biologische Abbaubarkeit und die ökotoxikologische Relevanz von Coffein ist noch nicht bekannt, wobei jedoch vermutet wird, daß Coffein von ökotoxikologischer Relevanz sein könnte. (Prösch und Puchert 1998)

#### 4.1.4 Erythromycin

Erythromycin ist die Leitsubstanz der Makrolidantibiotika, welche auch am häufigsten eingesetzt wird (in sehr geringen Mengen auch in der Tiermedizin (Hembrock-Heger et al. 2007, S.82).

Kennzeichen der Makrolidantibiotika ist der makrozyklische Laktoring (Sattelberger 1999, S.28). Sie wirken bakteriostatisch auf aerobe (Streptokokken, Staphylokokken) und anaerobe grampositive (Bacillus anthracis, Propionibakterien), sowie einige gramnegative Keime (Legionellen, Bordetella, Haemophilus) und zellwandlose Bakterien (Listerien, Mykoplasmen, Chlamydien). Erythromycin ist gut verträglich und insbesondere bei Akne wirksam. (Mutschler 2001, S.806)

Abbildung 4-10 zeigt die Strukturformel von Erythromycin. Sie unterscheidet sich nur geringfügig von der des Clarithromycins.

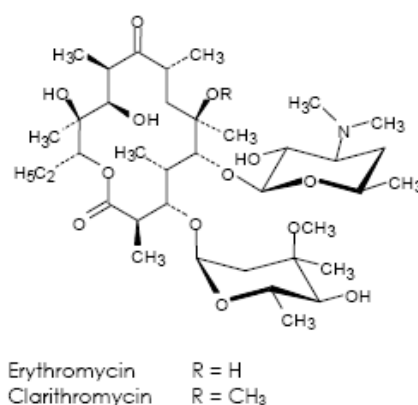


Abbildung 4-10: Strukturformel von Erythromycin bzw. Clarithromycin (Rohweder 2003)

Die Behandlungsdauer mit Erythromycin wird in der Regel kurz gehalten (wenige Wochen), weil die Behandlung relativ schnelle Erfolge zeigt, andernfalls können nach dieser Zeit bereits Resistenzen des Erregers auftreten.

#### 4.1.4.1 Bioverfügbarkeit und Metabolismus

Die Halbwertszeit von Erythromycin beträgt 1,5 – 3 Stunden. Die Bioverfügbarkeit hängt stark von der Nahrungsaufnahme ab und liegt zwischen 25 – 50 %. Erythromycin wird in der Leber durch oxidative Abspaltung der N-Methylgruppe teilweise zu Desmethyl-Erythromycin metabolisiert, wobei der First-pass-Metabolismus eher von untergeordneter Bedeutung (10 %) ist. Desmethyl-Erythromycin besitzt weniger als 20 % der Wirkung der Muttersubstanz. Die Ausscheidung von Erythromycin erfolgt hauptsächlich unmetabolisiert über die Galle mit den Fäces und 5 % der oral verabreichten Dosis werden mit dem Harn unverändert ausgeschieden. (Mutschler et al. 2001, S.808, Hembrock-Heger et al. 2007, S.82)

#### 4.1.4.2 Verbrauchsmengen von Erythromycin

In Österreich ist der Wirkstoff Erythromycin derzeit unter folgenden Handelsnamen erhältlich (vgl. Tabelle 4-8) (ami-Arzneimittelinformation 2008):

Tabelle 4-8: Erythromycinhaltige Arzneimittel und ihre Hersteller

Arzneimittel	Hersteller
Aknemycin	Almirall Hermal GmbH, Reinbeck (Deutschland)
Eryaknen	Galderma International, La Defense (Frankreich)
Erystad	Stada Arzneimittel, Wien
Erythrocin	Amdipharm Ltd., Dublin (Irland)
Erythromycin „Genericon“	Genericon Pharma, Graz
Meromycin	Ratiopharm Arzneimittel, Wien

Vergleicht man die monatlichen Verbräuche an Erythromycin, so lässt sich deutlich ein jahreszeitabhängiger Trend erkennen. Da Erythromycin oft in Aknecremen vorkommt, welche eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber Sonnenlicht hervorrufen können (die Therapie wird deshalb möglicherweise im Sommer ausgesetzt), und Lungenentzündungen meist in der kälteren Jahreszeit auftreten, wird im Winter mehr Wirkstoff verbraucht als im Sommer (vgl. Abbildung 4-11).

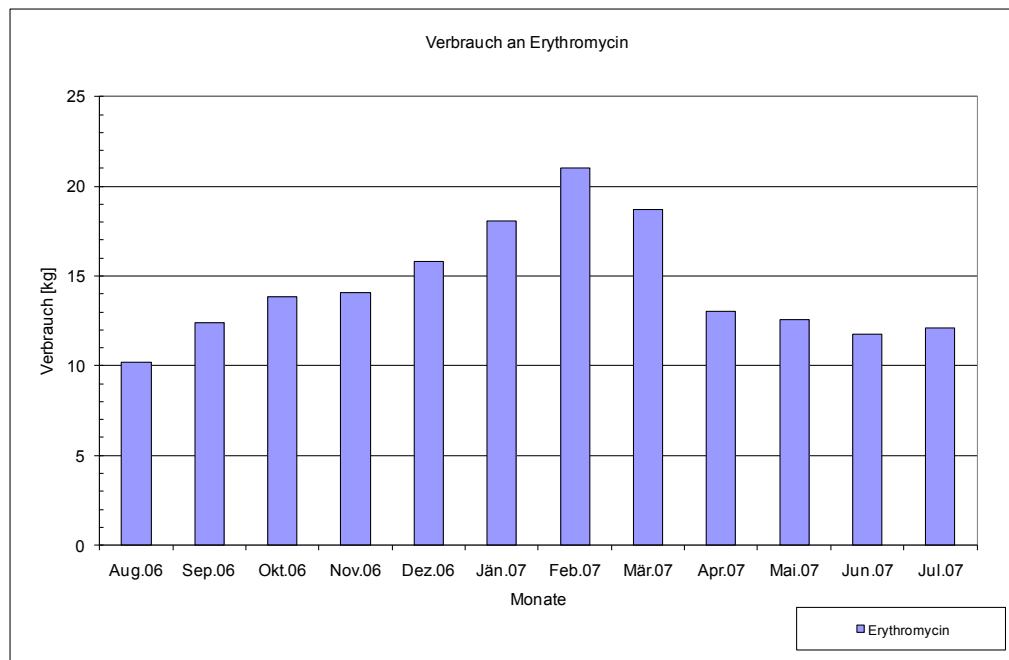


Abbildung 4-11: Verordnungen von Erythromycin in Österreich (2006/2007)

Da Erythromycin nicht mehr das Makrolidantibiotikum der ersten Wahl ist, sind die Verkaufszahlen in der Apotheke auch dementsprechend gering und beschränken sich zunehmend eher auf Anwendungen in der Aknetherapie. Aus den Daten der Statistik Austria ergibt sich daher auch ein sehr geringer Pro-Kopfverbrauch von nur 0,021 g an Erythromycin pro Jahr.

#### 4.1.4.3 Umweltrelevanz und Abbauverhalten von Erythromycin

Der Eintrag von Erythromycin über Wirtschaftsdünger in Böden stellt aufgrund seines schnellen Abbaus durch Bodenorganismen nur ein geringes Umweltrisiko in Böden dar. Bei der Abwasserreinigung wird es hingegen schlecht abgebaut und dadurch häufig in Oberflächengewässern nachgewiesen. Erythromycin wurde als nicht biologisch abbaubar während der Abwasserbehandlung eingestuft. (Hembrock-Heger et al. 2007 S.82-84)

Laut LANUV-Fachbericht (Hembrock-Heger et al. 2007) liegen die gemessenen Konzentrationen von Erythromycin in deutschen Abwässern und Kläranlagenabläufen meist unterhalb von 1 µg/L und in Oberflächengewässern in der Regel unter 0,1 µg/L mit Maximalwerten bis zu 1,7 µg/L. Im Gegensatz dazu wird im UBA-Bericht (Sattelberger 1999 S.30) für den Metaboliten Erythromycin-H<sub>2</sub>O in Kläranlagenabläufen ein Median von 2,5 µg/L mit Spitzenwerten bis 6,0 µg/L und in Oberflächengewässern ein Mittelwert von 0,15 µg/L mit dem Maximum von 1,7 µg/L angegeben. (Sattelberger 1999 S.30, Hembrock-Heger et al. 2007 S.82-84)



In Tabelle 4-9 sind die von Hirsch (1999) in deutschen Oberflächengewässern am häufigsten detektierten Antibiotikarückstände aufgelistet. Mehr als die Hälfte der Erythromycin-H<sub>2</sub>O-Proben wiesen eine Konzentration > 0,1 µg/L auf.

Tabelle 4-9 Antibiotikarückstände in deutschen Oberflächengewässern (Sattelberger 1999 S.30)

Substanz	Anzahl der Proben > 0,1 µg/L	Mittelwert [µg/L]	Maximalwert [µg/L]
Clarithromycin	6	n.n.	0,26
Erythromycin-H <sub>2</sub> O	28	0,15	1,70
Roxithromycin	13	n.n.	0,56
Chloramphenicol	0	n.n.	0,06
Sulfamethoxazol	9	0,03	0,48
Trimethoprim	5	n.n.	0,20

Erythromycin konnte auch im Grundwasser nachgewiesen werden.

#### 4.1.5 Josamycin

Josamycin stammt ebenso wie Erythromycin aus der Gruppe der Makrolide und wird aus dem Kulturmedium von *Streptomyces narbonensis* var. *Josamyceticus* gewonnen. Die klinische Erprobung von Josamycin begann 1967 in Japan. (N.N. 1984, Georgopoulos et al. 2004)

Im Gegensatz zu herkömmlichen Makroliden besitzt Josamycin einen 16-gliedrigen Lactonring und eine sehr lange Seitenkette, die durch eine lineare Anordnung von Aminozucker und Zucker, verestert mit einer aliphatischen Carbonsäure, entsteht (siehe Abbildung 4-12). (Österreichische Gesellschaft für Antimikrobielle Chemotherapie 2008)

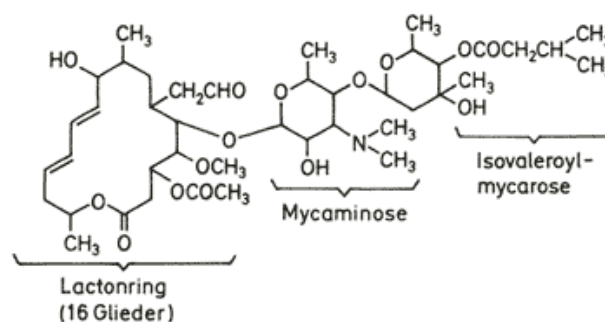


Abbildung 4-12: Strukturformel von Josamycin (Österreichische Gesellschaft für Antimikrobielle Chemotherapie 2008)

Josamycin wird bei Infektionen der Atemwege, des HNO-Traktes, des Urogenitalbereiches, von Haut- und Weichteilen, im Dentalbereich und bei posttraumatischen und postoperativen Infektionen erfolgreich eingesetzt. (Österreichische Gesellschaft für Antimikrobielle Chemotherapie 2008)

#### 4.1.5.1 Bioverfügbarkeit und Metabolismus

Die Halbwertszeit von Josamycin beträgt zirka 1,5 h, wobei sie bei Mehrfachapplikation bis auf >5 h ansteigen kann. Josamycin wird über die Leber metabolisiert und vorwiegend über die Galle eliminiert. Vier Metaboliten von Josamycin wurden identifiziert, wovon der 15-hydroxylierte Metabolit noch antimikrobiell aktiv ist. Die biliäre Ausscheidung beträgt über 50 % und ungefähr 5 % werden renal (über die Nieren) ausgeschieden. (N.N. 1984, Österreichische Gesellschaft für Antimikrobielle Chemotherapie 2008).

#### 4.1.5.2 Verbrauch von Josamycin

In Österreich ist der Wirkstoff Josamycin, entsprechend den Angaben der Arzneimittelinformation (2008), derzeit lediglich unter dem Handelsnamen Josalid (Zulassung: Sandoz, Kundl) erhältlich.

Beim Vergleich der Verordnungsmengen (vgl. Abbildung 4-13) zeigt sich wie bei den anderen Vertretern der Makrolidantibiotika die saisonbedingte Abhängigkeit. So kommt es während der Wintermonate zu einem gesteigerten Verbrauch des Antibiotikums.

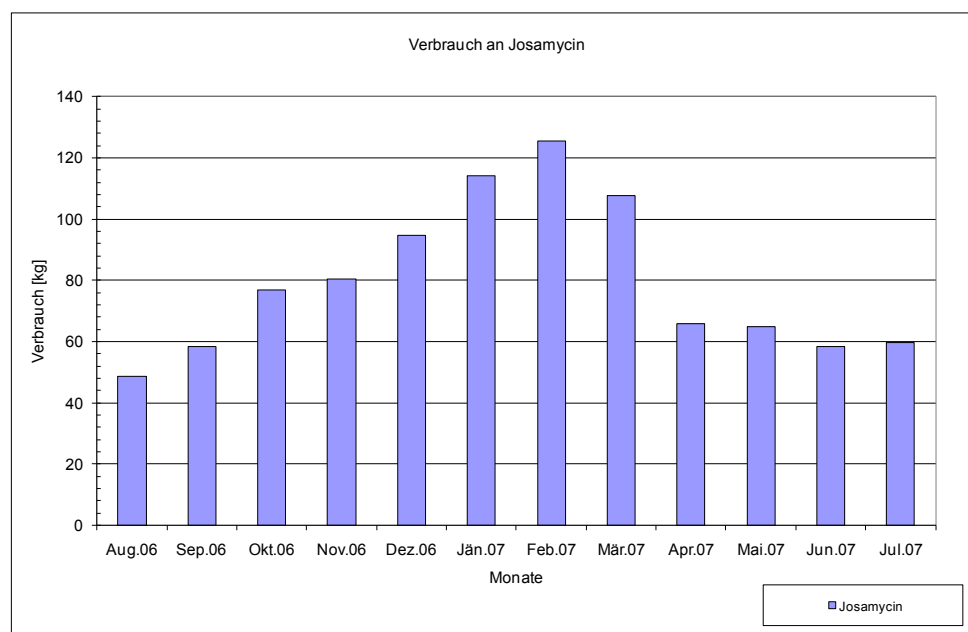


Abbildung 4-13: Verordnungen von Josamycin in Österreich (2006/2007)

### 4.1.5.3 Umweltrelevanz und Abbauverhalten von Josamycin

Laut einer Ergänzung auf der Homepage der Zeitschrift für Chemotherapie ist Josamycin in Deutschland nicht mehr im Handel. (N.N. 1984) In Österreich wird es noch weiterhin eingesetzt und ist von den drei untersuchten Makroliden sogar derzeit das mengenmäßig am häufigsten eingesetzte (vgl. theo. Pro-Kopf-Jahresverbrauch von 0,115 g). Informationen zur Umweltrelevanz wurden keine gefunden.

### 4.1.6 Trimethoprim

Der Folsäureantagonist Trimethoprim (vgl. Abbildung 4-14) ist der Hauptvertreter der bakteriostatisch wirksamen Diamino-benzylpyrimidine. Es wird meist in Kombination mit Sulfamethoxazol – als Cotrimoxazol – zur Behandlung von Harnwegsinfekten verordnet. Zudem kommt es auch im Bereich der Veterinärmedizin zur Anwendung. (Mutschler et al. 2001 S.819, Hembrock-Heger et al. 2007 S.87)

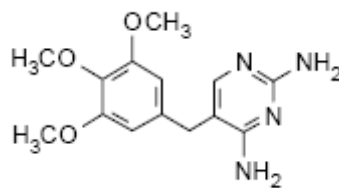


Abbildung 4-14: Strukturformel von Trimethoprim (Hembrock-Heger et al. 2007)

Neben der Behandlung von unkomplizierten Harnwegsinfekten wird Trimethoprim gegen zahlreiche aerobe grampositive und gramnegative Bakterien wie beispielsweise bei Infektionen der oberen Atemwege eingesetzt. In höheren Konzentrationen findet es auch gegen andere Mikroorganismen Anwendung. (Mutschler et al. 2001 S.22)

#### 4.1.6.1 Bioverfügbarkeit und Metabolismus

Trimethoprim wird rasch und nahezu vollständig im oberen Gastrointestinaltrakt absorbiert. Die Halbwertszeit beträgt ca. 10 Stunden. Metabolite sind hauptsächlich 1- und 3-Oxyde sowie 3'- und 4'-Hydroxy-Derivate, wobei einige Metaboliten aktiv sind. Sowohl die Muttersubstanz als auch die Metaboliten werden vorwiegend durch die Nieren ausgeschieden, wobei 50 – 80 % unverändert ausgeschieden werden. (Mutschler et al. 2001 S.819, Hembrock-Heger et al. 2007 S.87)

#### 4.1.6.2 Verbrauch von Trimethoprim

In Österreich ist der Wirkstoff Trimethoprim und seine Kombination mit Sulfamethoxazol, nach Angaben der ami-Arzneimittelinformation (2008), unter folgenden Handelsnamen erhältlich (vgl. Tabelle 4-10):

Tabelle 4-10: Trimethoprimhaltige Arzneimittel und ihre Hersteller

Arzneimittel	Hersteller
Bactrim (Cotrimoxazol)	Roche Austria, Wien
Cotribene (Cotrimoxazol)	Ratiopharm Arzneimittel, Wien
Cotrimoxazol „Genericon“	Genericon Pharma, Graz
Eusaprim (Cotrimoxazol)	Glaxosmithkline Pharma, Wien
Infectotrimet	Infectopharm Arzneimittel und Consilium GmbH, Heppenheim
Lidaprim	Nycomed Austria, Linz
Motrim	Lannacher Heilmittel, Lannach
Solotrim	Hexal Pharma, Wien
Triprim	Ratiopharm Arzneimittel, Wiensulss

Beim Vergleich der Verordnungsmengen (siehe Abbildung 4-15) kann man keinen jahreszeitlichen Trend erkennen.

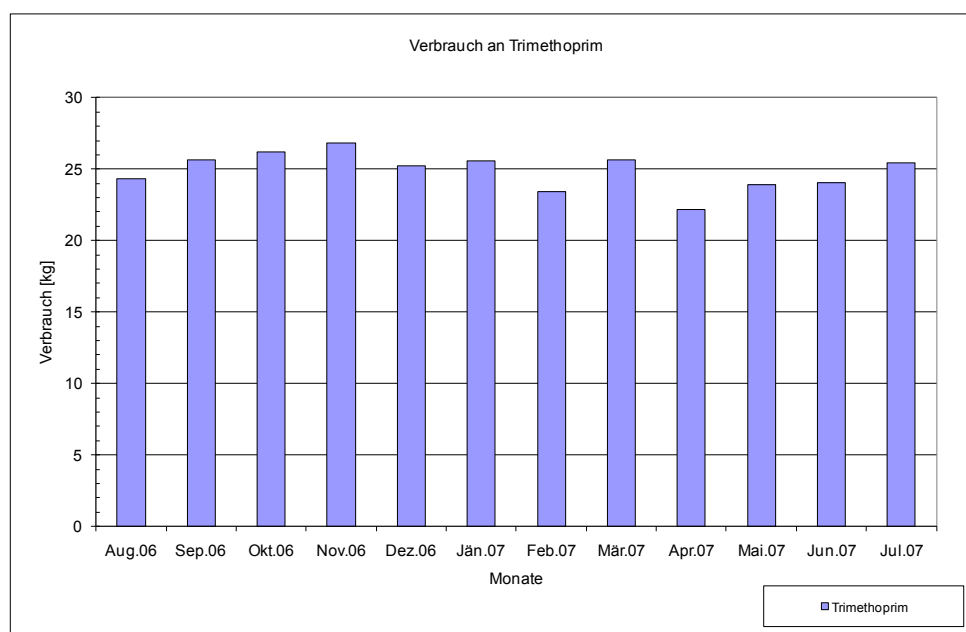


Abbildung 4-15: Verordnungen von Trimethoprim in Österreich (2006/2007)

#### 4.1.6.3 Umweltrelevanz und Abbauverhalten von Trimethoprim

Trimethoprim gilt als schwer bzw. nicht biologisch abbaubar, als photo- und thermostabil. Somit findet auch kein photolytischer Abbau statt. Aufgrund seiner Persistenz gegenüber konventionellen Abwasserbehandlungsverfahren kommt es häufig in Oberflächengewässern vor. Durch den Einsatz in der Veterinärmedizin wird es auch in hohen Konzentrationen in Wirtschaftsdüngern nachgewiesen. Dieser sollte deshalb vor der Ausbringung ausreichend lange gelagert werden. (Hembrock-Heger et al. 2007, S.88)

In der LANUV-Studie (Hembrock-Heger et al. 2007) wurde ein MEC/PNEC-Verhältnis für Oberflächengewässer von 0,07 ermittelt, wobei eine Maximalkonzentration von 0,2 µg/L, eine LD<sub>50</sub> von 3 mg/L (*Oncorhynchus mykiss*) und ein Unsicherheitsfaktor von 1.000 berücksichtigt wurde. Dies weist auf keine ökotoxikologische Relevanz für aquatische Organismen hin. In der Studie wird jedoch betont, daß nur wenig ökotoxikologische Daten über Trimethoprim vorlagen.

Für die Wirkung von Trimethoprim auf Bakterienpopulationen gilt Analoges wie für Erythromycin. Die direkte toxische Wirkung ist zwar gering, bei Klärschlamm Bakterien konnten allerdings Resistenzplasmide nachgewiesen werden. (Hembrock-Heger et al. 2007, S.88f)

Trimethoprim konnte im deutschen Grundwasser in Konzentrationen von 0,02 µg/L bzw. 0,4 µg/L nachgewiesen werden, aber nicht im Trinkwasser. Es kann mittels Desinfektion durch Chlor(dioxid) sehr gut oxidiert werden, die dabei entstehenden Umwandlungsprodukte sind jedoch noch nicht sehr gut erforscht. (Hembrock-Heger et al. 2007, S.88)

#### 4.1.7 Sulfamethoxazol

Sulfamethoxazol (vgl. Abbildung 4-16) ist ein Folsäureantagonist aus der Gruppe der Sulfonamide (eigtl. Sulfanilamide), das vor allem bei der Bekämpfung von Harnwegsinfekten und Lungenentzündungen in Kombination mit Trimethoprim (als Cotrimoxazol) verwendet wird. (Mutschler et al. 2001 S.816)

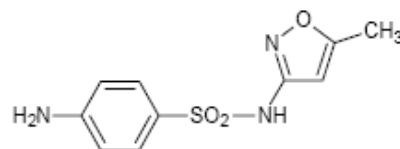


Abbildung 4-16: Strukturformel von Sulfamethoxazol (Rohweder 2003, S.26)

#### 4.1.7.1 Bioverfügbarkeit und Metabolismus

Sulfamethoxazol wird rasch und vollständig resorbiert. Die Plasmahalbwertszeit beträgt 10 Stunden. Durch N-4-Acetylierung und Oxidation wird es zu 61 % zu N-4-Acetyl-Sulfamethoxazol, 15 % zu N1-Glucuronid sowie zu einem Konjugat mit aktiver Schwefelsäure metabolisiert. Die Acetylderivate haben keine bakteriostatische Wirkung, sind aber schlechter löslich und höher nephrotoxisch als die Muttersubstanz. Die Ausscheidungsrate liegt bei 60 – 90 % und erfolgt hauptsächlich über die Nieren, wobei ungefähr 15 – 30 % unverändert ausgeschieden werden und der Acetylierungsgrad im Urin 60 % beträgt. (Mutschler et al. 2001 S.818, Hembrock-Heger et al. 2007 S.73)

#### 4.1.7.2 Verbrauch von Sulfamethoxazol

Sulfamethoxazol wird in Österreich ausschließlich in Form von Cotrimoxazol vertrieben (Bactrim, Cotribene, Cotrimoxazol, Eusaprim). Beim Vergleich der Verordnungsmengen (vgl. Abbildung 4-17) von Sulfamethoxazol kann man ebenso wie bei Trimethoprim keine jahreszeitlichen Trends erkennen.

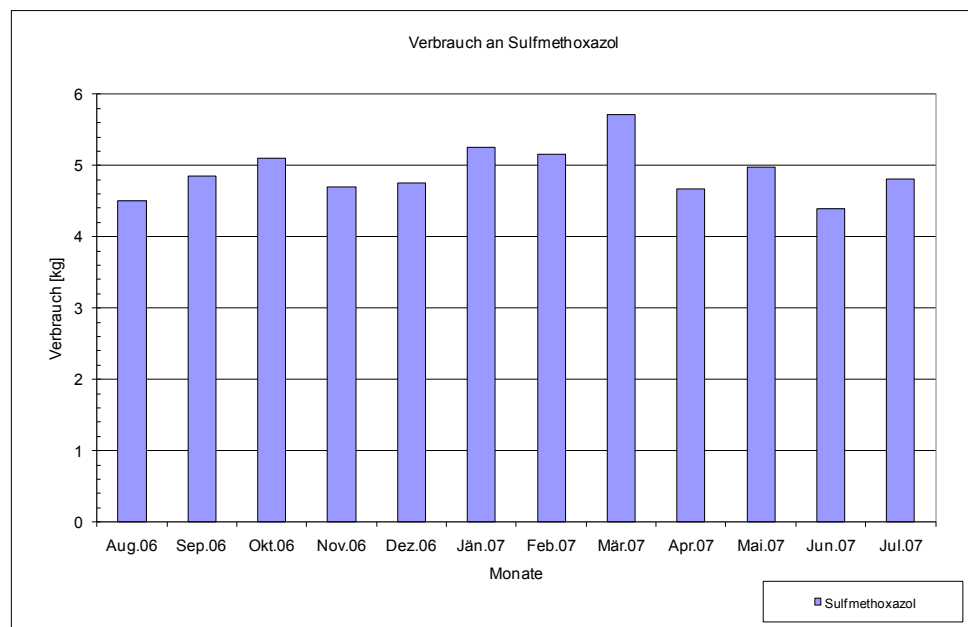


Abbildung 4-17: Verordnungen von Sulfamethoxazol in Österreich (2006/2007)

#### 4.1.7.3 Umweltrelevanz und Abbauverhalten von Sulfamethoxazol

Sulfamethoxazol gilt als biologisch nicht abbaubar, photolytisch schwer abbaubar und persistent in der Umwelt. Im Abwasser und im Ablauf von deutschen Kläranlagen wird es meist

in Konzentrationen von rund 1 µg/L nachgewiesen, wodurch die Konzentrationen in Fließgewässern im Bereich 0,02–0,07 µg/L ( $MEC_{max} = 1 \text{ µg/L}$ ) liegen. Sulfamethoxazol ist gut wasserlöslich (siehe  $K_{OW}$ -Wert in Kapitel 3.2 - Verteilungskoeffizienten) und hat eine geringe Sorptionsneigung ans Sediment. Die hohe Mobilität von Sulfamethoxazol in Böden fördert den Eintrag ins Grundwasser, wo es des Öfteren – auch noch lange nach der Versickerung – nachgewiesen wird. Sulfamethoxazol ist somit ein ubiquitärer Umweltkontaminant.

Die Konzentration, in welcher Sulfamethoxazol in Kläranlagen vorkommt, reicht nicht aus um toxische Wirkung auf Mikroorganismen zu haben ( $EC_{50} > 100 \text{ mg/L}$  für Klärschlamm Bakterien). Stattdessen wird die Bildung von Resistenzen gefördert, was durch das Vorkommen resistenter Escherichia Coli und Klärschlamm Bakterien bestätigt wird.

Es ist außerdem sehr wahrscheinlich, daß Sulfamethoxazol eine Wirkung auf aquatische Ökosysteme hat. Algen, Wasserpflanzen und Crustaceen reagieren sehr empfindlich auf Sulfamethoxazol, wobei Lemna gibba mit einem NOEC-Wert von 10 µg/L am empfindlichsten ist. In der LANUV-Studie wurde somit unter Berücksichtigung des von der EMEA empfohlenen Unsicherheitsfaktors von 100 ein MEC/PNEC-Verhältnis von 10 errechnet und aufgrund seines Umweltverhaltens und seiner Umweltwirkungen als umweltrelevant eingestuft. (Hembrock-Heger et al. 2007, S.73-75)

## 4.2 Komplexbildner

Zur Auswahl der Komplexbildner wurden die folgenden Überlegungen getroffen:

Die Komplexbildner aus der Gattung der Aminopolycarbonsäuren (z.B. EDTA, NTA) sind ubiquitär verbreitet. Die vier wichtigsten Stoffe dieser Kategorie (EDTA, DTPA, PDTA, NTA) sind in Haushaltschemikalien, Lebensmitteln und Trinkwasser und in zahlreichen industriellen Anwendungen zu finden. Sie treten als Emissionen somit breitgefächert im Abwasser, Grundwasser und Abfall auf. In der Qualitätszielverordnung Oberflächengewässer (QZV OG, 2006) werden

Neben drei schwer abzubauenen Komplexbildnern (EDTA, DTPA, 1,3-PDTA) wurde noch das leichter abbaubare NTA ausgewählt, da es in einigen Bereichen ein Substitutionsprodukt für EDTA ist.

Von der gesamten Immissionsfracht an Komplexbildnern in den Gewässern von 355 t/a (Summe EDTA, NTA, DTPA, PDTA) aus den Quellen in Österreich stammen 34 t/a aus Haushalten. Die Schwerpunkte für die EDTA Immissionsfrachten liegen in den Bundesländern Wien, Steiermark, Tirol und Oberösterreich, mit zusammen rund 76 % der Immissionsfracht von Österreich. (Bundesministerium für Land-und Forstwirtschaft, Umwelt und Was-

serwirtschaft, Wien Verminderung der Emission schwer abbaubarer Komplexbildner in Österreich; Phase I, Teil 2: Quantitativer Materialfluß in Österreich ; Endbericht (Textband) Juni 2003)

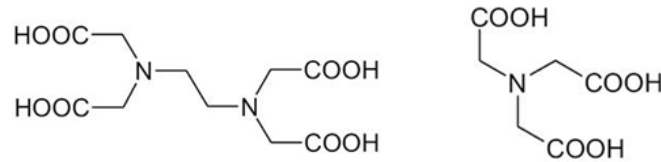


Abbildung 4-18: EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure) und NTA (Nitrilotriessigsäure)

Die beiden Komplexbildner EDTA und NTA werden in erster Linie zur Komplexierung der Härtebildner im Wasser ( $Mg^{2+}$  und  $Ca^{2+}$ ) herangezogen. So können sie als Phosphatersatz in Waschmitteln eingesetzt werden. Problematisch sind EDTA und NTA vorwiegend deswegen, weil sie in Fluß- und Ufersedimenten abgelagerte Schwermetalle remobilisieren und so dem aquatischen Ökosystem Schaden zufügen können.

EDTA wird in Kläranlagen so gut wie gar nicht, NTA nur schlecht abgebaut. Außerdem verschlechtert sich die Abbaubarkeit beider Substanzen, sobald mit Schwermetallen Komplexe gebildet wurden (UBA-89-038).

Bedingt durch die freiwillige Verpflichtung der chemischen Industrie in Österreich, auf EDTA und NTA sowie deren Salze in Haushaltsprodukten zu verzichten (Hohenblum et al., 2000), sind die Frachten an EDTA und NTA rückläufig.

### 4.3 Parameter aus dem erweiterten Feldversuch

Im Folgenden soll noch kurz auf ausgewählte Parameter des erweiterten Feldversuches eingegangen werden, der als Abschluß des Projektes auf der Technikumsanlage stattfinden sollte und eine Ausweitung des Analysenumfanges um ausgewählte Parameter vorsah.

#### 4.3.1 Nonylphenol

Die Substanz Nonylphenol mit der CAS Registry Number 84852-15-3 (vgl. Abbildung 4-19) zählt zu der Gruppe der endokrin wirksamen Stoffen. Ursprünglich wurde Nonylphenol, welches im großtechnischen Maßstab aus den beiden Substanzen Phenol und Propylentriemer erzeugt wird, zur Herstellung von nichtionischen Tensiden herangezogen.



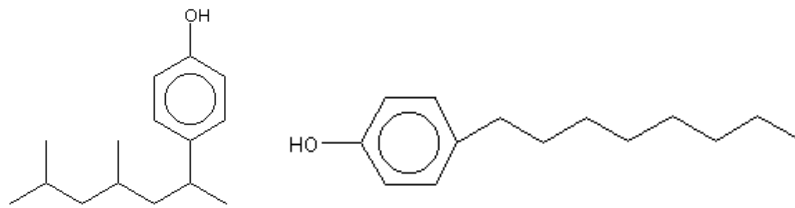


Abbildung 4-19: Strukturformel von Nonylphenol und Octylphenol (UBA 2009 – Fact Sheet)

Es wird zudem als Ausgangsstoff für die Herstellung von Kunstharzen und -lacke; Alkylphenolethoxylate als Bohr-, Flotations-, Netz- und Verlaufsmittel; Additive zu Schmierölen, und Weichmacher. (UBA Fact Sheet 2009)

In der 26. Anpassung der Richtlinie 76/769/EWG vom 18. Juni 2003 erfolgt eine Beschränkung von Nonylphenolethoxylaten/Nonylphenol in Anwendungen, die ein Gewässerrisiko bergen (industrielle, gewerbliche und Haushalts-Reinigungsmittel, Kosmetika, Metallentfettung, Textilherstellung, Zellstoff- und Papierherstellung, in der Viehwirtschaft, als Beistoff in Pflanzenschutzmitteln und Bioziden).

Diese Substanz gelangt dann zusammen mit den Spülabwässern in kommunale Kläranlagen, wo in der biologischen Stufe durch die Mikroorganismen ein Abbau zum Ausgangsstoff Nonylphenol erfolgt. (Gabriel & Kohler, 2009). So kommt es letztlich über die Kläranlagenstufe zur Freisetzung des Nonylphenoles aus den Tensiden. Aufgrund seiner lipophilen Eigenschaften kommt es dort zu einer Anreicherung von Nonylphenol im Klärschlamm. In der Tabelle 4-11 ist eine Auflistung der Toxizitäten von Nonylphenol zu finden.

Wegen einer Strukturverwandtschaft zum weiblichen Geschlechtshormon 17- $\beta$ -Östradiol können Nonylphenole zudem eine hormonelle Aktivität auf Wirbeltiere in aquatischen Ökosysteme entfalten. (Gabriel & Kohler, 2009), (Brooke & Thursby, 2005)

Tabelle 4-11: Übersicht zur akuten und chronischen Toxizität von Nonylphenol (UBA Fact Sheet 2009)

Akute Toxizität	Chronische Toxizität
Leberschäden, reizend für Haut und Schleimhäute	Endokrine Wirksamkeit (östrogene Effekte), Tierversuche (Ratte): Reduktion der Spermienzahl, Veränderung der Sexualentwicklung und der Zykluslänge, plazentagängig; Verhaltensänderungen beim Nachwuchs (Ratte); Hinweis auf Immuntoxizität (In Vitro-Tests). NOAEL: 15 mg/kg kg/d

### 4.3.2 Bisphenol A

Bisphenol A (vgl. Abbildung 4-20) dient als Ausgangsprodukt für die Kunststoffindustrie (Erzeugung von Polycarbonaten und Epoxidharze). In weiterer Folge kommt es bei der Herstellung von Flachprodukten, Compact Disks und Beschichtungen; Antioxidans in Kunststoffen, Zahnmaterial, Kosmetika zum Einsatz (UBA Fact Sheet, 2009).



Abbildung 4-20: Strukturformel von Bisphenol A (Umweltbundesamt 2009 – Fact Sheet)

Für das Jahr 2002 wurde eine Menge von 1.700 t nach Österreich importiert. (Fact Sheet, 2009) Bisphenol weist nur eine geringe akute Toxizität auf, bei chronischer Einwirkung zeigt sich aber eine schwache Zunahme der Lymphom- und Leukämierate bei hohen Konzentrationen in der Nahrung (Nager) sowie eine endokrine Wirksamkeit wie z.B. östrogene Effekte. (UBA Fact Sheet, 2009).

In Zu- und Abläufen von Kläranlagen wurden vom Umweltbundesamt die in Tabelle 4-12 angeführten Werte für Bisphenol A detektiert:

Tabelle 4-12: Bisphenol A im Zu- und Ablauf von Kläranlagen (Scharf & Sattelberger, 1999)

Zulauf	Min.	Max.	MW	Median
Bisphenol A (n=14) [ng/L]	196	8.425	547	2.005
Ablauf	Min.	Max.	MW	Median
Bisphenol A (n=17) [ng/L]	67	884	243	346

## 5 VERSUCHSAUFBAUTEN

Nachfolgend sollen die unterschiedlichen Versuchsaufbauten für die durchgeführten Versuchsreihen im Labor- und Technikumsmaßstab näher beschrieben werden.

### 5.1 Laborversuchsanlagen

Für die Laborversuche wurden Aggregate zur Behandlung mittels Diamantelektroden und mittels Ozonierung zum Einsatz gebracht. Da beide Verfahrensstufen modular aufgebaut sind und neben einer kombinierten Betriebsweise auch ein Betrieb der einzelnen Stufen möglich ist, werden sie getrennt voneinander beschrieben.

#### 5.1.1 Anodische Oxidation

Für die Behandlung der gezogenen Abwasserproben über die Anodische Oxidation wurden auf Laborebene zwei baugleiche Durchflußzellen eingesetzt, die sich nur in der Anzahl der eingesetzten Plattenelektroden voneinander unterschieden. Während eine der Zellen nur für die Behandlung pharmazeutischer Abwässer und Proben aus der Leiterplattenherstellung eingesetzt wurden, wurde die zweite für Behandlungsversuche mit diversen Industriechemikalien genutzt. Durch diese Vorsichtsmaßnahme sollte eine Verschleppung von diversen Verunreinigungen in die für das Umweltbundesamt bestimmten Proben vermieden werden. Zudem konnte durch diese Vorgangsweise eine Ausfallssicherheit bei der Behandlungsstufe gewährleistet werden, da besonders in der Frühphase des Projektes der Laborreaktor mehrmals geöffnet wurde, um den Zustand der eingesetzten Elektroden überprüfen zu können. Die technischen Daten der beiden Durchflußzellen sind in der Tabelle 5-1 dargelegt.

Tabelle 5-1: Eingesetzte Reaktoren für die Anodische Oxidation, Rohdaten

Parameter	UBA-Versuche	Branchenabwässer	Katalysator
Abmaße (LxBxH) [cm]	13,3 x 7,4 x 1,5	13,3 x 7,4 x 1,5	Ø6 x 6
Kontaktierungselektroden	Mischoxid		---
Elektrodenanzahl	8	5	---
Material	Bordotierte Diamantelektroden auf einem Träger aus Fluoridkunststoff Kunststoffträger auf Silikonbasis		Mischoxid
Aktive Fläche pro Elektrode [cm <sup>2</sup> ]	44	40	---
Schaltungsart der Elektroden	bipolar		---
Volumen [mL]	60		110

In der Tabelle sind zudem die Abmessungen für die eingesetzten Katalysatoren eingetragen. Aus demselben Grund wie bei den Durchflußzellen wurde auch hier für jede der beiden Zellen ein eigener Katalysator eingesetzt. In der Abbildung 5-1 ist ein Stück der eingesetzten Diamantelektroden dargestellt. Weiters ist einer der Katalysatoren abgebildet, der in den Behandlungsversuchen den Durchflußreaktoren nachgeschaltet war.



Abbildung 5-1: Elektrodenfläche (links), Katalysator mit Gehäuse (Mitte), Katalysator auf MO-Basis

Da der Betrieb der Durchflußzellen nie parallel erfolgte, konnte für beide Reaktoren ein und dasselbe Netzgerät für die Stromversorgung herangezogen werden. Die technischen Daten des verwendeten Netzgerätes ist in der Tabelle 5-2 zusammengefaßt.

Tabelle 5-2: Technische Daten der eingesetzten Netzgeräte

<b>Netzgerät EA-HV 9000-600-2000</b>	
Eingangsspannung	230 V/AC
Ausgangsspannung	0 - 600 V/DC
Ausgangsstrom	0 – 3,3 A
Typ	linear und regelbar

In den nachfolgenden Abbildungen (Abbildung 5-3 bis Abbildung 5-7) wird eine Übersicht über die eingesetzten Durchflußzellen und den generellen Versuchsaufbau geboten. Um die Versuche möglichst flexibel zu gestalten, wurden die einzelnen Aggregate über chemikalienbeständige Kunststoffschläuchen miteinander verbunden. Der Reaktoreinheit und dem Katalysator wurde eine Meßarmatur zwischengeschaltet, In dieser wurden dann die Sensoren für die Auswertung der Betriebsdaten untergebracht und vom behandelten Abwasser (bzw. Medium) umströmt. Die Sensor-Auswertung erfolgte, wie in Abbildung 5-6 ersichtlich, EDV-gestützt.

Während in den ersten Versuchsreihen eine Membranpumpe der Type Sera 3,5 für den Betrieb der Versuchsanlage eingesetzt wurde (max. Durchflußrate 3 L/h), wurde in den folgen-

den Versuchen zusätzlich dazu eine Schlauchpumpe der Firma Gardner & Denver eingesetzt. Diese Pumpe war stufenlos regelbar und ermöglichte die Beschickung der Laborreaktoren mit Durchflußraten bis zu 26 L/h.

Im Anhang ist ein schematischer Aufbau der Laborversuchsanlage dargestellt.

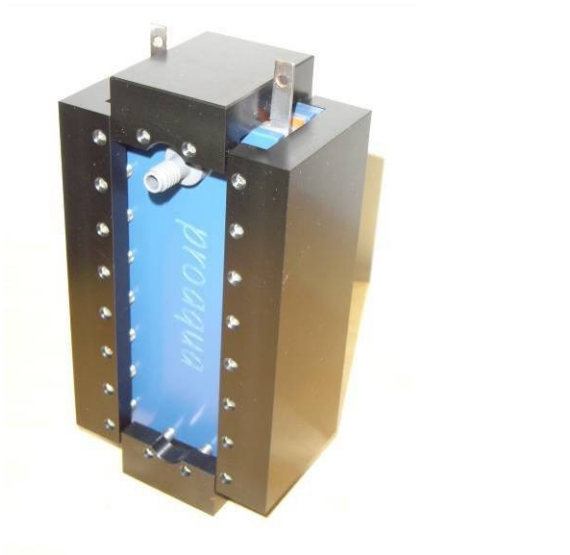


Abbildung 5-2: Reaktor für die Behandlung der UBA-Versuche

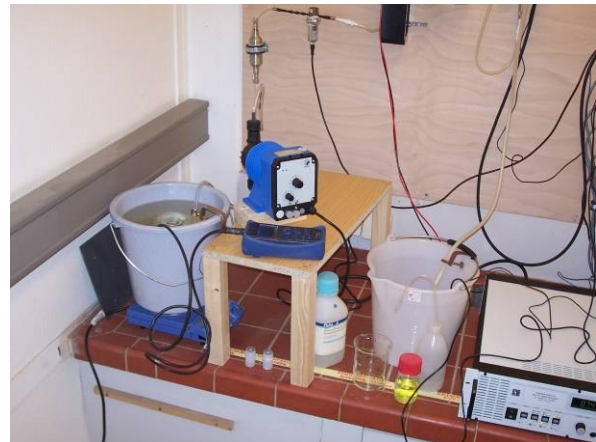


Abbildung 5-5: Vorlage und Membranpumpe, UBA-Versuche

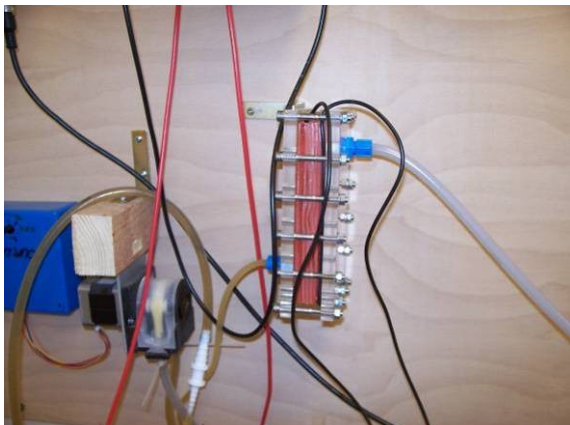


Abbildung 5-3: Schlauchpumpe und Reaktor, Branchenabwasser-Versuche

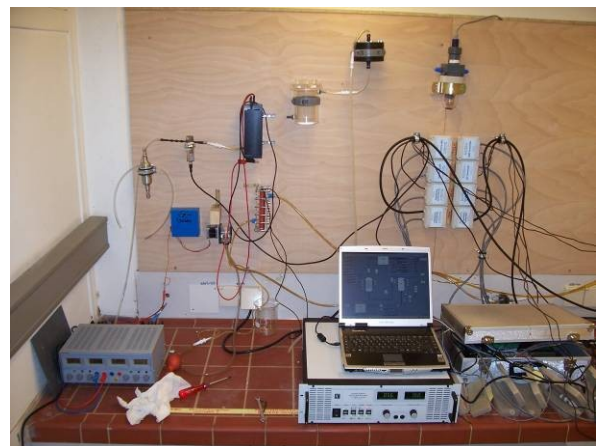


Abbildung 5-6: Reaktoren, Meßarmatur und Katalysator



Abbildung 5-4: Reaktor mit Meßarmatur inkl. Sensoren und Katalysator



Abbildung 5-7: Ausschnitt der Meßarmatur, Blasenbildung aufgrund der Oxidationsmittel

### 5.1.2 Ozonierung

Bei der Behandlung der Abwasserproben mittels Ozonierung wurden während der Projektlaufzeit verschiedene Technologien – sowohl für die Produktion – als auch für die Kontaktierung des Oxidationsmittels mit dem zu behandelnden Medium untersucht. Während in der ersten Projektphase Versuche mit der elektrolytischen Ozonerzeugung stattfanden, wurde zu Beginn der zweiten Projektphase ein Wechsel zur Produktion des Oxidationsmittels via Corona-Entladung durchgeführt. Die Technologien und die Kontaktierungsmethoden sind in den Kapiteln „Verfahrensgrundlagen“ und „Kontaktierung“ näher beschrieben. Nachfolgend sind die technischen Daten der elektrolytischen Ozonproduktion aufgelistet.

Tabelle 5-3: Eingesetzte Reaktoren für die elektrolytische Ozongewinnung

Parameter	Typ 1 (1. Prototyp)	Typ 2	Typ 2a
Abmaße (L x B x H) [cm]	13,3 x 7,4 x 1,5	$\varnothing_a$ 15,8 x 32,5, s = 1	
Elektrodenanzahl	1	1	
Elektrodenmaterial	Bordotierte Volldiamantelektroden	Bordotierte Diamantelektroden auf einem Titanelektroden	
Aktive Elektrodenfläche [cm <sup>2</sup> ]	2,5		
Beidseitig / Einseitig	Beidseitig	Einseitig	Beidseitig
Betriebsstromdichte	1,8 bis 2 A/cm <sup>2</sup>		
Schaltungsart der Elektroden	monopolar		

Für die elektrolytische Ozonerzeugung kamen insgesamt zwei verschiedene Reaktoren zum Einsatz, wobei für die zweite Reaktorversion noch Adaptierungen an der Bauform der eingesetzten Diamantelektrode (Anode) durchgeführt wurden (Version 2 / Version 2a). Für den Betrieb der Elektrolyseeinheit zur Erzeugung des Oxidationsmittels wurde wieder ein Netzgerät benötigt. Wie auch schon bei der Anodischen Oxidation wurde auch hier auf ein Labornetzgerät der Firma Elektro-Automatik zurückgegriffen. Die Details zur Stromversorgung sind der Tabelle 5-4 zu entnehmen.

Tabelle 5-4: Technische Daten des Netzgerätes für die elektrolytische Ozongewinnung

Netzgerät EA	
Eingangsspannung	230 V/AC
Ausgangsspannung	0 - 72 V/DC
Ausgangsstrom	0 – 30 A
Typ	linear und regelbar

Erste Betriebserfahrungen mit dem Prototypen des Generators (vgl. Abbildung 5-8 und Abbildung 5-14) zeigten, daß ein Behandlungserfolg (mangelnder Abbau der Leitsubstanzen – max. 20%) nicht erreicht werden konnten. Als Ursache wurde dabei der optimierungsbedürftige Reaktionsbereich (vgl. Abbildung 5-9 und Abbildung 5-10) angesehen. Bei diesen ersten Versuchsreihen wurde noch eine sogenannte Volldiamantelektrode (vgl. Abbildung 5-11) herangezogen. Aufgrund technischer Schwierigkeiten und Mängel in der Stabilität (vgl. Ozonierung) wurden mehrere Versuche unternommen, (vgl. Abbildung 5-12).

Durch das Ein- und Ausschalten des Generators zwischen den einzelnen Versuchen unterlag der Keramikträger starken Temperaturschwankungen, welche letztlich zu einem stetigen Anstieg der Porosität der eingesetzten Keramik führten. Durch den Schaden am Träger konnte die Diamantelektrode nicht mehr wie vorgesehen eingespannt werden.

Um die Schwierigkeiten hinsichtlich der Wärmeableitung zumindest vorerst umgehen und die angesetzten Versuche durchführen zu können, wurden kurzfristig Diamantelektroden mit einem Träger aus Titan (BDD, boron doped diamonds) für die Ozonerzeugung eingesetzt (vgl. Abbildung 5-13).

Für die weiterführenden Versuche mit der Ozonierung kam dann ein zweiter – überarbeiteter – Ozongenerator zum Einsatz (vgl. Abbildung 5-15 bis Abbildung 5-19). Dieser wurde für Durchflußraten bis 3 L/h ausgelegt und entsprach damit den ersten Spezifikationen für die Behandlung durch die Anodische Oxidation.

Da auch diese zweite Version eines elektrolytischen Ozongenerators keine ausreichende Betriebsstabilität aufwies – die Schwierigkeiten lagen hier zum einen beim Auftreten von Passivierungseffekten und mangelnder mechanischer Stabilität der Elektroden, zum anderen beim mangelnden Gasdruck des produzierten Oxidationsmittels, wodurch sich eine Kontaktierung der Gas- mit der Flüssigphase als äußerst schwierig gestaltete – wurde die Ozonerzeugung mittels Corona-Entladung zur Bereitstellung des Oxidationsmittels erzeugt.

Für weiterführende Informationen zu den aufgetretenen Schwierigkeiten und Problem hinsichtlich der mangelnden Betriebsstabilität sein an dieser Stelle auf den Zwischenbericht verweisen, der zum Übergang von der ersten auf die zweite Projektphase im Sommer 2007 erstellt wurde. (Menapace et al. 2007)

Der für die Ozonproduktion über Corona-Entladung genutzte Generator ist in der Abbildung 5-20 dargestellt. Da hierbei eine ausreichende Stabilität bei der Ozonerzeugung erzielt werden konnte (vgl. Druckkurven und Messungen) wurden Versuche zu einer optimalen Kontaktierung unternommen. Neben dem Einsatz von porösen Körpern zur Verteilung von feinen Gasbläschen in der zu behandelnden Flüssigkeiten Bedingt durch die kompakte Bauform und die gute Durchmischung wurde letztlich auf einen Venturi-Injektor und einen statischem



Mischer zurückgegriffen. Die technischen Daten des Ozongenerators sind in der Tabelle 2-7 dargelegt.

Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaues zur Ozonierung der untersuchten Abwässer ist im Anhang zu finden.



Abbildung 5-8: Prototyp des OG im Abzug + Reaktionskammer (links)



Abbildung 5-12: Keramikträger mit Gummierung



Abbildung 5-9: Reaktionskammer



Abbildung 5-13: Diamantelektroden auf Ti-Oxid-Träger (links einseitig, rechts doppelseitig beschichtet)



Abbildung 5-10: Eindüsung des erzeugten Ozons



Abbildung 5-14: Prototyp d. Ozongenerator, links: O<sub>3</sub>-Öffnung, rechts: H<sub>2</sub>-Öffnung



Abbildung 5-11: Volldiamantelektroden, gummiummantelt



Abbildung 5-15: Weiterentwickelter Ozongenerator, links: Abwasserpumpe, rechts: Elektrolytpumpe

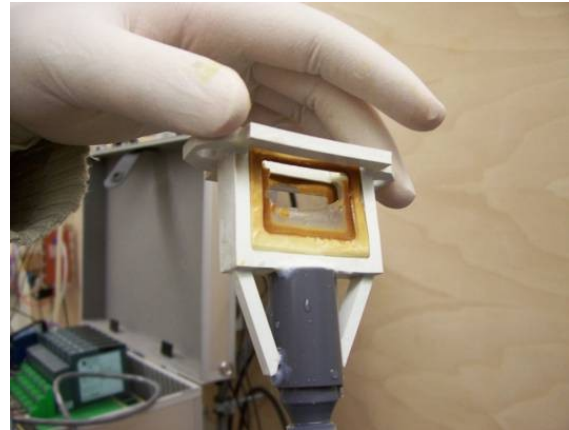


Abbildung 5-17: Membran



Abbildung 5-16: Zufuhr des generierten Ozons in die Reaktionssäule



Abbildung 5-18: Innere des Elektrolyttanks



Abbildung 5-19: Reaktions-Säule mit Glasperlen, 6 mm



Abbildung 5-20: Ozonerzeugung mittels Corona-Entladung, Venturi-Injektor



Abbildung 5-22: Einsatz einer porösen Kugel für die Kontaktierung mittels Blasensäule



Abbildung 5-21: Poröse Körper für den Einsatz in einer Blasensäule



Abbildung 5-23: Optischer Vergleich, Vor- und nach der Ozonierung (Bleicheffekte)

## 5.2 Technikumsanlage

Die am Kläranlagenareal installierte Technikumsanlage für die zweite Projektphase wurde als modularer Aufbau in Form von zwei Komponenten konzipiert – in eine Überwachungseinheit (inklusive Netzgeräte) – sowie die eigentliche Behandlungsanlage mit den Reaktoren und Pumpen im Nebenraum (vgl. Abbildung 5-24).



Abbildung 5-24: links: Trockenraum mit Steuerung; rechts: Naßraum mit den Reaktoren

Die räumliche Aufteilung der Technikumsanlage in die Steuer- und Behandlungseinheit ergab sich durch die Vorgaben am Kläranlagengelände. Die Probenahmestation, welche für die Bereitstellung der unbehandelten Vorlage für Reaktoren der Technikumsanlage dienen sollte, ist im sogenannten Müsen-Raum installiert. MÜSE steht dabei für „Maschinelle Überschuß Schlamm Entwässerung“.

Einerseits lieferte die vorhandene Probenahmestation durch ihre Schaltung im Bypass-Betrieb des Kläranlagenablaufes (über die Probenahmpumpe wird der Teilstrom des Kläranlagenablaufes mit einer Durchflußrate von rund 900 L/h in den als Überlaufbehälter ausgeführten Vorlagentank zur automatischen Sensorüberwachung gepumpt) ideale Bedingungen. Durch die Aufstellung in einem eigenen, vollständig verfliesenen und mit einem Ablauf ausgestatteten Gebäude konnten zudem notwendige Adaptierungen (z.B. die Installation von separaten Kabelschächten) auf ein Minimum reduziert werden, weiters war die Anlage durch den gewählten Aufstellort vor Witterungseinflüssen durch Regen und Schnee geschützt, was einen ganzjährigen Betrieb der Anlage zur Abwicklung der Versuchsreihen ermöglichte.

Da der Müsenraum im Abstand von rund 14-Tagen mit einem Hochdruckreiniger gereinigt wird, war eine Aufstellung der elektrischen Gerätschaften und Versorgungseinrichtungen in diesem Umfeld allerdings problematisch. Für die Reaktoren wurde daher eine entsprechende

Umhausung erstellt, die Versorgungs-, Steuer- und Überwachungseinrichtungen allerdings in einem trockenen Nebenraum platziert. Über Kabelschächte wurden die Versorgungsleitungen dann in den Nebenraum zu den Reaktoren geführt. Bedingt durch die getrennte Aufstellung der Anlage in zwei Räumen ergab sich allerdings ein Überwachungsproblem, durch die nicht vorhandene Sichtverbindung zwischen den Räumen. Im Falle einer Störung im Reaktorbereich konnte also nicht vom Trockenraum aus reagiert werden. Aus diesem Grund wurde im Laufe der Versuchsreihen auf der Technikumsanlage sukzessive an der Erweiterung und stärken Automatisierung der Anlage gearbeitet, was schließlich in der Installation einer automatischen Probenahmestation und Überwachung des Vorlagentanks mit Kopplung der Netzgeräte- und Pumpenschaltung mündete.

Ein detailliertes Anlagenschema der vollausgebauten Technikumsanlage ist im Anhang eingefügt. Nachfolgend soll auf die einzelnen Teilbereich und die Bedienung der Anlage für die Versuchsreihen eingegangen werden.

### 5.2.1 Netzgeräte

Für die Stromversorgung der Durchflußelektroden wurden insgesamt drei Netzgeräte (also pro Reaktor eines) benötigt, wofür Geräte der Firma Elektro-Automatik eingesetzt wurden. Da die Reaktoren unterschiedlich große Elektrodenflächen aufweisen, aber allesamt mit einer konstanten Stromdichte betrieben werden, ergibt sich für die beiden größeren der drei Netzgeräte (vgl. Abbildung 5-25) eine höhere Anforderung an die Leistung. Die technischen Daten der eingesetzten Netzgeräte sind der Tabelle 5-5 zu entnehmen.

Tabelle 5-5: Übersicht der verwendeten Netzgeräte

Netzgerät	Strom [A]	Spannung [V]
PSI 9000-15 – R01	10 - 14	50 bis 90
PSI 9000-25 – R02	10 - 14	95 bis 110
PSI 9000-25 – R03	10 - 14	114 bis 125

Die Netzgeräte konnten bis zu einer Spannung von 300 V betrieben werden, für die durchgeführten Versuchsreihen ergeben sich – abhängig von den Reaktoren – Spannungen von 51 bis 133 V bei den gewählten Stromdichten von 24 bis zu 42,3 mA/cm<sup>2</sup> (dies entspricht einer Stromstärke von 14 A bei den eingesetzten Querschnittsflächen von 330,75 cm<sup>2</sup>).



Abbildung 5-25: links: Netzgeräte von vorne; rechts: Anschlüsse der Netzgeräte hinten; oben: Umpoleinrichtung

Wie in der Abbildung 5-25 ersichtlich ist, kann die Stromdichte bei den Netzgeräten über Drehknöpfe reguliert und per Display überwacht werden. Dabei wurde neben dem Soll- und Ist-Wert auch die aktuelle Betriebsweise des Netzgerätes im Display angezeigt. „cc“ steht dabei für „constant current“, der Strom wird dabei konstant vorgegeben und die Spannung vom Gerät nachgeregelt (Abbildung 5-26).



Abbildung 5-26: Netzgeräte-Display mit Soll- und Istwert

Die eingesetzten Geräte verfügten zudem über USB-Schnittstellen, wodurch ein einfacher Anschluß am Laptop und somit die Online-Erfassung der Parameter Strom, Spannung und Leistung ermöglicht wurde. Den Elektroden und Netzgeräten ist eine Umpoleinrichtung zwischengeschaltet (ebenfalls in Abbildung 5-25 ersichtlich). Hierdurch konnte während des Betriebes ein automatischer Polaritätswechsel an den Elektroden in frei wählbaren Intervallen durchgeführt werden, um eine Ablagerung von Kalk an den Elektrodenoberflächen zu vermeiden.

### 5.2.2 Pumpen

Für die Förderung des Kläranlagenablaufes durch die Versuchsanordnung der Technikumsanlage kamen insgesamt zwei baugleiche Ponndorf-Doppelschlauchpumpen (vgl. Abbildung 5-27) mit Drehzahlregelung (Rechtslauf für Fördern, Linkslauf um die Schläuche zu entleeren) zum Einsatz. In einem Versuch konnten so, bei einer Parallelschaltung aller Aggregate, Proben aus drei unterschiedlichen Reaktoren und einer unbehandelte Vergleichsprobe gezogen werden.

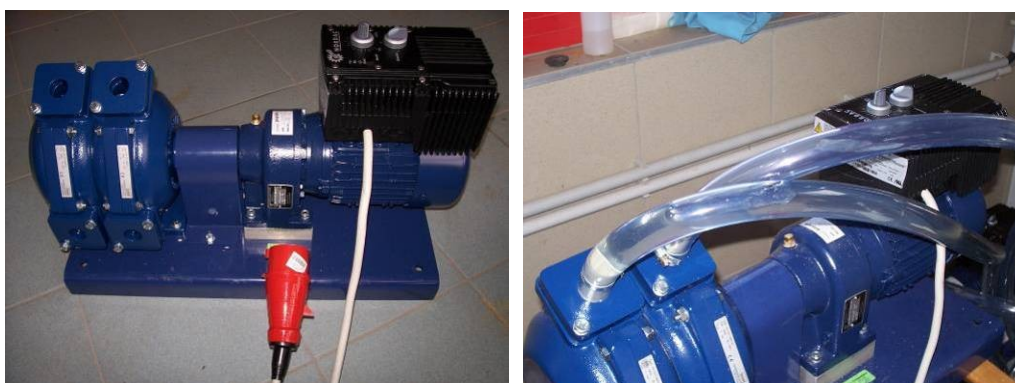


Abbildung 5-27: Schlauchpumpe mit und ohne Schläuche

### 5.2.3 Durchflußmesser

In allen vier Linien wurde ein Schwebekörper-Durchflußsensor der Firma Krohne installiert (vgl. Abbildung 5-28). Über einen konischen Schwebekörper (die Ablesung erfolgt an der Oberkante des Sensors) konnte so der Förderstrom für die jeweilige Linie abgelesen werden.



Abbildung 5-28: Durchflußmesser mit Schwebekörper (liegend fotografiert)

### 5.2.4 Reaktoren

In der Anlage wurden insgesamt drei Durchflußzellen der Firma pro aqua Diamantelektrodenproduktions GmbH verbaut. Die Abmessungen der Reaktoren sind in der Tabelle 5-6 aufgelistet.



Tabelle 5-6: Daten der Durchflußzellen für die Technikumsanlage

Aggregat	[-]	Reaktor 1	Reaktor 2	Reaktor 3	Katalysator
Kürzel	[-]	R01	R02	R03	KAT
Elektrodenanzahl	[-]	3	6	9	---
Länge	[cm]	31,5	31,5	31,5	---
Breite	[cm]	10,5	10,5	10,5	---
Plattenabstände	[mm]	2,5	3	2	---
effektive Grundfläche	[cm <sup>2</sup> ]	330,75	330,75	330,75	---
Gesamtfläche	[cm <sup>2</sup> ]	992,25	1984,5	2.976,75	---
Volumen	[cm <sup>3</sup> ]	405	810	700	110

Zusätzlich zu den Reaktordaten ist noch das Volumen der eingesetzten Katalysatoren angegeben. Diese wurden in mehreren Versuchsreihen den eigentlichen Durchflußzellen nachgeschaltet und sollten eine möglichst vollständige Reaktion der gebildeten Oxidationsmittel ermöglichen. Die vierte Linie „UB“ fungierte als Referenz (Blindwert) um den Effekt der Abwasserbehandlung darstellen zu können, in diesen Strang wurden keine Elektroden eingesetzt.

Wie in der Tabelle ersichtlich ist, wurde für die Reaktoren R01 und R03 jeweils ein Abstand von 2 mm für die Plattenelektroden eingehalten. Beim Reaktor R02 wurde aufgrund technischer Gegebenheiten ein Abstand von 3 mm eingestellt. Hierdurch ergeben sich für diesen Reaktor trotz der kleineren Plattenanzahl im Vergleich zu Reaktor R03 größere Volumina.

### 5.2.5 Umpolung und Probenahmestation

Um die Polarität der Plattenelektroden in einem frei wählbaren Intervall automatisch wechseln zu können, wurde die Anlage mit einer Umpoleinheit ausgestattet (vgl. Abbildung 5-29). Die Ansteuerung der Einheit erfolgte dabei über eine SPS-Steuerung. Diese wurde auch für die Steuerung der Probenahmeventile bei den Reaktoren eingesetzt.

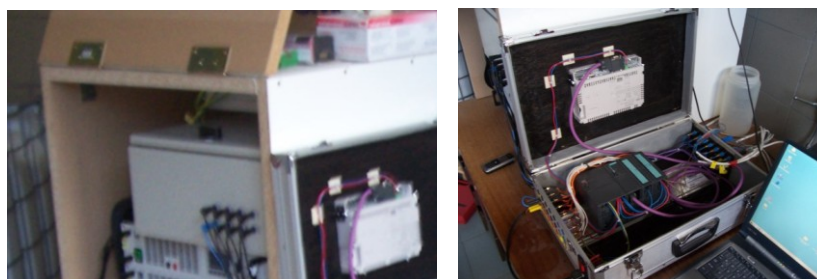


Abbildung 5-29: links: Umpolung; rechts: SPS-Steuerung

## 5.2.6 SPS-Steuerung

Die SPS-Steuerung war mit einem Windows CE Betriebssystem ausgestattet und startete nach dem Einschalten der Steuerung das Programm für die Umpolung und Ventilsteuerung automatisch. Nach einem kurzen Selbsttest des Betriebssystems (Überprüfung der Ein- und Ausgänge) wurde der Startbildschirm mit drei Auswahlmöglichkeiten angezeigt (vgl. Abbildung 5-30). Die Auswahl der einzelnen Funktionen und die Dateneingabe erfolgt direkt durch Berühren des Displays. Alternativ dazu konnte, über einen vorhandenen USB-Anschluß bei der SPS, eine Maus angeschlossen werden.

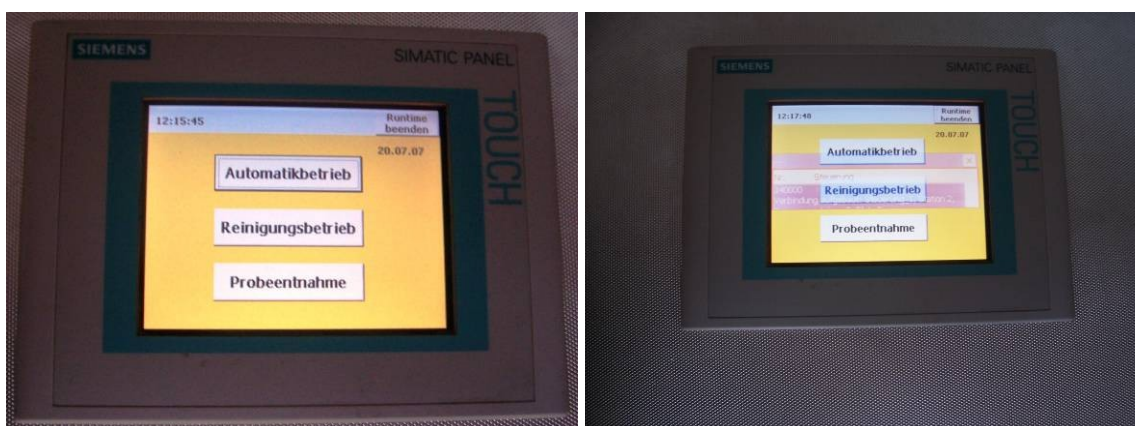


Abbildung 5-30: links: Programmoptionen; rechts: Abfrage der Ein- und Ausgänge der SPS-Steuerung

### 5.2.6.1 Automatikbetrieb

Im Automatikbetrieb erfolgte die Einstellung der Öffnungs- und Schließzeiten der Ventile und die Intervalle der Umpoleinheiten (vgl. Abbildung 5-31). Neben der Einstellung für die Intervalldauer der Umpolung konnte hierbei auch eine Rückstellung der Zähler (Anzahl der Rechts- bzw. Linksläufe im Betrieb) durchgeführt werden. Über die Funktion „Startbild“ (vgl. Abbildung 5-31) konnte in jeder der einzelnen Programm-Ebenen auf den Ausgangsbildschirm zurückgewechselt werden.

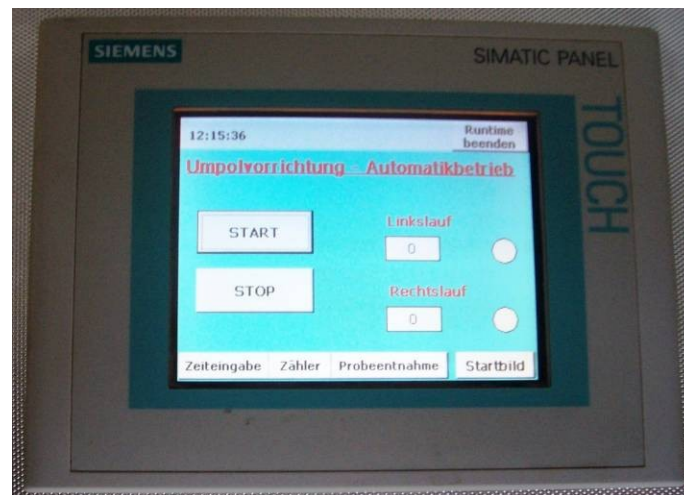


Abbildung 5-31: Menü für die Umpolvorrichtung beim Automatikbetrieb

In der Abbildung 5-32 ist das Auswahlmenü für das Umpolintervall dargestellt. Die Veränderung des Intervalldauer erfolgte durch eine Neueingabe der Zahl (Hunderter, Zehner, Einer) und die Vorgabe der Zeitbasis (10 ms, 100 ms, 1 s, 10 s) direkt am Touchscreen.

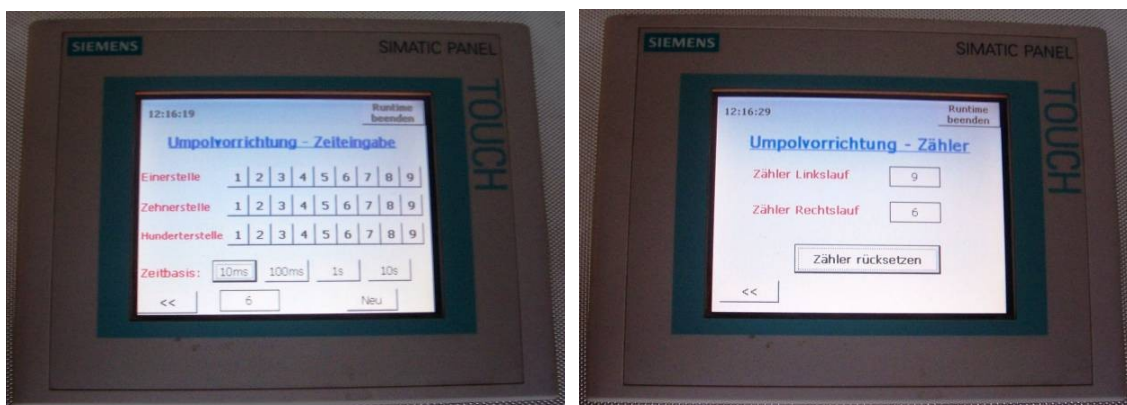


Abbildung 5-32: links: Zeiteingabe für das Umpolintervall; rechts: Zählereinrichtung für die Anzahl der Umpolungen

### 5.2.6.2 Reinigungsbetrieb

Der Reinigungsbetrieb (Abbildung 5-33) diente dazu, die Elektrodenpakete bei längeren Stillstandszeiten – zum Beispiel während wartungsbedingter Unterberechnungen – von starken Kalkablagerungen zu befreien. Dabei wurde durch manuelles Umpolen (dies erfolgte über mehrmalige nachfolgende Betätigung der Optionen Links- und Rechtslauf) eine Reinigung durchgeführt. Das optimale Umpolintervall ist hierbei abhängig vom Härtegrade des zu behandelnden Mediums. Im Regelbetrieb auf dem Kläranlagenareal erwies sich ein eingestell-

tes Umpolintervall (Kläranlagenablauf) von 60 Minuten – also  $360 \times 10$  s als vollkommen ausreichend, um einen belagsfreien Zustand der Elektrodenflächen zu gewährleisten

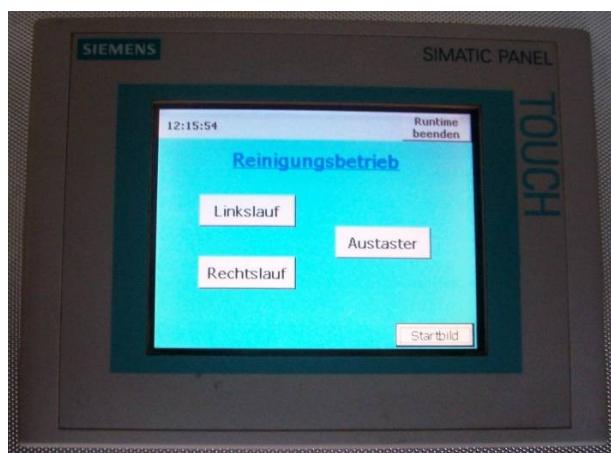


Abbildung 5-33: Bedienbildschirm beim Reinigungsbetrieb

In den Sommermonaten 2008 wurden die Elektrodenflächen der Reaktoren im Zuge einer Anlagenüberprüfung auf Ablagerungen und Beschädigungen untersucht, wobei allerdings keine Auffälligkeiten und Ablagerungen entdeckt wurden.

### 5.2.6.3 Probenentnahme

Die dritte Programmoption am Startbildschirm führte weiter in das Menü für die Ansteuerung der Probenahmeventile. Dort wurden neben den Öffnungszeiten der zwei Ventile pro Strang (Ventile „a“ in jedem Strang sind offen, der gesamte Durchfluß geht für das Öffnungsintervall in die Probenbehälter) auch die Schließzeiten der Ventile (alle Ventile „b“ in jedem Strang sind offen, der gesamte Durchfluß aus den Zellen geht in den Abfluß) eingestellt. Weiters gab es in dem Menü die Möglichkeit, eine feste Vorgabe für die Anzahl der Ventilöffnungen vorzugeben. Hierdurch konnte etwa die Anzahl der Stichproben für eine Tagesmischprobe definiert werden. War die Behandlungsanlage dann länger als vorgesehen in Betrieb und zum Ende der Versuchsreihe nicht besetzt, wurden trotzdem nur die zuvor eingestellten Öffnungen durchgeführt und damit ein vorgegebenes Mischprobenvolumen erhalten. Auch im Probenmenü bestand wieder die Möglichkeit, direkt in den Umpolmodus zu wechseln, um dort die Einstellungen für die Umpolung der Elektroden zu variieren.

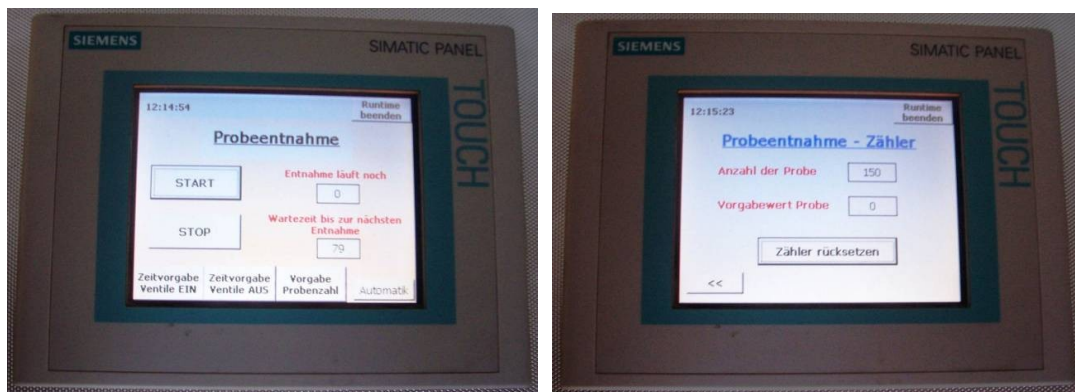


Abbildung 5-34: links: Auswahlmönü Probenahme; rechts: Vorgabemögklichkeit bei der Stichprobenanzahl



Abbildung 5-35: links: Zeitvorgabe für die Öffnungsdauer des Probenventils pro Stichprobe; rechts: Zeitvorgabe für die Öffnungsdauer des Ablaufventils nach der Stichprobe

### 5.2.6.4 Software Easy-Power

Für die Aufzeichnung der Parameter Strom und Spannung wurden die USB-Schnittstellen der Netzgeräte genutzt. Die Datenerfassung erfolgte dabei über das Programm „Easypower“, welches die Betriebsdaten-Daten und Einstellungen der Netzgeräte über die USB-Schnittstelle automatisch auslesen konnte und in ein Tabellenblatt von Microsoft Excel eintrug. (vgl. Abbildung 5-36 und Abbildung 5-37).

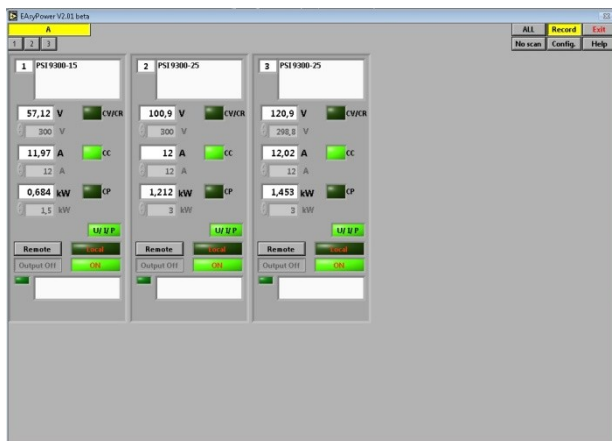


Abbildung 5-36: Statusbildschirm

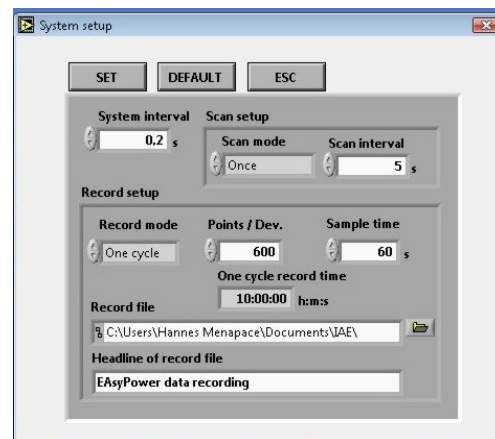


Abbildung 5-37: Aufzeichnungsparameter

## 6 BESCHREIBUNG DER VERSUCHSREIHEN

Nachfolgend sollen die Versuchsreihen der beiden Projektphasen kurz vorgestellt werden.

### 6.1 Projektphase I

In der ersten Projektphase (vgl. Abbildung 6-1) lag das Hauptaugenmerk auf dem Nachweis der prinzipiellen Eignung der beiden eingesetzten Verfahren. Die Versuchsreihen umfaßten dabei die Behandlungen mit nur jeweils einer Behandlungsstufe als auch einen kombinierten Einsatz. Die Untersuchungen im Labormaßstab deckten dabei variierte Prozeßparameter (Stromdichte, Durchfluß, Elektrolytkonzentrationen, Elektrodenformen) als auch unterschiedliche Medien zur Behandlung ab.

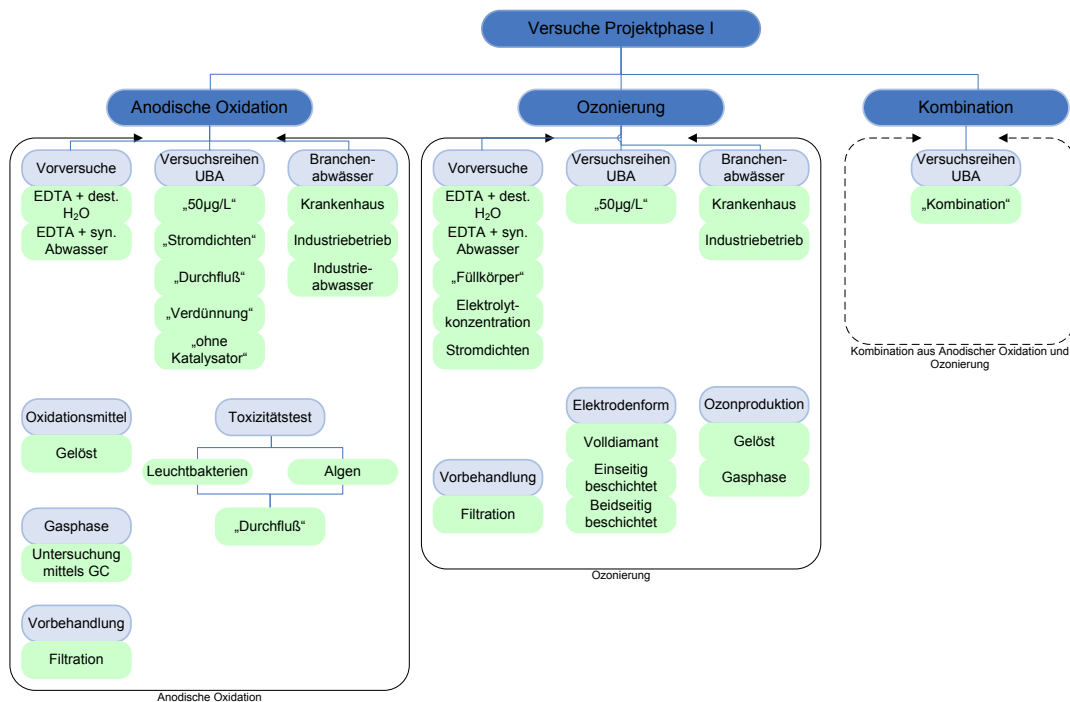


Abbildung 6-1: Übersicht der Versuchsreihen aus der ersten Projektphase

#### 6.1.1 Anodische Oxidation

Im Folgenden wird ein Überblick über die Versuchsreihen mit der Anodischen Oxidation gegeben.

- **Vorversuche**

Für die Versuche mit der Anodischen Oxidation wurden zunächst vorangehende Untersuchungen mittels destilliertem und synthetischem Abwasser durchgeführt, die zu behandelnden Medien wurden mit EDTA im Bereich von 80 bis 100 mg/L dotiert, um den Nachweis der Abbaubarkeit zu erbringen. Um bei der Behandlung der synthetischen Abwässer realistische Ausgangsbedingungen zu schaffen, wurde die Leitfähigkeit der unbehandelten Proben über die Zugabe von Natriumsulfat auf einen Wert um 2 mS/cm eingestellt. Dies entsprach in etwa der Leitfähigkeit der unbehandelten Kläranlagenabläufe, welche ebenfalls im Laufe des Projektes untersucht wurden. In der Tabelle 6-1 ist eine Übersicht zu den Versuchseinstellungen gegeben.

Tabelle 6-1: Übersicht der Einstellungen zu den Vorversuchen

Aggregat	Medium	Anschlüsse		Stromdichte	Durchfluß	Beladung EDTA	Leitfähigkeit	Katalysator
		I	U	$\kappa$				
[-]	[-]	[A]	[V]	[mA/cm <sup>2</sup> ]	[L/h]	[mg/L]	[mS/cm]	[-]
Anodische Oxidation	Dest. H <sub>2</sub> O, synth. Abwasser	1,65	ca. 70	35,1	3	50 bis 100	2 *	mit / ohne

- **UBA-Versuche**

Unter dem Begriff UBA-Versuche sind alle Versuchsreihen zusammengefaßt, für die beim Umweltbundesamt eine Analyse der Leitsubstanzen durchgeführt wurde. Den Auftakt bildete hierbei eine Versuchsreihe mit dotierten Leitsubstanzen im Bereich von 50 µg/L. Durch diese künstliche Dotierung sollte zum einen der Nachweis der Behandelbarkeit für die ausgewählten Leitsubstanzen erbracht werden, zum anderen konnte so sichergestellt werden, daß für jede der betrachteten Substanzen eine ausreichende Vorlage vorgegeben werden konnte. Über den Zusammenhang in (6.1) konnte zudem eine Aussage über die realen Konzentrationen im Kläranlagenablauf getroffen werden.

$$\beta_{real} = \beta_{UBA} - \beta_{dotiert} \quad \beta_{real} = \beta_{UBA} - \beta_{dotiert} \quad (6.1)$$

In weiteren Versuchen wurde die Dotierung auf einen 1 µg/L reduziert. Nachdem erste Ergebnisse seitens des Umweltbundesamtes betreffend der erzielbaren Eliminationsraten vorlagen, wurden die Versuche mit den realen Konzentrationen (also Abwasserproben ohne zusätzliche Dotierung – Konzentrationsbereiche siehe Versuchsauswertungen) fortgesetzt.



In weiterführenden Versuchsreihen erfolgte schließlich die Variation der angelegten Stromdichten im Bereich von 22,7 bis 45,5 mA/cm<sup>2</sup>. Für die unterschiedlichen Durchflußraten (kontinuierlicher Betrieb sowie Batchbetrieb) wurde eine Membranpumpe der Firma Sera mit einer Fördermenge von max. 3,3 L/h eingesetzt. Der Durchfluß wurde dabei über einen Sensor „Flexfin“ der Fa. Honsberg erfaßt und online aufgezeichnet. Bei nachfolgenden Versuchen wurde die Durchflußrate sukzessive erhöht. Hierfür kam eine Schlauchpumpe der Firma Gardner & Denver zum Einsatz, wodurch der Durchflußreaktor mit Volumenströmen im Bereich von 3 bis 26 L/h betrieben werden konnte.

Weiters erfolgten Versuchsreihen mit einem nachgeschalteten Katalysator auf Mischoxidbasis. Hierdurch sollten nicht vollständig ausreagierte Oxidantien zur Reaktion mit noch nicht behandelten Leitsubstanzen gebracht werden, wodurch eine weitere Steigerung der erzielbaren Eliminationsraten erwartet wurde.

Um eine Aussage über einen möglichen Bypass-Betrieb treffen zu können, wurden in Versuchsreihen Rückvermischungen von behandeltem Abwasser mit unbehandeltem Abwasser durchgeführt.

Tabelle 6-2: Übersicht der Einstellungen zu den UBA-Versuchen

Aggregat	Medium	Anschlüsse		Stromdichte	Durchfluß	Beladung EDTA	Leitfähigkeit	Katalysator
		I	U	K				
[-]	[-]	[A]	[V]	[mA/cm <sup>2</sup> ]	[L/h]	[mg/L]	[mS/cm]	[-]
Anodische Oxidation	Kläranlagenablauf	1 bis 2	ca. 70 bis 90	22,7 bis 45,5	3 bis 20	---	2 *	mit / ohne

#### • Branchenversuche

Aufgrund der guten Resultate in der ersten Projektphase mit der Anodischen Oxidation wurde ein Teil der Branchenversuche vorgezogen. Neben Versuchen mit Industrieabwässern (Mutterlauge mit CSB-Werten bis 35.000 mg/L – hier stand bei der Behandlung eine Verringerung des CSB-Gehaltes im Vordergrund) wurden Abbauprobversuche mit Abwasser aus einer Krankenanstalt (Mischkanalisation) und einem Leiterplattenhersteller (Komplexbildner aus den Spülabwässern bei der Oberflächenbehandlung) durchgeführt.

Die Verwendung des CSB-Gehaltes als Bewertungsgrundlage in diesen Versuchsreihen hatte mehrere Gründe. Einerseits war eine Verminderung des CSB-Gehaltes eine Zielvorgabe bei einigen Abwässern. So sollte etwa bei der Mutterlauge die Abbauraten bei unterschiedlichen Stromdichten untersucht werden, um eine erste Prognose über eine alternative Be-

handlungsschiene geben zu können. Derzeit kann diese Art von Laugen, bedingt durch ihren hohen CSB-Konzentrationen nur über die direkte Eindüsung in die Brennerlanze von Drehrohröfen thermisch entsorgt werden. Über ein Vorcracken der organischen Matrix wäre gegebenenfalls eine Verringerung des CSB/BSB-Verhältnisses möglich und eine weiterführende Behandlung in einer biologischen Stufe denkbar. Dies gilt auch für Kondensatorabwässer, die ebenfalls im Rahmen dieser Vorversuche einer Behandlung zugeführt wurden.

Im Fall der vorgezogenen Versuche mit den Branchenabwässern aus dem Krankenhaus und dem Leiterplattenhersteller wurden zunächst die CSB-Konzentration herangezogen, da die Vermutung bestand, daß eine erfolgreiche Verminderung des CSB-Wertes durch die produzierten Oxidationsmittel wohl auch eine Verringerung der Arzneimittelrückstände erzielen könnte. Durch die relative schnelle und unkomplizierte Analyse des Parameters und des vergleichsweise geringen benötigten Probenvolumina (rund 250 mL pro Analyse) im Vergleich zu den Analysen auf die Arzneimittelrückstände (dreimal je ein Liter) konnten zudem Ergebnisse in kürzerer Zeit erhalten und damit Versuchsreihen geplant bzw. adaptiert werden.

Für die Vorversuche mit den diversen Branchenabwässern wurden die Parameter Stromdichte und Durchfluß, wie schon bei der Behandlung der Kläranlagenabläufe, variiert. Für Abwässer aus der Krankenanstalt wurde eine der Behandlung vorangehende Filtration durchgeführt, zum einen ist bei der Analyse auf die untersuchten Leitsubstanzen beim Umweltbundesamt eine solche Vorbehandlung notwendig, um Schwebstoffe abzutrennen, zum anderen würden Schwebstoffe bei der CSB-Bestimmung zu Problemen führen. Laut den Deutschen Einheitsverfahren wird bei der CSB-Bestimmung ein Schütteln der Probe vorgeschrieben. In Anwesenheit von einem hohen Anteil an Schwebstoffen in der Probe führt dies zu stark unterschiedlichen Ergebnissen bei der nachfolgenden Titration, je mehr Schwebstoffe in der jeweiligen Probe vorhanden sind. Dies kann dann in weiterer Folge zu einem Ansteigen des CSB-Gehaltes durch den erhöhten Titerverbrauch an Ammonium-Eisensulfat-Lösung führen. Eine Erstellung von aussagekräftigen Abbaukurven wird hierdurch erschwert bis unmöglich gemacht. keine klaren Trendkurven liefern. Wie bereits erwähnt, wurden seitens der pro aqua Diamantelektroden GmbH noch weitere Branchenabwässer (Abwasser aus der Gastronomie, Kondensatorabwässer) für Behandlungsversuche zur Verfügung gestellt. Die Medien wiesen dabei – aufgrund der unterschiedlichen Herkunft – stark unterschiedliche Eigenschaften auf. Während etwa die Abwässer aus der Gastronomie aufgrund ihres hohen Chloridgehaltes eine hohe Leitfähigkeit (im Bereich von 5 bis 8 mS/cm) besaßen, konnte bei den Spülabwässern aus der Leiterplattenherstellung und dem Kondensatorabwässer nur eine Leitfähigkeit im Bereich von 100 µS/cm gemessen werden. Hieraus resul-

tiert wiederum ein weiter Betriebsbereich für die Spannung beim verwendeten Labornetzgerät (vgl. Tabelle 6-3).

Tabelle 6-3: Übersicht der Einstellungen zu den Versuchen mit den Branchenabwässern

Aggregat	Medium	Anschlüsse		Stromdichte	Durchfluß	Beladung EDTA	Leitfähigkeit	Katalysator
		I	U	$\kappa$				
[-]	[-]	[A]	[V]	[mA/cm <sup>2</sup> ]	[L/h]	[mg/L]	[mS/cm]	[-]
Anodische Oxidation	Mutterlauge, Krankenhausabwasser, Spülwasser, Kondensatorabwasser	1 bis 2	ca. 30 bis 200	22,7 bis 45,5	3 bis 20	---	0,1 bis 10*	mit / ohne

- **Oxidationsmittel**

Um Aussagen über die produzierte Menge an Oxidantien treffen zu können, wurden bei ausgewählten Versuchsreihen auch der Ozongehalt mittels photometrischem Schnelltest überprüft. Da bei der Behandlung mittels Anodischer Oxidation – je nach Vorlagenmedium – unterschiedliche Oxidationsmittel aus der organischen Matrix gebildet werden und bei der angewendeten Methode Querempfindlichkeiten z.B. zu Chloriden und Persulfaten bestehen, sind diese eher als Summenparameter – ausgedrückt als Ozongehalt in mg/L – zu werten.

Da die Proben (z.B. Krankenhausabwasser) teilweise eine starke Eigenfärbung zeigten, wurde in diesem Fall ein Blindwert (photometrisch ermittelter Ozongehalt der unbehandelten Probe) bei der Messung der behandelten Probe abgezogen.

Tabelle 6-4: Versuchseinstellungen zur photometrischen Bestimmung des gelösten Ozons

Aggregat	Medium	Anschlüsse		Stromdichte	Durchfluß	Beladung EDTA	Leitfähigkeit	Katalysator
		I	U	$\kappa$				
[-]	[-]	[A]	[V]	[mA/cm <sup>2</sup> ]	[L/h]	[mg/L]	[mS/cm]	[-]
Anodische Oxidation, Photometer	Destilliertes und synthetisches Abwasser, Mutterlauge, Krankenhausabwasser, Spülwasser, Kondensator-	1 bis 2	ca. 30 bis 200	22,7 bis 45,5	3 bis 20	---	0,1 bis 10	mit / ohne

	abwässer						
--	----------	--	--	--	--	--	--

• **Gasphase**

Bei diesen Versuchen sollte flüchtige Reaktionsprodukte erfaßt werden, die möglicherweise bei der Behandlung gebildet werden. Für diese Versuche wurden unbehandelte und behandelte Proben der diversen Abwässer (Kläranlagenablauf und Branchenabwässer) herangezogen und die Gasphase der Proben mittels UV-Spektrometrie im Bereich von 400 bis 600 nm untersucht und die Peaks der behandelten und unbehandelten Proben auf Unterschiede hin verglichen.

• **Toxizität**

Vor Beginn der zweiten Projektphase erfolgte eine Untersuchung von bei unterschiedlichen Durchflußraten behandelten Kläranlagenläufen mittels Toxizitätstests (Leuchtbakterientest und Süßwasserlagentest – vgl. Kapitel 7 - Analysen). Über diese Versuchsreihe sollte eine Aussage über die Toxizität von gebildeten Metaboliten getroffen werden.

Tabelle 6-5: Übersicht Toxizitäts-Versuche

Aggregat	Medium	Anschlüsse		Strom-dichte	Durch-fluß	Bela-dung EDTA	Leit-fähigkeit	Kataly-sator
		I	U	$\kappa$				
[-]	[-]	[A]	[V]	[mA/cm <sup>2</sup> ]	[L/h]	[mg/L]	[mS/cm]	[-]
Anodische Oxidation, Leuchtbakterientest, Algentoxizität	Kläranlagen-ablauf	2	ca. 80	22,7 bis 45,5	3, 26	---	ca. 2	mit

Um die Analysen durch den Zusatz von Fixierungsmittel – welches selbst toxisch wirkt – nicht zu verfälschen, wurde den gezogenen Proben keine Chemikalien zur Stabilisierung zugesetzt. Aus diesem Grund erfolgte der Transport der, für die Übersendung zuvor bei -18 °C eingefrorenen Proben per EMS an die IFA Tulln. Durch diese Vorbehandlung sollte ein biologischer Abbau während der Probenübermittlung vermieden werden. Diese Abteilung der Universität für Bodenkultur führte dann den Leuchtbakterientest und die Ermittlung der Algentoxizität durch.

### 6.1.2 Ozonierung

Nachfolgend werden die Versuchsreihen kurz beschrieben, welche mit der Ozonierung in der ersten Projektphase durchgeführt wurden.

- **Vorversuche**

Wie schon bei der Anodischen Oxidation ausgeführt, wurden auch bei der Ozonierung Vorversuche unternommen. Bei diesen wurde ebenfalls EDTA im mg/L-Bereich destilliertem Wasser und synthetischem Abwasser zugesetzt und mit den Aggregaten der Oxy 3 GmbH behandelt. Da diese Versuchsaufbauten einen Prototyp-Charakter hatten, und durch die Auswertung mittels komplexometrischer Titration (vgl. Analysenübersicht) Ergebnisse schnell zugänglich waren, wurden mehrere Parameter (Elektrolyt-Konzentration, Durchflußraten, Kontaktierungsmethoden) untersucht (vgl. Übersicht in der Tabelle 6-6).

Tabelle 6-6: Übersicht Vorversuche-Ozonierung

Aggregat	Medium	Anschlüsse		Strom- dichte	Durch- fluß	Bela- dung EDTA
		I	U	$\kappa$		
[-]	[-]	[A]	[V]	[A/cm <sup>2</sup> ]	[L/h]	[mg/L]
Ozongenerator + Reaktor mit Volldiamant- elektroden (Elektrolyt = 1 mol/L)	EDTA + Deionat, EDTA + synthetisches Abwasser	4,5	ca. 15	1,8	3	50 bis 100

- **UBA-Versuchsreihen**

Analog zu den Versuchen mittels Anodischer Oxidation wurde auch bei der Behandlung mit Ozon zunächst eine Versuchsreihe mit dotierten Leitsubstanzen im Konzentrationsbereich von 50 µg/L durchgeführt. Die Kontaktierung erfolgte hierbei über eine Eindüsung des zu behandelnden Mediums in einen Glaszylinder. Das elektrolytisch produzierte Ozon wurde dabei im Gegenstrom zugeführt. Für die Förderung des Kläranlagenablaufens und die Kreislaufführung des Elektrolyten kamen Membranpumpen der Fa. Sera zum Einsatz. Eine Übersicht mit den eingestellten Betriebsparametern für die ans Umweltbundesamt übermittelten Proben ist in der Tabelle 6-7 dargelegt.

Tabelle 6-7: Übersicht UBA-Ozonierung

Aggregat	Medium	Anschlüsse	Durch-
----------	--------	------------	--------

		I	U	fluß
[-]	[-]	[A]	[V]	[L/h]
Ozongenerator + Reaktor, Volldiamant-elektrode	Kläranlagenablauf im Batch-Betrieb	4,5	ca. 16	20

Bedingt durch den experimentellen Aufbau des Ozongenerators und der mit dem Einsatz der Volldiamant-Elektrode verbundenen Schwierigkeiten wurden in der ersten Projektphase keine UBA-Versuche mehr mit der Ozonierung durchgeführt. Die Versuche mit der Ozonierung verlagerten sich daher auf die Behandlung von mit EDTA versetztem Wasser und die Durchführung von Abbauversuchen mit Branchenabwässern. Hierdurch konnten die Analysen (CSB, EDTA-Titration und diverse photometrische Schnelltests) im institutseigenen Labor durchgeführt werden.

- **Branchenabwässer**

Analog zu den Versuchen mittels Anodischer Oxidation erfolgten Behandlungsversuche mit Branchenabwässern (Abwasser aus einer Krankenanstalt, Leiterplattenhersteller – vgl. Tabelle 6-8). Für die Behandlung der Krankenhausabwässer wurde zunächst eine Filtration mit Weißbandfilter durchgeführt.

Tabelle 6-8: Übersicht Branchenabwässer-Ozonierung

Aggregat	Medium	Anschlüsse		Durchfluß
		I	U	
[-]	[-]	[A]	[V]	[L/h]
Ozongenerator + Reaktor, BDD-Elektrode auf TI-Träger	Krankenhaus, Kondensatorabwasser, Leiterplattenhersteller, Gastronomiebetrieb,	4,5 bis 5	Ca. 20	10

Da bei der Ozonierung kein Kontakt des zu behandelnden Mediums mit den Elektroden hergestellt werden mußte (im Gegensatz zur Anodischen Oxidation, hier wird das Medium als Elektrolyt eingesetzt), spielte die unterschiedliche Leitfähigkeit der diversen Abwässer keine Rolle für den Behandlungserfolg / den Energieaufwand für die Behandlung. Im Zuge der Versuchstätigkeiten stieg die Spannung – bedingt durch die Beeinträchtigungen der aktiven Elektrodenoberfläche auf bis zu 72 V an, was dem maximalen Spannungsausgang des eingesetzten Netzgerätes von der Fa. Elektroautomatik entsprach. Bei Elektroden mit einer vollständig aktiven Oberfläche lag die Spannung im Bereich 20 V und war nur von der Elektrolytkonzentration und im geringeren Ausmaß von der eingesetzten BDD-Elektrode abhängig.

- **Elektrodenbauformen**

Im Zuge der Eliminationsversuche kamen bedingt durch den Umstieg von Volldiamant- auf BDD-Elektroden auf einem Titanträger mehrere verschiedene Elektrodentypen zum Einsatz. Um trotz dieser Veränderungen im Verfahrensaufbau vergleichbare Bedingungen für die weiteren Versuchsreihen zu schaffen, wurde die aktive Oberfläche bei allen eingesetzten Elektrodentypen mit 2,5 cm<sup>2</sup> konstant gehalten. Nähere Informationen zu den unterschiedlichen Bauformen sind im Kapitel 2.2 (Ozonierung) dieses Berichtes zu finden.

Da in der ersten Projektphase mit der Ozonierung vorwiegend die Kontaktierung zwischen Oxidationsmittel und dem zu behandelnden Abwasser optimiert werden sollte, betreffen die Versuchsreihen vorwiegend das synthetische Abwasser und destilliertes Wasser, beide wurden für die Bewertung mit EDTA dotiert. Hierdurch konnten konstante Vorlagen garantiert werden.

Tabelle 6-9: Tabelle „Übersicht Elektrodenbauformen“

Aggregat	Medium	Anschlüsse		Durchfluß	Elektroden
		I	U		
[-]	[-]	[A]	[V]	[L/h]	[-]
Ozongenerator + Reaktor	EDTA + Deionat Krankenhausabwasser	4,5	ca. 15	10	Volldiamant, Titanoxid (einseitig, beidseitig aufgebracht)

### 6.1.3 Kombiniertes Ansatz

Bei diesen Versuchsreihen sollten Auswirkungen des Versuchsaufbaus auf die erzielbare Abbauleistung untersucht werden. Da im Labormaßstab die beiden Behandlungsstufen aufgrund unterschiedlicher Entwicklungsstadien nicht miteinander verbunden waren – der Aufbau sollte durch den Prototyp-Charakter auch modular sein, um die Versuchsreihen sehr flexibel gestalten zu können. Für die Versuche wurde daher ausgehend von der unbehandelten Vorlage jeweils mehrere Liter pro Aggregat behandelt, eine Probe für die Untersuchungen beim Umweltbundesamt und die institutsinterne Analytik abgezogen und das verbleibende Volumen dann mit der jeweils zweiten Stufe behandelt. In der Tabelle 6-10 ist eine Übersicht über die eingestellten Stromdichten und die Durchflußraten während der Versuche gegeben.

Tabelle 6-10: Übersicht Kombination

Aggregat	Medium	Anschlüsse		Strom- dichte	Durch- fluß	Beladung	Leit- fähigkeit
		I	U	$\kappa$			
[-]	[-]	[A]	[V]	[mA/cm <sup>2</sup> ]	[L/h]	[µg/L]	[mS/cm]
Anodische Oxidation	RHV	1	ca. 70	22,7	3	1	2
Ozongenerator + Reaktor	RHV	4,5	ca. 18	1800	3	1	2

Für die Kombinationsversuche wurde die Stromdichte für die Anodische Oxidation mit 22,7 mA/cm<sup>2</sup> recht niedrig gewählt. Hierdurch sollten die erzielbaren Eliminationsraten den einzelnen Behandlungsstufen zugeordnet werden können.

## 6.2 Projektphase II

In der zweiten Projektphase gliederten sich die Versuchsreihen auf den Labor- und den Technikumsbereich (vgl. Abbildung 6-2) auf. Eingangs wurden die Einstellungen aus der ersten Projektphase für die Behandlungen übernommen und in weitere Folge eine Optimierung der erzielbaren Abbaugrade angestrebt. Bedingt durch die Änderungen bei der Ozonerzeugung wurden hier Versuchsreihen zur verbesserten Kontaktierung und Messungen der Ozonkonzentration in der Gasphase durchgeführt.

Im Technikumsbereich wurden Serien- und Parallelschaltungen von Durchflußreaktoren mit unterschiedlicher Elektrodenanzahl getestet. Weiters erfolgte ein Einsatz beider Technologien in kombinierten Versuchsreihen. Neben einem erweiterten Analysenprogramm zum Abschluß der Projektphase erfolgte auch ein Vergleich der Desinfektionsleistung mit einem Prototyp der Firma BALS.



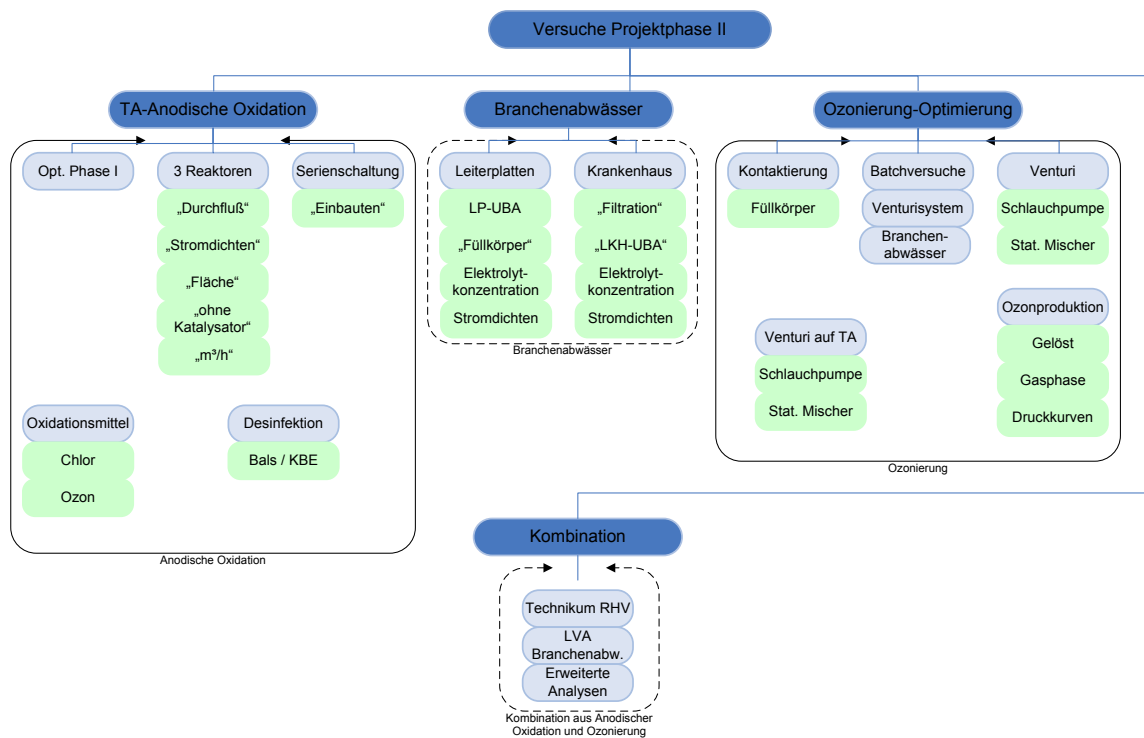


Abbildung 6-2: Übersicht der Versuchsreihen aus der zweiten Projektphase

### 6.2.1 TA - Anodische Oxidation

Nachfolgend werden die auf der Technikumsanlage durchgeführten Versuchsreihen kurz beschrieben.

- **Technikums-Einstellung basierend auf der ersten Projektphase**

Ausgehend von den Erkenntnissen aus der ersten Projektphase wurde zunächst die Einstellungen (Stromdichten) der Laboranlage auf die Versuchsanordnung auf der Technikumsanlage übertragen. In einem ersten Vorversuch in der KW50-2007 wurde ein Strom von 10 A (entspricht einer Stromdichte von 30,2 mA/cm<sup>2</sup>) angelegt. Für den Durchfluß durch die bei der Grundeinstellung parallelgeschalteten Zellen wurde ein Förderstrom von 220 L/h gewählt. Eine Beprobung erfolgte am Auslauf der den Zellen nachgeschalteten Katalysatoren. Als Vergleich zu den unterschiedlichen Reaktorbaugrößen wurde in einem vierten Strang eine unbehandelte Probe des Kläranlagenablaufes gezogen.

Tabelle 6-11: Vorversuch auf der Technikumsanlage

Medium	Bezeichnung	Durchfluß [L/h]
RHV	RHV-Vorlage "UB"	220
	RHV-behandelt "R01" (3 Elektroden mit effektiver Fläche von 10,5 x 31,5 cm, Abstand der Elektroden 2,5 mm)	
	RHV-behandelt "R02" (6 Elektroden mit effektiver Fläche von 10,5 *31,5 cm, Abstand der Elektroden 3 mm)	
	RHV-behandelt "R03" (9 Elektroden mit effektiver Fläche von 10,5 *31,5 cm, Abstand der Elektroden 2 mm)	

- „3 Reaktoren“

Diese Versuchsreihen bauten auf der ersten Vorversuchsreihe auf, welche auf der Technikumsanlage in der KW50-2007 durchgeführt wurden. Während es hierbei vorwiegend darum ging, die Funktionstüchtigkeit der Anlage mit Einstellungen aus den vorangegangenen Laborversuchen zu überprüfen, folgte in den nachfolgenden Versuchen eine Optimierung der Betriebsparameter. Da sich bereits in der ersten Projektphase die Abhängigkeit der erzielbaren Eliminationsraten von der Stromdichte und Durchflußrate gezeigt hatte, erfolgten weitere Variationen der Betriebsparameter „Durchfluß“ und „Stromdichte“. Hierfür wurden leistungsfähige Labornetzgeräte zur Stromversorgung der Reaktoren eingesetzt. Durch die Parallelschaltung der einzelnen Reaktorzellen und die unterschiedlichen Baugrößen (vgl. Anlagenbau) konnte gleichzeitig die Abhängigkeit der Eliminationsraten von der aktiven Elektrodenfläche überprüft werden.

Tabelle 6-12: Weitere Versuche auf der Technikumsanlage

Medium	Bezeichnung	Stromdichte	Durchfluß
[-]	[-]	[mA/cm <sup>2</sup> ]	[L/h]
RHV	Parallelschaltung der drei Reaktoren mit jeweils nachgeschaltetem Katalysator (Wochenmischproben), Unbehandelter Ablauf als Vergleich	32/36,3/42,4	200
		32/36,3/42,4	100

Weiters wurden Versuche mit und ohne Einsatz eines Katalysators (baugleich jenen, die im Laborbereich eingesetzt wurden) durchgeführt. In Folge späterer Versuchsreihen wurde noch der Effekt eines statischen Mixers auf ihren Effekt auf die erzielbaren Eliminationsraten hin untersucht.

- „**Serienschaltung**“

Bei diesen Versuchsreihen erfolgte ebenfalls eine Variation der Parameter „Durchfluß“ und „Stromdichte“. Die Reaktoren wurden dabei allerdings in Serie geschaltet, wodurch de facto ein großer Durchflußreaktor gebildet wurde. Zudem konnte der Einfluß der Kontaktzeit auf die erzielbare Eliminationsrate bei einer konstanten Stromdichte überprüft werden.

Bei der Versuchsreihe erfolgte eine serielle Schaltung der beiden Reaktoren R01 und R02. Parallel dazu wurde der Reaktor R03 betrieben. Somit standen pro Strang 6 Plattenelektrode mit einer Grundfläche von je rund 331 cm<sup>2</sup> zur Verfügung. Bedingt durch die Verbindung der beiden Reaktoren R01 und R03 ergab sich somit eine größere Kontaktzeit bei derselben Reaktionsfläche wie bei Reaktor R03. In Variationen wurde den beiden Reaktoren ein Katalysator zwischengeschaltet.

In einem weiteren Versuch wurden die Reaktoren R01 bis R03 in Serie geschaltet, auch hier wurden in weiterführenden Tests Katalysatoren den Reaktoren zwischengeschaltet.

Zusätzlich dazu erfolgte der Einsatz von Einbauten, so wurde dem Reaktor R01 ein statischer Mischer nachgeschaltet, um die Durchmischung des Kläranlagenablaufes mit dem produzierten Oxidationsmittel zu verbessern.

Tabelle 6-13: Serienschaltungen der Reaktoren auf der Technikumsanlage

Medium	Bezeichnung	Stromdichte	Durchfluß
[-]	[-]	[mA/cm <sup>2</sup> ]	[L/h]
RHV	Serienschaltung R01 mit R02, Parallel dazu R03, unbehandelte Probe als Vergleich (jeweils Wochenmischproben)	32/36,3/42,5	250
	Serienschaltung mit der Konfiguration R01 - Katalysator - R02 - Katalysator, parallel dazu R03 - Katalysator, unbehandelte Probe als Vergleich (jeweils Wochenmischproben)	24,2/27,2/32	100
	Serienschaltung aller Reaktoren mit der Konfiguration R01 - Katalysator - R02 - Katalysator - R03 - Katalysator, unbehandelte Probe als Vergleich (jeweils Wochenmischproben)	24,2/27,2/32	280

## 6.2.2 Branchenabwässer

Für die Branchenabwässer wurde dieselbe Vorgangsweise wie in der ersten Projektphase gewählt. Da mit der Anodischen Oxidation bereits mehrere Versuchsreihen durchgeführt wurden, konzentrierten sich die Versuche in der zweiten Projektphase vor allem auf die Behandlung mittels Ozon. Diese Versuche wurden wie jene der ersten Projektphase auf den

Laboranlagen durchgeführt. Während bei der Behandlung mittels Anodischer Oxidation auf Aggregate aus der ersten Projektphase zurückgegriffen werden konnte, kamen für die Ozonierung neue Versuchsstände (Ozonproduktion mittels Corona-Entladung, Venturi-Injektor, statischer Mischer) zum Einsatz.

Tabelle 6-14: Übersicht Branchenabwasser-Labor

Medium	Aggregat	Bezeichnung	Betriebsweise	Stromdichte	Durchfluß
[-]	[-]	[-]	[-]	[mA/cm <sup>2</sup> ]	[L/h]
LKH	Anode	Behandlung mit unterschiedlichen Stromdichten	Batch	22,7 / 45,5 / 68,2	26
LPH	Anode	Leiterplatten	Kontinuierlich	56,8	26
LKH	Anode	Durchflußvariation - Krankenhaus	Kontinuierlich	68,2	10 / 18 / 26
LPH	Anode	Durchflußvariation - Leiterplatten	Kontinuierlich	68,2	10 / 18 / 26
LPH	Anode	Stromdichte - Leiterplatten	Kontinuierlich	22,7 / 45,5	3,75
LKH	Anode	Krankenhaus filtriert mit Proben nach 0, 2, 4, 6 und 8 Stunden	Batch	68,2	18
LPH	Anode	Leiterplatten mit Proben nach 0, 2, 4, 6 und 8 Stunden	Batch	45,5	18
LPH	Ozon	Kreislauf LPH OGv2, 10L Vorlage 400rpm, 0,5L/h, mit Probenahmen nach 0,5 / 1 / 1,5 Stunden	Batch	---	400 rpm

### 6.2.3 Ozonierung-Optimierung

Durch die Neuausrichtung der Ozonproduktion zum Ende der ersten / Anfang der zweiten Projektphase wurde in mehreren Versuchen die Kontaktierung (Blasensäule) optimiert. Durch die Umstellung auf die Ozon-Produktion mittels Corona-Entladung wurden Druckkurven vom System O<sub>2</sub>-Flaschen und Kathodenröhre aufgezeichnet, um konstante Betriebsbedingungen nachweisen zu können. Weiters erfolgten Messungen der Ozonproduktion in der Gasphase über UV-Photometrie mittels eines Ozondetektors MLU 454 „Process Ozone Monitor“ der Firma MLU durchgeführt.

Für die weiteren Versuchsreihen wurde letztlich ein Venturi-Injektor genutzt. Für die Versuchsreihen im Labormaßstab kam eine Wasserstrahlpumpe der Fa. Carl Roth zum Einsatz.

Für eine weitere Verbesserung der Kontaktierung zwischen Ozon-Gasphase wurde dem Injektor noch ein von der Fa. KBG gefertigter statischer Mischer nachgeschaltet.

Tabelle 6-15: Übersicht Optimierungsversuche mit Ozonierung-Labor

Medium	Bezeichnung	Betriebsweise	Durchfluß
[-]	[-]	[-]	[rpm]
RHV	Ozonierung mit Venturi	Kontinuierlich	100 / 200 / 300 / 400
RHV dot	Kreislauf OGv2, 12L Vorlage 400rpm, 0,5L/h, mit Probenahmen nach 0,5 / 1 / 1,5 Stunden	Batch	400
Syn. Abw. dot	Kreislauf OGv2, 12L Vorlage 400rpm, 0,5L/h, mit Probenahmen nach 0,5 / 1 / 1,5 Stunden	Batch	400
RHV	O3 stat. Mischer Stufe 0 - 0,5 L/min und Stufe 4	Kontinuierlich	400

Da für die Versuchsreihen höhere, möglichst pulsationsfreie Durchflußraten benötigt wurden, kam eine Schlauchpumpe der Firma Watson Marlow 323 zum Einsatz. Eine schematische Übersicht der Versuchsaufbauten ist im Anhang dargelegt. Auf der Technikumsanlage erfolgten ebenso Versuche mit einem Venturi-Injektor und einem statischen Mischer.

#### 6.2.4 Kombiniertes Ansatz

Kombinationen beider Behandlungsstufen wurden sowohl für die Versuche im Labormaßstab als auch bei der Behandlung auf der Technikumsanlage durchgeführt. Für die Versuchsreihen im Technikum wurde die Anlage mit einem Venturi-Injektor ausgestattet.

- **Kombination – Labor**

Im Rahmen der Versuche mit den Branchenabwässern wurde Abwasser aus der Krankenanstalt und Kläranlagenablauf einer kombinierten Behandlung aus Anodischer Oxidation und Ozonierung zugeführt. Hierbei wurde der Durchfluß mit Schlauchpumpen auf 26 L/h eingestellt.

Tabelle 6-16: Übersicht Kombinationsversuche-Labor

Medium	Bezeichnung
RHV	unbehandelter Kläranlagenablauf, 28.10.08, RHV-Vorlage
	Ablauf behandelt mit Anode 2 A und 26 L/h (270°)
	Ablauf behandelt mit Ozon 0,5 L/min 110 rpm
	Ablauf behandelt mit 1. Stufe Anode und 2. Stufe Ozon
	Ablauf behandelt mit 1. Stufe Ozon und 2. Stufe Anode
LKH	unbehandeltes Abwasser LKH 311008
	LKH-Ablauf behandelt mit Anode 2 A und 26 L/h (270°)
	LKH-Ablauf behandelt mit Ozon 0,5 L/min 110 rpm
	LKH-Ablauf behandelt mit 1. Stufe Anode und 2. Stufe Ozon
	LKH-Ablauf behandelt mit 1. Stufe Ozon und 2. Stufe Anode
RHV	Vorlage RHV für Kombination
	RHV, 1. Stufe Anode behandelt mit 1,5 A bei 270°
	RHV, 2. Stufe Ozonierung behandelt mit 110 rpm 0,5 L/min und Mischer-Stufe 4,5
	RHV, 1. Stufe Ozonierung behandelt mit 110 rpm 0,5 L/min und Mischer-Stufe 4,5
	RHV, 2. Stufe Anode behandelt mit 1,5A bei 270°
LKH	Vorlage LKH für Kombination 200109
	I. Stufe Anode LKH - 1,5 A 270°
	II. Stufe Ozon 110 rpm 0,5 L/min Stufe 4,5
	1. Stufe Ozon 110 rpm 0,5 L/min Stufe 4,5
	2. Stufe Anode LKH - 1,5A 270°

- **Kombination – Technikum**

In diesen Versuchen erfolgte eine Serienschaltung des Reaktors R01 mit dem Venturi-Injektor sowie dem statischen Mischer. Das Ozon wurde über einen Generator der Firma Oxy-3 erzeugt. Zur verbesserten Betriebsstabilität wurde die Ozon-Zuleitung zum Injektor zusätzlich mit einem Rückschlagventil ausgestattet, um das Eindringen von Wasser in die Elektrik des Generators zu verhindern. Im Rahmen der Versuche wurde die Konfiguration der Aggregate mehrmals variiert, um so mögliche Einflußfaktoren auf die erzielbare Abbauleistung zu ermitteln. Im Anhang sind die schematischen Anlagenkonfigurationen für diese Versuchsreihen zusammengefaßt.

Tabelle 6-17: Übersicht Kombinationsversuche-Technikum

Medium	Bezeichnung
RHV	Vorlage Kläranlagenablauf für Ozonierung und stat. Mischer 1,5 L/min 260 L/h 4m
RHV	Tagesmischprobe nach Reaktor R01 8 A und Kat 1,5 L/min 260 L/h 4m
RHV	Tagesmischprobe nach Ozonierung 0,5 L/min 260 L/h 4m
RHV	Tagesmischprobe nach dem stat. Mischer 0,5 L/min 260 L/h 4m
RHV	Vorlage Kläranlagenablauf für R1K-OG-SM
RHV	Tagesmischprobe nach Reaktor R1 und Kat bei 9 A und 260 L/h
RHV	Tagesmischprobe nach dem OG 0,5 L/min und 260 L/h
RHV	Tagesmischprobe nach dem SM 4m 260 L/h

- **Erweiterte Analysen**

Auf Basis der Einstellungen aus vorangegangenen Versuchsreihen auf der Technikumsanlage erfolgte in abschließenden Versuchsreihen eine Ausweitung des Analysenprogrammes (vgl. Kapitel 7 - Analysen). Zusätzlich dazu wurden neben Proben vom unbehandelten Kläranlagenablauf und den jeweiligen Behandlungsstufen auch Proben vom unbehandelten Kläranlagenzulauf gezogen.

Tabelle 6-18: Übersicht Kombinationsversuche-erweiterter Feldversuch

Medium	Bezeichnung
RHV	Zweitagesmischprobe unbehandelter Zulauf 030309
RHV	ZMP Vorlage Kläranlagenablauf für R1K-OG-SM
RHV	ZMP nach R1K bei 9 A 260 L/h
RHV	ZMP nach OG 0,5 L/min 260 L/h
RHV	ZMP nach SM 4m 260 L/h
RHV	ZMP unbehandelter Zulauf 050309
RHV	ZMP Vorlage Kläranlagenablauf für OG-SM-R1K
RHV	ZMP nach OG 0,5 L/min 260 L/h
RHV	ZMP nach SM 4m 260 L/h
RHV	ZMP nach R1 und Kat 9 A 260 L/h
RHV	ZMP unbehandelter Zulauf 060309
RHV	ZMP Vorlage Kläranlagenablauf für OG-R1K-SM
RHV	Ganztagesmischprobe nach OG 0,5 L/min 260 L/h
RHV	Ganztagesmischprobe nach R1K 9 A 260 L/h
RHV	Ganztagesmischprobe nach SM 4m 260L/h

- **Kombination – Desinfektion**

Im Rahmen der Kombinationsversuche sollte im Technikumsmaßstab die Effizienzsteigerung der Anodischen Oxidation durch einen nachgeschalteten Reaktor untersucht werden. Hierbei wurde ein experimenteller Reaktor der Fa. BALS GmbH eingesetzt. Bei diesem Reaktor kommt es durch eine speziell geformte Reaktionskammer zu einer starken Beschleunigung des Wassers an der Innenkontur der Kammer. Hierdurch kommt es laut Herstellerangaben zur Ausbildung hoher Scherkräfte, über eine integrierte Wasserstrahlpumpe (Venturi-Effekt) wird zusätzlich Luft aus der Umgebung angesaugt. Diese Kombination soll zu einer Zerstörung von bakteriellen Zellwänden führen, über den Sauerstoffeintrag aus der Umgebungsluft soll zudem eine Oxidation der Bakterien erzielt werden. Entsprechend der Herstellerangaben soll diese Konstruktion zu einer merklichen Reduktion der Keimzahlen führen. (BALS 2009)



Abbildung 6-3: links BALS-Steuereinheit mit Pumpe und Reaktionskammer, rechts: Reaktionskammer mit beidseitig tangentialem Wassereinlauf unten und Wasseraustritt an der Oberseite (BALS 2009)

Ein Vergleich der koloniebildenden Einheiten vor der Behandlung und nach den einzelnen Behandlungsstufen (also Anodische Oxidation und BALS-Reaktor) zeigt zwar eine deutliche Verminderung der KBE im Zuge der Behandlung der Abwässer, eine weitere Verminderung durch den nachgeschalteten Reaktor konnte jedoch nicht erzielt werden. Um einen Effekt durch die Schaltung wahrnehmen zu können, wurde die Anodische Oxidation nur mit einer Stromdichte von  $32 \text{ mA/cm}^2$  betrieben.



## 7 ANALYSEN

In der Tabelle 7-1 sind die, während der beiden Projektphasen durchgeführten Analysenparameter, zusammengefasst. Während beim Umweltbundesamt die Untersuchung auf die Arzneimittel und Komplexbildner durchgeführt wurde, erfolgte am IAE die Auswertung auf diverse Summenparameter und die Durchführung von photometrischen Bestimmungen (z.B. Oxidationsmittel wie Ozon und Chlorid).

Tabelle 7-1: Analytikparameter

Stoffgruppe	Untersuchungsparameter / Substanzen	Untersuchung		
		IAE	UBA	IFA
<b>Summenparameter</b>	DOC	X		
	AOX	X		
	Leitfähigkeit	X		
	Redoxpotential	X		
	pH-Wert	X		
	CSB	X		
<b>Photometertests</b>	Chlorid	X		
	Ozon	X		
	Trübung	X		
<b>Arzneimittel-wirkstoffe</b>	Carbamazepin		X	
	Coffein		X	
	Roxithromycin		X	
	Erythromycin-H <sub>2</sub> O		X	
	Josamycin		X	
	Diazepam		X	
	Trimethoprim		X	
	Sulfamethoxazol		X	
<b>Komplexbildner</b>	EDTA	X	X	
	DTPA		X	
	1,3-PDTA		X	
	NTA		X	
<b>Erweiterte Analysen / Xenohormone</b>	4-Nonylphenol techn.		X	
	Octylphenol		X	
	Bisphenol A		X	
	NP1EO		X	
	NP2EO		X	
<b>Erweiterte Analysen / Estrogene Steroide</b>	Estriol		X	
	Estradiole		X	
	Ethinylestradiol		X	
	Estron		X	
<b>Toxizität, Desinfektionswirkung</b>	Leuchtbakterientest			X
	Süßwasseralgentest			X

An der IFA-Tulln (einer Abteilung der Universität für Bodenkultur) wurden zu Beginn der zweiten Projektphase, für ausgewählte Proben, Untersuchungen zur Bakterien- und Algentoxizität durchgeführt.

## 7.1 Probenahme

Nachfolgend soll auf die durchgeführten Beprobungen während der Projektlaufzeit eingegangen werden. Dabei muß zwischen der Ziehung der Vorlagen bei den Projektpartnern und der Beprobung für die Analytik der Versuchsreihen unterschieden werden.

### 7.1.1 Vorlagen

Für die Versuchsreihen wurden am Kläranlagenareal sowie bei einer örtlichen Krankenanstalt und einem Industriebetrieb Proben für die Behandlungsversuche gezogen. Die Probenahmepunkte für den Kläranlagenablauf wurden in einem Anlagenplan der Kläranlage eingezeichnet und dem gegenständlichen Bericht im Anhang beigelegt. Nachfolgend erfolgt eine kurze Beschreibung der Probenahmeörtlichkeiten. Zusätzlich zu den gezogenen Proben erfolgten Vor-Versuche mit den jeweiligen Behandlungsaggregaten. Für diese Versuchsreihen wurde synthetisches Abwasser herangezogen, um standardisierte Bedingungen zu schaffen.

- **Synthetische Abwässer / Medikamentenvorlage**

Für die Bereitstellung des synthetischen Abwassers im Rahmen der Vorversuche wurde die Detergentienverordnung der Europäischen Union (EG Nr. 648/2004) herangezogen. Hierin befinden sich konkrete Vorgaben um standardisierte Versuchsbedingungen zu schaffen. In der Tabelle 7-2 sind die notwendigen Einwaagen der Einzelsubstanzen aufgelistet.

Tabelle 7-2: Synthetisches Abwasser, Zusammensetzung gemäß EG Nr. 648/2004

Substanz	Vorgabe
[-]	[mg/L]
Pepton	160
Fleischextrakt	110
Harnstoff	30
Natriumchlorid	7
Calciumchlorid	4
di-Kaliumhydrogenphosphat	28

Für die Behandlungsversuche wurde das synthetische Abwasser mit den betrachteten Leitsubstanzen dotiert. Hierzu wurde eine Stammlösung mit diversen Medikamenten erstellt und eine Konzentration pro Substanz von 10 mg/L vorgegeben. Für die Versuche selbst wurde in einer ersten Versuchsreihe das synthetische Abwasser auf 50 µg/L dotiert, in einer weiteren Versuchsreihe auf 1 µg/L. In der Tabelle 7-3 sind die Einwaagen der einzelnen Substanzen (Medikamente) dargelegt.

Für die Zusammenstellung der Stammlösung an Medikamentenkonnten aus einer Arztpraxis, einer Apotheke und einem Altenheim, sowie von einem pharmaproduzierenden Betrieb Medikamentenproben und abgelaufene Altmedikamente erhalten werden. Anhand der Packungsangaben wurden die Dosen der pro Tablette / pro mL enthaltenen Leitsubstanz ermittelt und die daraus resultierende Einwaagemenge der Medikamente für die Vorgabekonzentration von 10 mg/L pro Leitsubstanz errechnet,

Tabelle 7-3: Einwaagen für die Stammlösung

Medikament	Wirkstoff	Einwaage Glas	Entspricht Wirkstoff	Verhältnis	Vorgabe Wirkstoff	entspricht Medikament
[-]	[-]	[g]	[mg]	[-]	[mg]	[g]
Motrim	Trimethoprim	0,8718	400	459	20	0,0436
Valium	Diazepam	0,3463	10	29	20	0,6926
Roxithromycin	Roxithromycin	0,8623	600	696	20	0,0287
Erythrocin	Erythrocin	0,8463	500	591	20	0,0339
Lidaprim	Sulfametrol	1,1891	800	673	20	0,0297
	Trimethoprim		160	135	20	0,1486
Josalid	Josamycin	5 *	375	75	20	0,2667
Tegretol	Carbamazepin	5 *	100	20	20	1,0000
Cotrimoxazol	Sulfamethoxazol	0,9712	766	789	20	0,0253

\*) in mL

- **Kläranlage**

Zur Durchführung der Versuche wurde in der ersten Projektphase – soweit nichts anderes erwähnt – Abwasser aus dem Ablauf einer kommunalen Kläranlage (Auslegeleistung der Kläranlage: 90.000 EWG) herangezogen. Diese Proben wurde aus dem Ablaufbecken mittels eines Kübels gezogen (vgl. Abbildung 7-1 bis Abbildung 7-3), für die Untersuchung wurden jeweils ca. 20 bis 40 L der solcherart gewonnenen Mischproben benötigt. Je nach Versuchsreihe (vgl. Kapitel 6 - Beschreibung der Versuchsreihen) wurden den Vorlagen kurz vor

der Behandlung noch eine Stammlösung mit den zu analysierenden Leitsubstanzen zugesetzt.



Abbildung 7-1: Kläranlagenablauf



Abbildung 7-2: Probenahme



Abbildung 7-3: Mischprobe RHV

- **Krankenhaus**

Für die Versuche mit Branchenabwasser wurden zu Ende der ersten Projektphase und in der zweiten Projektphase in mehreren Probenahmen Abwasserproben von einer örtlichen Krankenanstalt gezogen. Das Ziehen der Proben erfolgte direkt bei einem Kanal am Krankenhausareal (vgl. Abbildung 7-4 bis Abbildung 7-6). Da die Krankenanstalt über eine Mischkanalisation verfügte, konnten keine Abwässer von speziellen Abteilungen (z.B. Intensivstation, Onkologie) bezogen werden. Neben den Abwässern aus den medizinischen Abteilungen fallen daher auch Abwässer aus den Sanitär- und Versorgungseinrichtungen (z.B. Spülwässer aus der Küche) an.



Abbildung 7-4: Probenahme



Abbildung 7-5: Kanal



Abbildung 7-6: Mischprobe Krankenhaus

Nach der Probenahme wurden die Kanister mit den Abwasserproben im Kühlraum des institutseigenen Laboratoriums zwischengelagert. Vor dem Einsatz des Abwassers in den einzelnen Behandlungsstufen mußte eine Vorbehandlung über einen Weißbandfilter erfolgen.

Hierdurch sollte der relativ hohe Schwebstoffanteil in dem Medium abgeführt werden, da er bei der Analyse der behandelnden Proben störend wirkt.

- **Leiterplattenhersteller**

Zusätzlich zu den Proben aus der Krankenanstalt wurden auch Proben aus einem Industriebetrieb für die Behandlung herangezogen. Es handelt sich hierbei um Spülabwasser aus der chemischen Oberflächenbehandlung, welches beim Herstellprozeß von Leiterplatten (Ni-Au-Beschichtung) anfällt. Hierbei übernimmt das Nickel aus Kostengründen die Funktion des Leiters auf den Platten, während Gold als Oxidschutz fungiert. (Mündliche Auskunft, 2007) Die der chemischen Aufbringung nachgeschaltete Reinigung erfolgt dabei mit  $\text{NH}_3$  und Weinsäure auch über EDTA. Da die Beprobung durch die Firma selbst erfolgte, liegen keine Bilder von den Probenahmen vor.

### **7.1.1.1 Laboranlage**

Für die Beprobung der Proben aus dem Laborbereich wurden jeweils drei Liter der unbehandelten Vorlage und drei Liter pro zu analysierender, behandelter Proben gezogen und in 1 L-Flaschen abgefüllt. Je nach Analysenprogramm der Versuchsreihe (z.B.: CSB, DOC, AOX) wurde zusätzliches Probenvolumen – im Schnitt ca. 250 mL – in Durangläser überführt und ins institutseigene Labor zur Analyse gebracht.

### **7.1.1.2 Technikumsanlage**

Für die Beprobungen auf dem Technikumsareal wurde zunächst ähnlich den Laborversuchen eine manuelle Beprobung durchgeführt. Um die Probenqualität zu steigern, erfolgte letztlich die Installation einer Probenahmestation.

- **Manuelle Beprobung**

Pro Arbeitstag sollten für jede der vier betriebenen Linien (also die Reaktoren R01 bis R03, sowie die Referenzlinie UB) ca. 6 L an Probe gezogen werden. Für die Zwischenspeicherung der Proben aus den Durchflußreaktoren wurden 50 L Behälter herangezogen. Die Befüllung der Container erfolgte dabei zunächst manuell (1,5 L pro Stunde und Strang) über einen Meßbecher mit Skalierung, in späterer Folge wurde dies über die automatische Probenahmestation durchgeführt. Da die Container an ihrem unteren Ende einen Abflußhahn aufwiesen, wurden die gefüllten Behälter vor der Befüllung der Probenflaschen für das Umweltbundesamt durchgeschüttelt und die Proben dann über den Zapfhahn abgezogen.

Um ein Vertauschen der Proben während der Überführung der Proben in die 50 L Container zu vermeiden, wurden die Behälter, Zu- und Ableitungen und die Meßbecher mit einer Kennung (Farbcode und Beschriftung) versehen. Um Verschleppungen und Verfälschungen durch Verunreinigungen in den Probenflaschen zu verhindern, wurden die Flaschen vor der Abfüllung mit der Proben ausgespült. Die Zugabe der Fixierungsmittel erfolgte direkt nach der Abfüllung. Danach wurden die Flaschen mit den Proben bis zu den jeweiligen Proben-transporten in der Kühlkammer des Institutes zwischengelagert.

- **Automatische Probenahme**

Im weiteren Verlauf der Versuchsreihen auf der Technikumsanlage wurde eine automatische Probenahmestation am Kläranlagenareal installiert. Die Steuerung der Anlage erfolgte dabei über eine für die Umpolung der Durchflußreaktoren genutzte SPS-Steuerung der Firma Siemens Simatic. Der Aufbau und die Programmierung der Steuerung wurde durch eine Maturaklasse der HTL-Kapfenberg im Rahmen eines Kooperationsabkommens durchgeführt. Für die Programmierung wurde das Programm STEP7 (Visualisierung über WinCC flexible) herangezogen. In der Abbildung 7-7 ein Auszug aus dem Programm für die Ventilsteuerung der Probenahmeventile dargestellt.

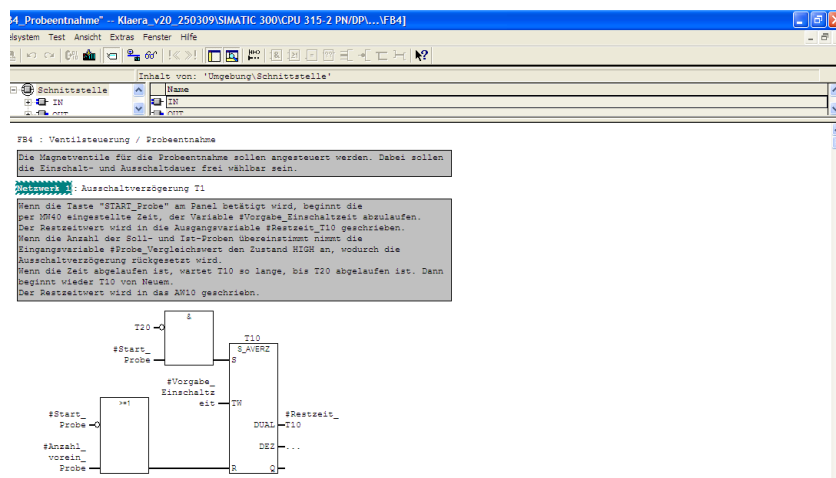


Abbildung 7-7: Auszug aus dem SPS-Programm zur Ventilsteuerung der Probenentnahme

Für die Ansteuerung der Ventile wurden die Einstellungen der Tabelle 2 aufgelisteten Einstellungen herangezogen. Diese basieren auf einer durchschnittlichen Betriebsdauer von 6 Stunden und einer Durchflußraten von 200 L/h. Über einen internen Zähler konnte dabei die Probenahme nach dem Erreichen einer zuvor frei wählbaren Probenanzahl beendet werden. In Kombination mit den Überwachungseinrichtungen wurde somit ein hoher Automatisierungsgrad bei der Bedienung der Anlage erreicht.

Tabelle 7-4: Übersicht der Einstellungen für die automatische Probenahme

Parameter	Wert
Zeitvorgabe Ventile EIN	4 Sek.
Zeitvorgabe Ventile AUS	386 Sek.
Vorgabe Probenanzahl	55

## 7.2 Probenstabilisierung

Für die Untersuchung der Proben bei Umweltbundesamt mußte zunächst eine Vorbehandlung vorgenommen werden, um einen mikrobiell bedingten Abbau der Proben während des Transportes und der Zwischenlagerung bis zur Analyse zu vermeiden.

Für die Proben (2 L für die unbehandelten Proben, 3 L für die behandelten Proben), die für die Analyse durch das Umweltbundesamt vorgesehen waren, mußten Fixierungsmittel nach der Behandlung zugesetzt werden. Für die Stabilisierung der pharmazeutischen Leitsubstanzen wurden 100 mg an Natriumazid ( $\text{NaN}_3$ ) pro L an Probe verwendet. Die Fixierung der Komplexbildner wurde durch Zugabe von jeweils 10 mL Formaldehyd ( $w = 37\%$ ) pro L Probe erreicht. Nach der Fixierung wurden die Proben kühl und dunkel verwahrt und mittels Kühlbox zum Umweltbundesamt nach Wien transportiert.

## 7.3 Analytik auf diverse Summenparameter

Wie in der Tabelle 7-1 ersichtlich, wurde bei den Versuchsreihen ein Analysenprogramm umgesetzt, welches neben der Onlineerfassung der verschiedenen Betriebsparameter (Temperatur, pH-Wert, Leitfähigkeit und Redoxpotential) auch eine Erfassung der Summenparametern (CSB, DOC) abdeckte.

Für die Erfassung der Betriebsparameter wurde im Laborbereich ein Eurotherm 2500 Data-Logging-System und Sensoren der Firma Eutech eingesetzt. Hierdurch konnte ein flexibler Aufbau und eine Aufzeichnung der Sensordaten an einem angeschlossenen Laptop erfolgen.

Für die Datenerfassung im Bereich der Technikumsanlage wurde ein Handmeßgerät PCD650 der Firma Eutech Instruments eingesetzt.

Dreimal pro Versuchstag und Strang wurde somit die Leitfähigkeit, sowie der pH-Wert und die Temperatur gemessen. Weiters erfolgte eine Messung der Redoxpotentiale, um eine Vorab-Aussage über die Menge der produzierten Oxidationsmittel geben zu können. Die

Daten wurden gleich nach der Messung in den Laptop auf der Technikumsanlage eingegeben.

Während mit den Betriebsparametern vorwiegend die Stabilität des Behandlungsverfahrens überprüft werden sollte (Temperaturerhöhung durch die angelegte Stromdichte, Veränderung des pH-Wertes aufgrund der gebildeten Zwischenprodukte, Änderungen im Redoxpotential der Lösung durch die gebildeten Oxidationsmittel), sollten mit den Summenparametern erste Aussagen über die erzielten Behandlungsergebnisse getroffen werden. So führt die Behandlung der pharmazeutischen Leitsubstanzen in einer organischen Matrix natürlich immer auch zu einer Verringerung des CSB und des DOC, da die während des Verfahrens gebildeten Oxidationsmittel nicht selektiv wirken. Durch die Verminderung der beiden Parameter während der Behandlung kann zumindest von der Anwesenheit und Produktion von Oxidationsmittel ausgegangen werden. Bedingt durch die relativ langen Analysenzeiten, welche sich durch die aufwendige Probenvorbereitung ergeben (siehe UBA-Analysen), konnten die Versuchsreihen auf ihren Erfolg hin abgeschätzt und neue Versuchsreihen durchgeführt werden, noch bevor überhaupt Vorab-Ergebnisse seitens des Umweltbundesamtes vorlagen.

## 7.4 Komplexometrische Titration

Für die ersten Vorversuche bei der Anodischen Oxidation im Rahmen der ersten Projektphase, als auch bei der Optimierung des Ozongenerators (Kontaktierung der Gas- mit der Flüssigphase) wurden Untersuchungen zur erzielbaren Eliminierung von EDTA durchgeführt. Hierbei wurde der unbehandelten Probe EDTA zugesetzt (20 bis 100 mg/L), und der Abfall der EDTA-Konzentration nach der Behandlung im kontinuierlichen und im Batchbetrieb überprüft. Für die Bestimmung des Gehaltes an dem Komplexbildner wurde eine komplexometrische Titration in Anlehnung an die DIN-Methode zur Bestimmung von Calcium- und Magnesium-Ionen in Wasser von EDTA mittels  $\text{CaCl}_2$  durchgeführt.

Für die Analyse wurden jeweils 50 mL der Probe mit Natronlauge ( $\text{NaOH}$ ,  $c = 2 \text{ mol/L}$ ) versetzt und mit  $\text{CaCl}_2$  titriert. Über den Verbrauch an Calciumchlorid bis zum Farbumschlag von blau nach rot konnte die Konzentration an dem Komplexbildner ermittelt werden (vgl. Gl. 7.1).

$$\beta_{EDTA} = \frac{\beta_{Ca} \cdot V_{\xi} \cdot MM_{EDTA}}{V_P \cdot MM_{Ca}} \quad (7.1)$$

$\beta_{EDTA}$             Gehalt an EDTA in [ mg/L]

$\beta_{Ca}$              Gehalt an Ca im Titer in [mg/L]



$V_{\zeta}$	Verbrauch an Ca-Lösung in [mL]
$V_P$	Vorgelegtes Volumen an Probe [50 mL]
$MM_{EDTA}$	Molmasse von EDTA [292,243 g/mol]
$MM_{Ca}$	Molmasse von Ca [40,078 g/mol]

## 7.5 Photometrische Bestimmungen

Mittels photometrischer Tests wurden sowohl im Labor- als auch im Technikumsbereich diverse Parameter bestimmt. So wurde zum einen der Gehalt an Oxidationsmittel (Ozon, Chlor) in der Flüssigphase bestimmt, um die jeweiligen Abhängigkeiten des Gehaltes von den Betriebsparametern wie Volumenstrom und Mischereinstellungen zu erfassen. Zum anderen wurde versucht, den während der Versuche, durch die gebildeten Oxidationsmittel hervorgerufenen Bleicheffekt in den behandelten Proben, mittels der Parameter Färbung und Trübung zu quantifizieren.

### 7.5.1 Ozonanalytik

Für die Bestimmung des gelösten Anteils an Ozon in den behandelten Abwasserproben wurde ein photometrischer Schnelltest der Fa. Merck herangezogen. Ozon reagiert dabei in schwach saurer Lösung mit Dipropyl-p-phenylendiamin (DPD) zu einem rotvioletten Farbstoff, die Intensität ist proportional zur vorliegenden Konzentration an Ozon in der Probe. Das Verfahren ist dabei analog DIN 38408 G3.

Für die Ozon-Konzentration bei der Erzeugung von Ozon mittels Corona-Entladung wurde von der Firma MLU für ausgewählte Versuchsreihen ein Ozondetektor angemietet. Der Detektor MLU 454 „Process Ozone Monitor“ ermittelte die Ozonkonzentration über UV-Photometrie. Die Ausgabe in Gew.-% erfolgte automatisch über ein Display am Detektor.

### 7.5.2 Chlorbestimmung

Für die Bestimmung der Parameter freies, gebundenes und Gesamtchlor wurde ein mobiles Chematest S25 Photometer der Firma Swan eingesetzt. Die Analyse ausgewählter Proben konnte so direkt beim Anfallsort an der Technikumsanlage erfolgen. Zur Analyse der Parameter wird – wie bei der beschriebenen Untersuchung der Ozongehalte – N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin (DPD) herangezogen. In Anwesenheit von freiem Chlor kommt es zur Ausbildung eines roten Farbkomplexes. In Anwesenheit von Iodid-Ionen bildet zusätzlich gebun-

denes Chlor diesen Farbkomplex (Gesamtchlor-Bestimmung). Nach Hach-Lange können die Parameter freies Chlor und gebundenes Chlor wie folgt unterteilt werden:

Freies Chlor, ist Chlor, welches als gelöstes, elementares Chlor ( $\text{Cl}_2$ ), als unterchlorige Säure ( $\text{HClO}$ ) und als Hypochlorit-Ion ( $\text{ClO}^-$ ) im Wasser vorliegt.

Gebundenes Chlor, ist Chlor, das in Form von Chloraminen oder von organischen Chloraminen vorliegt. Es entsteht z.B. bei Anwesenheit von Ammonium und Harnstoff im Wasser. (Hach-Lange, 2007)

Die Parameter freies Chlor und gebundenes Chlor sind über den folgenden Zusammenhang verbunden:

$$\text{Gesamtchlor} = \text{freies Chlor} + \text{gebundenes Chlor} \quad (7.2)$$

### 7.5.3 Färbung und Trübung

Durch die Bestimmung der beiden Parameter Färbung und Trübung sollten etwaige Bleichwirkungen durch die oxidative Behandlung auf Schwebstoffe in den Proben untersucht werden. Für die Untersuchungen wurde auf ein mobiles Spektralphotometer der Firma Merck (Spektroquant Nova 60) zurückgegriffen. Die Untersuchungen wurden in Anlehnung an die EN ISO-Normen 7027 und 7887 durchgeführt.

Für die Ermittlung der Trübung wurde die geschüttelte Proben bei einer Wellenlänge  $\lambda$  von 550 nm mit einer 50 mm-Quarzglasküvette durchgeführt. Die Trübung wird dabei vom Photometer in Form von FAU (Formazine Attenuation Units) mit einem Meßbereich von 1 bis 100 angegeben.

Für die Bestimmung der Färbung der Proben wurden diese zunächst über einen Einwegspritzenfilter mit einer Porengröße von  $45\mu\text{m}$  filtriert. Die Messung erfolgte anschließend mit dem Photometer und einer 50 mm-Quarzglasküvette bei einer Wellenlänge  $\lambda$  von 620 nm gemessen. Die Meßwerte wurden vom Photometer in  $\text{m}^{-1}$  ausgegeben, der Meßbereich des Gerätes beläuft sich von 0,5 bis  $50\text{ m}^{-1}$ .

## 7.6 Untersuchung der Leitparameter

Da das Umweltbundesamt über langjährige einschlägige Erfahrung bei der Analyse von Arzneimitteln (Rückständen) in diversen Umweltmedien (Kläranlagenzu- und -abläufe, Klärschlamm, Böden) verfügt, wurden die Untersuchungen auf Arzneimittel und Komplexbildner in den dortigen Laboratorien durchgeführt. Nachfolgend werden die Arbeitsabläufe für die Analysen beschrieben. Die Bestimmungs- und Nachweisgrenzen der untersuchten Leitpa-

parameter sowie der erweiterten Untersuchungen sind in der Tabelle 4-1 und Tabelle 4-2. aufgelistet.

### **7.6.1 Pharmazeutika**

Für die Analyse der pharmazeutischen Substanzen wurden jeweils 500 mL der Proben angesäuert und mit einem Surrogatstandard versetzt. Danach erfolgte eine Anreicherung mittels Festphasenextraktion. Die Analyten wurden anschließend durch den Einsatz von Dichlormethan, Ethylacetat und Methanol in eine flüssige Phase überführt. Das Extrakt wurde nun mittels eines geringen Stromes an Stickstoff behandelt, im Anschluß erfolgte ein Lösungsmitteltausch zu Acetonitril/Wasser. Der hierdurch verbleibende Extrakt wurde nun mit einem internen Standard versetzt und mittels LC/MS analysiert. Die hierdurch erzielbaren Bestimmungs- und Nachweisgrenzen sind im Anhang zusammengefaßt.

### **7.6.2 Komplexbildner**

Bei der Analyse der Komplexbildner wurde den Proben zunächst ein Surrogat sowie ein interner Standard zugesetzt. Danach erfolgte eine Trocknung der Proben im Sandbad bei 120°C, die erhaltenen Reststoffe wurden in konzentrierter Salzsäure gelöst. Nach der Verdampfung der Säure wurden die Reststoffe mit einer Mischung aus n-Butanol und Acetylchlorid verestert. Die resultierenden Ester wurden wiederum in n-Hexan gelöst und die Extrakte in einer Lösung aus Natriumhydroxid gewaschen. Eine Trocknung wurde dann mittel Natriumsulfat erreicht. Abschließend erfolgte dann die eigentliche Analyse über eine Kombination aus GC/MS. Bestimmungs- und Nachweisgrenzen sind in der sind im Anhang ersichtlich.

### **7.6.3 Erweiterte Analysen im Rahmen des Feldversuches**

Für die Analysen der estrogenen Steroide (z.B. Estradiol) und der Xenohormone (Nonylphenole) im Rahmen des erweiterten Analytikprogrammes wurden spezielle Analyseverfahren durch das Umweltbundesamt herangezogen.

#### **7.6.3.1 Estrogene Steroide**

Zur Analyse der estrogenen Steroide wurden je 500 mL der Probe auf einen pH-Wert < 5 eingestellt, mit 1 g EDTA und mit einem isotoopenmarkierten Surrogatmix versetzt. Die Analyten werden auf C18-Festphasensäulchen angereichert und mit Methanol eluiert. Im Anschluß

erfolgt eine Reinigung des Eluates mittels Kieselgel. Das gereinigte Eluat wurde bis zur Trockene eingedampft, in 200 µL Methanol aufgenommen und mittels Flüssigchromatographie-Tandemmassenspektrometrie (LC-MS/MS) gemessen.

### **7.6.3.2 Xenohormone**

Zur Vermeidung von Verschleppungen wurden alle verwendeten Glasgeräte mit Leitungswasser und Aceton gespült und über Nacht ausgeheizt. Sämtliche Lösungsmittel wurden frisch destilliert. Je 500 mL der Probe wurden auf einen pH-Wert von 3 eingestellt und mit einem isotonenmarkierten Surrogatmix versetzt. Die Analyten werden mittels C18-Festphasensäulchen angereichert und mittels eines Gemisches aus tert-Methylbutylether und Methanol händisch eluiert. Die Eluate wurden mittels eines Stickstoffkonzentrators auf 1 mL eingengt. Nach Zusatz eines Injektionsstandards werden die Extrakte im Negativmodus (4-techn.-Nonylphenol, Octylphenol, Bisphenol A) sowie im Positivmodus (Nonylphenol-1-ethoxylat, Nonylphenol-2-ethoxylat) mittels LC-MS/MS vermessen.

## **7.7 Bestimmungen zur Toxizität und Desinfektionsleistung**

Da bei den Untersuchungen der Leitparameter nur eine Aussage getroffen wird, ob eine Substanz nachgewiesen werden kann oder nicht, wird die mögliche Bildung von Metaboliten nicht miterfaßt. Vereinzelt (z.B. bei Carbamazepin) sind die Reaktionsmechanismen und die Hauptmetaboliten bekannt und es gibt auch Analysenstandards für deren Bestimmung. Angesichts der Vielzahl an möglichen parallel verlaufenden Reaktionen, die neben den jeweils vorliegenden Arzneimittelinhaltsstoffen auch von den gebildeten und reagierenden Oxidationsmitteln abhängen, sind selbst der modernen Analytik relativ bald Grenzen gesetzt (Proben volumina, fehlenden Standards, Vielzahl an möglicher Reaktionen, Zeit- und Kostenaufwand).

Um nun eine Aussage über die Bildung von möglichen Metaboliten treffen zu können, wurde daher auf ökotoxikologische Summenparameter (Leuchtbakterientest, Algentoxizität) zurückgegriffen. Hierbei werden nicht einzelnen Substanzen, sondern deren Auswirkungen bestimmt. In erster Linie sollte so eine Aussage getroffen werden, ob gebildete Metaboliten toxischer als die zu behandelnden Ausgangssubstanzen sind.

- **Leuchtbakterientest**

Der Leuchtbakterientest ist ein standardisierter Test (DIN 38406-3) zur Untersuchung von Abwasser und wässrigen Lösungen von Prüfsubstanzen. Der Test basiert auf dem Einsatz von Bakterien der Gattung *Vibrio fischeri*, diese weisen bei funktionierendem Stoffwechsel eine Biolumineszenz auf. Werden die Bakterien nun mit einer toxischen Substanz in Kontakt gebracht, so kommt es zur Hemmung des Stoffwechsels und in weiterer Folge zur Abschwächung der Leuchtintensität der Bakterien. Durch diesen Zusammenhang kann eine Aussage über die Toxizität der jeweiligen Substanz getroffen werden.

Vorteilhaft ist hierbei neben der einfachen Bedienbarkeit vor allem die rasche Verfügbarkeit der Analyseergebnisse (die Kontaktzeit von Probe und Bakterien beträgt rund 30 Minuten). Zur Analyse wurde ein Lumistox-System der Firma Hach-Lange herangezogen.

- **Algentoxizität**

Mittels des Algentoxizitäts-Test können ebenfalls toxische Effekte von Wasser- und Abwasserinhaltsstoffen ermittelt werden. Hierbei werden einzellige Grünalgen herangezogen und Hemmung des Algenwachstums ermittelt.

## 8 AUSWERTUNG

Auf den nachfolgenden Seiten wird eine Übersicht von Auswertungen zu relevanten Versuchsreihen und Analysen gegeben. Die Diagramme und Tabellen sind dabei dem jeweiligen Behandlungsaggregat (Labor-, Technikumsanlage) zugeordnet, eine weitere Unterteilung erfolgt dann nach der angewendeten Behandlungsstufe. Weitere Auswertungen neben den technischen Zeichnungen der Elektroden und Mischaggregat sowie der Versuchsschemata sind im Anhang zusammengefaßt.

### 8.1 *Arzneimittelkonzentrationen*

Im Rahmen der Versuchsreihen wurden auch die unbehandelten Vorlagen der untersuchten Abwässer auf ihre jeweiligen Konzentrationen an Arzneimittelsubstanzen untersucht. Zum einen wurden die Daten zur Auswertung der erzielbaren Eliminationsraten benötigt, zum anderen ermöglichen diese Daten eine Aussage über mögliche saisonale Schwankungen im Aufkommen, unter Kenntnis der Volumenströme eine Berechnung der Frachten und somit letztlich einen Vergleich der Medien untereinander.

In der Tabelle 8-1 sind die bei der Analyse der unbehandelten Vorlagen erhaltenen Konzentrationsbereiche der untersuchten Leitsubstanzen in einer Übersicht zusammengefaßt.

Tabelle 8-1: Übersicht der Konzentrationsbereich der untersuchten Leitsubstanzen

Parameter	Carbamazepin	Diazepam	Sulfamethoxazol	Trimethoprim	Erythromycin	Josamycin	Roxythromycin	Coffein
	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]
<b>Kläranlagenablauf</b>								
<b>Mittel</b>	607	11	145	438	251	240	152	178
Min	370	2	37	130	86	23	24	29
Max	1000	25	550	870	470	770	410	490
<b>Krankenhausabwasser</b>								
<b>Mittel</b>	31	27	56	3268	130	34	28	373000
Min	4	2	33	140	20	34	25	78000
Max	75	85	99	12000	240	34	30	670000

Wie die Tabelle 8-1 zeigt, konnten für die Krankenhausabwasser nur die Arzneimittelwirkstoffe Diazepam (Antidepressivum), Trimethoprim (Antibiotikum für Harnwegsinfekte) sowie Coffein in einer höheren Konzentration nachgewiesen werden, bei allen anderen Substanzen

wurden in den Proben des Kläranlagenablaufes die höheren Konzentrationen nachgewiesen. Die extrem hohen Konzentrationen von Coffein dürften hierbei auf die Entsorgung von kaltem Frühstücks-Kaffe über die Küchenabwässer des Krankenhauses zurückzuführen sein.

Unter Bezugnahme der Durchflußraten konnten für die beiden Probenahmestellen die durchschnittlichen Frachten berechnet werden. Hierzu wurde ein Tagesmittelwert des Kläranlagenablaufes von Oktober 2006 herangezogen (417 m<sup>3</sup>/h). Für die Frachtenberechnung des Krankenhausablaufes wurde der Mittelwert aus Probenahmeprotokollen der Jahre 2004 bis 2007 gebildet, hierbei kommt man auf einen Wert von rund 9,5 m<sup>3</sup>/h. Die berechneten Frachten sind in der Tabelle 8-2 dargestellt.

Tabelle 8-2: Frachtenvergleich Kläranlage vs. Krankenhaus

Betrieb	Parameter [g/a]	Carbamazepin	Diazepam	Sulfamethoxazol	Trimethoprim
Kläranlage	Mittel	2.234	42	534	1.610
	Min. Wert	1.361	8	137	478
	Max. Wert	3.679	92	2.023	3.201
Krankenhaus	Mittel	3	2	5	272
	Min. Wert	0	0	3	12
	Max. Wert	6	7	8	999
		Erythromycin	Josamycin	Roxithromycin	Coffein
Kläranlage	Mittel	922	882	559	656
	Min. Wert	317	84	88	106
	Max. Wert	1.729	2.833	1.508	1.803
Krankenhaus	Mittel	11	3	2	31.041
	Min. Wert	2	3	2	6.491
	Max. Wert	20	3	2	55.757

Wie sich in der Tabelle 8-2 zeigt, wurden nur beim Parameter Coffein höhere Frachten über das Krankenhausabwasser emittiert.

Für die Parameter erfolgte zudem eine Untersuchung, ob saisonale Schwankungen bei den Konzentrationen auftreten. Solche Schwankungen wurden für jene Arzneimittelsubstanzen vermutet, die zur Behandlung von Krankheiten eingesetzt werden, die in bestimmten Jahreszeiten bevorzugt auftreten (Erkältungen, grippale Infekte, Harnwegsinfekte).

In der Abbildung 8-1 ist der jahreszeitliche Konzentrationsverlauf von Carbamazepin und Trimethoprim dargestellt. Während für Carbamazepin kein Trend dargestellt werden kann, kommt es für Trimethoprim zu einem Anstieg in den Wintermonaten.

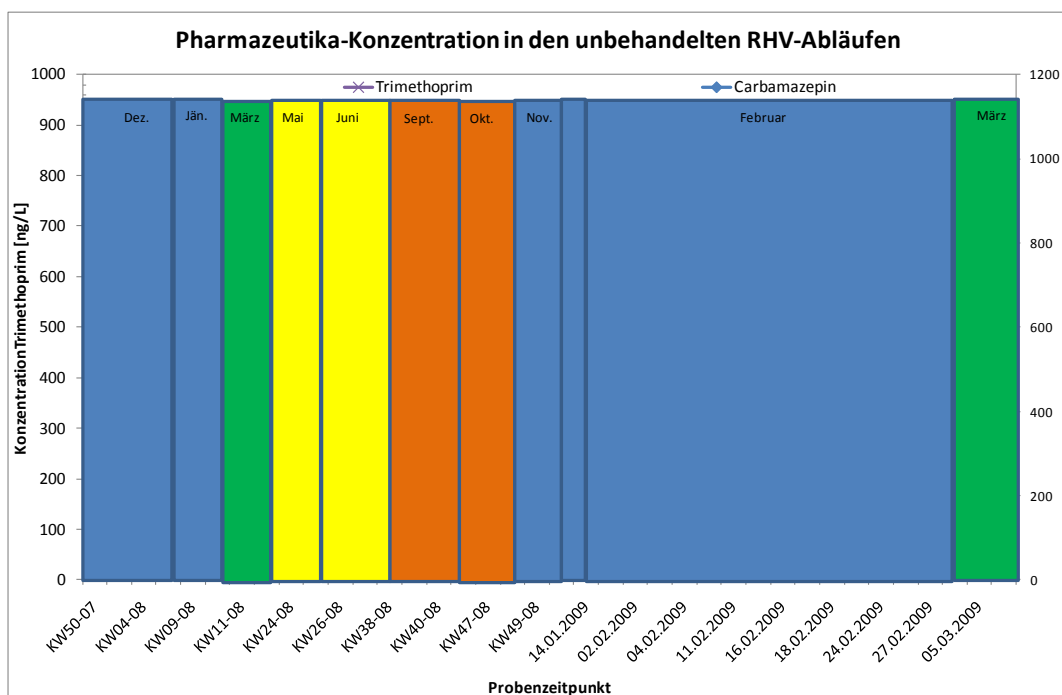


Abbildung 8-1: Konzentrationen für Trimethoprim (linke Skala) und Carbamazepin (rechte Skala) in den beprobten Kläranlagenabläufen

Noch deutlicher zeigt sich die saisonbedingte Schwankung der Konzentrationen bei den Antibiotika Josamycin und Erythromycin. Die Verläufe sind in der Abbildung 8-2 zusammengefaßt.



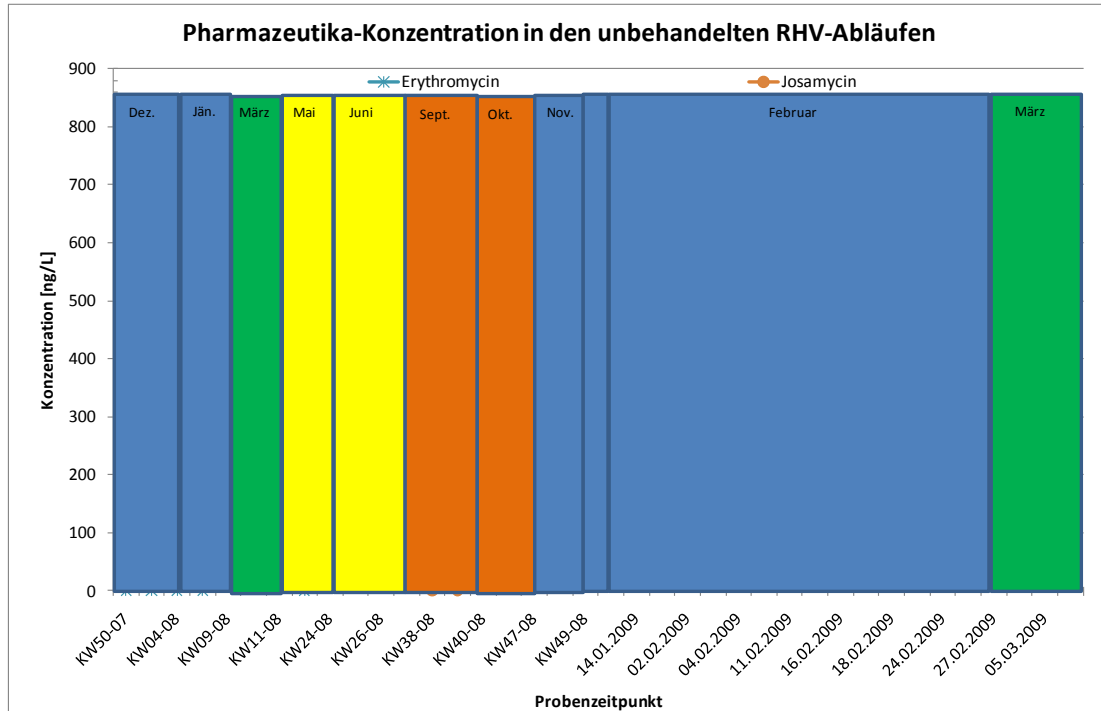


Abbildung 8-2: Konzentrationen für Erythromycin und Josamycin in den beprobten Kläranlagenabläufen

Als Vergleich sei hier noch der Konzentrationsverlauf für Coffein angeführt (vgl. Abbildung 8-3). Eine Übersicht der anderen Leitsubstanzen ist dem Anhang beigefügt.

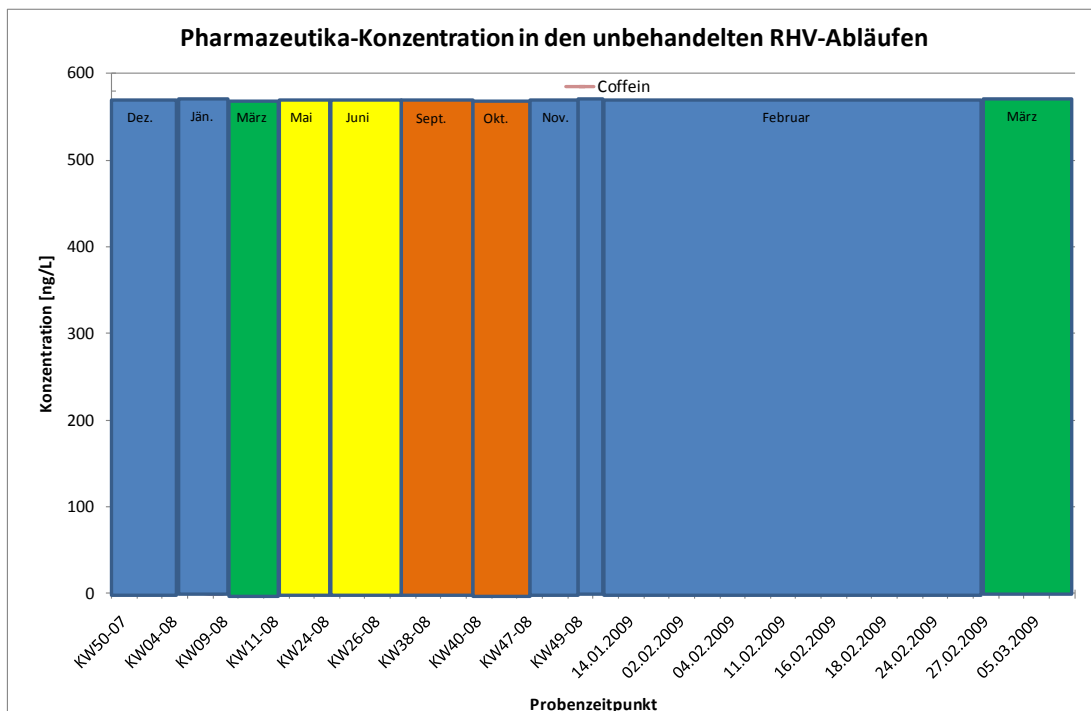


Abbildung 8-3: Konzentrationen für Coffein in den beprobten Kläranlagenabläufen

Die der Verlauf an Coffein zeigt, konnte hierbei keine jahreszeitliche Abhängigkeit vom Aufkommen in den Proben des Kläranlagenablaufes abgeleitet werden.

Für die Beprobungen des Krankenhausabwassers wurde ebenfalls nach jahreszeitlichen Abhängigkeiten der Konzentrationsverläufe gesucht. Dies konnte etwa für die Antibiotika Josamycin, Roxithromycin und Erythromycin nachgewiesen werden. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß durch die - über den Untersuchungszeitraum generell geringere Probenanzahl – eine schlechtere Wiedergabe der jahreszeitlichen Schwankungen möglich ist.

Auch für die Spülabwässer des Industriebetriebes erfolgte ein Vergleich der Konzentrationen an Komplexbildnern (siehe Anhang). Hierbei zeigte sich, daß die Konzentrationen im Kläranlagenablauf überraschenderweise weitaus höher lagen, als bei den Proben der Spülabwässer. Aus diesem Grund wurden die weiteren Versuche dann auch nur noch mit synthetischen Abwässern, Kläranlagenablauf und Krankenhausabwässern durchgeführt.

## **8.2 Laborversuchsanlage**

In der ersten und zweiten Projektphase wurden mit Kläranlagenablauf und Branchenabwässer Behandlungsversuche durchgeführt. Während in der ersten Versuchen der reine Nachweis der Behandelbarkeit mit den eingesetzten Verfahren und die Ermittlung von möglichen Betriebsparametern im Vordergrund stand, erfolgte in der zweiten Projektphase dann eine weiterführende Versuchsreihen mit einer Optimierung der Betriebsparameter unter Einbeziehung von vor- und nachgeschalteten Aggregaten.

### **8.2.1 Anodische Oxidation**

In ersten Versuchsreihen wurde die Funktionstüchtigkeit der Anodischen Oxidation über die Behandlung von EDTA-Lösungen nachgewiesen. Dabei wurden neben destilliertem Wasser mit EDTA auch synthetisches Abwasser mit EDTA versetzt und behandelt. In der Abbildung 8-4 sind etwa die Abbaukurven für eine Behandlung mit und ohne nachgeschaltetem Katalysator eingetragen.

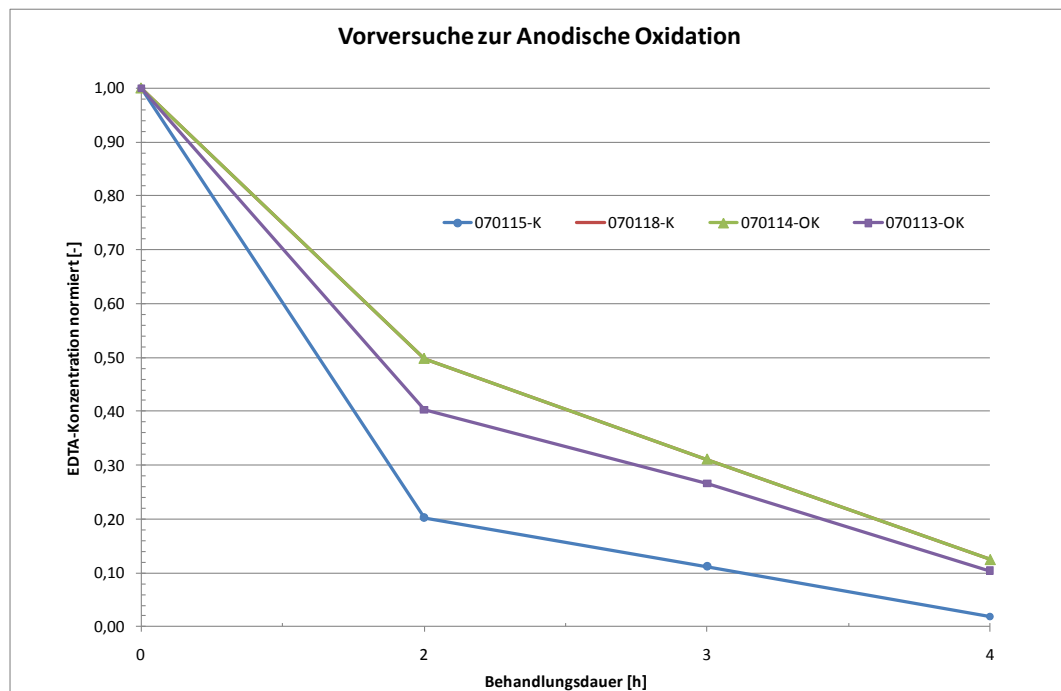


Abbildung 8-4: Vorversuche zur Anodischen Oxidation mit synthetischem Abwasser und EDTA

Für die Vorversuche wurde eine Membranpumpe Sera 3,5e herangezogen, diese kam dann auch in den eigentlichen Abbauprobversuchen zum Einsatz. Für diese Versuche wurde eine konstante Stromdichte von  $34 \text{ mA/cm}^2$  an den Reaktor angelegt. Als Vorlage diente ein Liter an synthetischem Abwasser, der mit EDTA (60 bis 70 mg/L) dotiert war. Die Versuche wurden im Batch-betrieb durchgeführt. Bei den Versuchen zeigte sich, daß durch den Einsatz eines nachgeschalteten Katalysators der Behandlungseffekt deutlich verbessert wurde.

In den weiterführenden Versuchen wurden die Auswirkungen einer erhöhten Stromdichte und eines variierten Durchflusses untersucht. Hierzu dienten zum einen Proben mit Branchenabwässern – für die Auswertung der Versuche wurde hierbei der CSB-Abbau herangezogen. Nachfolgend sind die Auswertungen für Versuche mit den beiden Betriebsparametern (Durchfluß und Stromdichte) beispielhaft angeführt.

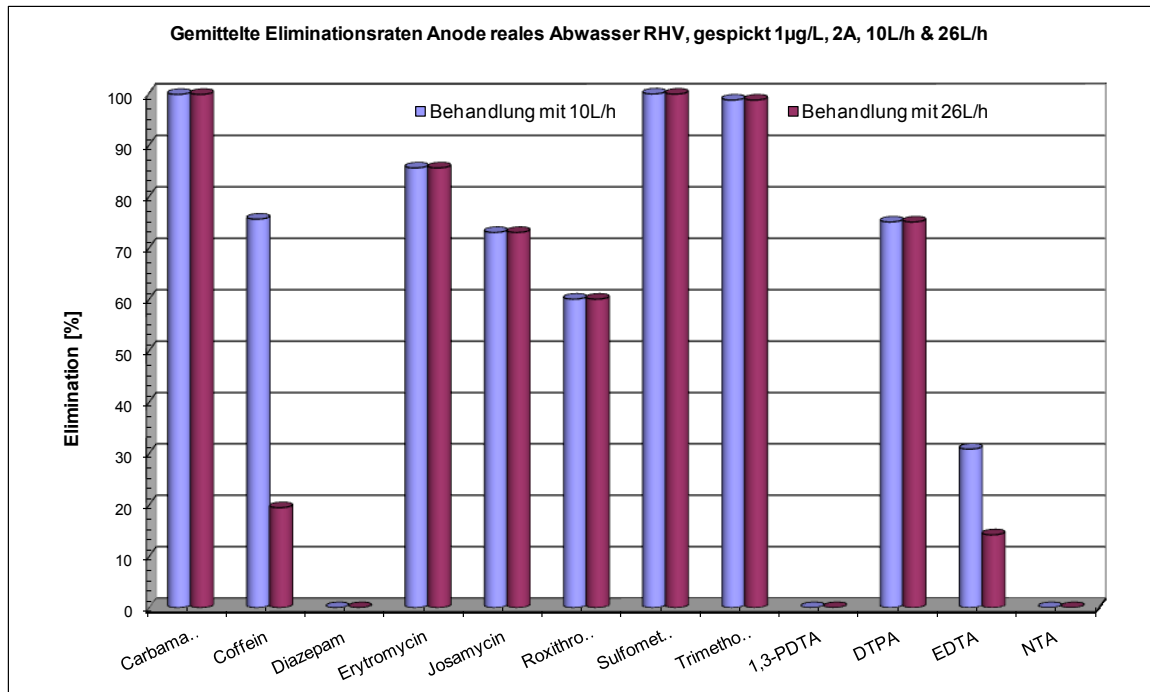


Abbildung 8-5: Gemittelte Eliminationsraten für unterschiedliche Durchflußraten bei einer Stromdichte von 45,5 mA/cm<sup>2</sup>

Für die obigen Daten wurde ein realer Kläranlagenablauf mit einer Medikamentenvorlage dotiert, hierdurch sollten Vorlagenkonzentrationen im Bereich von 1 µg/L für die Behandlung vorgegeben werden. Der Versuch wurde mit einer Schlauchpumpe der Marke Gardner & Denver durchgeführt, wobei eine konstante Stromdichte von 45,5 mA/cm<sup>2</sup> an die Elektroden angelegt wurde. Der Durchflußreaktor wurde kontinuierlich betrieben, die erzielbaren Behandlungsdaten ergeben sich also aufgrund einer jeweils einer Behandlung im Reaktor. Bei den einzelnen Substanzen ergeben sich teils deutliche Unterschiede. So weisen die herangezogenen Arzneimittelsubstanzen höhere Eliminationsraten (im Schnitt 80 % auf), als die Komplexbildner. Eine Ausnahme bei diesen Versuchen bildete nur das DTPE. Weiters zeigte sich der starke Einfluß der Durchflußrate (Kontaktzeit) auf die Behandlung von Coffein.

Über Versuchsreihen mit einer variierten Stromdichte wurde bei einem konstanten Durchfluß von 2 L/h der Einfluß auf die erzielbaren Eliminationsraten untersucht (vgl. Abbildung 8-6). Hierbei wurde ein dotierter Kläranlagenablauf (Vorgabe von rund 1 µg/L über eine Medikamentenstammlösung) herangezogen.

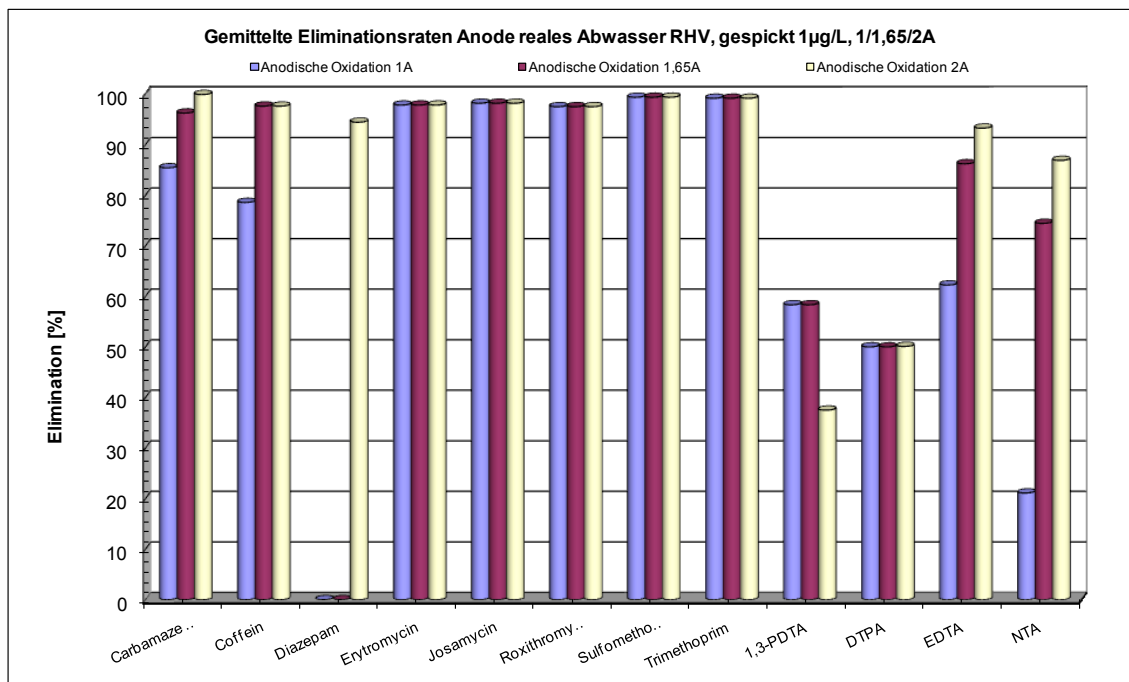


Abbildung 8-6: Gemittelte Eliminationsraten bei unterschiedlichen Stromdichten (22,7 / 37,5 / 45,5 mA/cm<sup>2</sup>) und einer Durchflußrate von 2 L/h

Bei einem Vergleich der erzielbaren gemittelten Resultate zeigt sich, daß die Eliminationsraten durch eine Erhöhung der angelegten Stromdichte für einige Parameter gesteigert werden können (Carbamazepin, Coffein), Komplexbildner. Bei der Gruppe der Antibiotika (Erythromycin, Josamycin, Roxithromycin, Sulfamethoxazol und Trimethoprim) konnte fast keine Auswirkung mehr auf die Eliminationsraten durch die variierten Stromdichten erzielt werden. Dies und die vergleichsweise geringen Eliminationsraten bei der Behandlung der Komplexbildner zeigen, daß sich die einzelnen Substanzen in einem unterschiedlichen Ausmaß durch die Anodische Oxidation behandeln lassen.

In mehreren Versuchen wurde die Behandelbarkeit der Branchenabwässer untersucht. Hierzu wurden zunächst Versuchsreihen durchgeführt, in denen der Abbau des CSB-Gehaltes als Indiz für den Behandlungserfolg dienen sollte (vgl. Abbildung 8-7). In weiterführenden Versuchen der zweiten Projektphase erfolgten dann auch mit den Branchenabwässern Versuchsreihen, in denen die Behandelbarkeit der Arzneimittelrückstände und Komplexbildner erfaßt wurde.

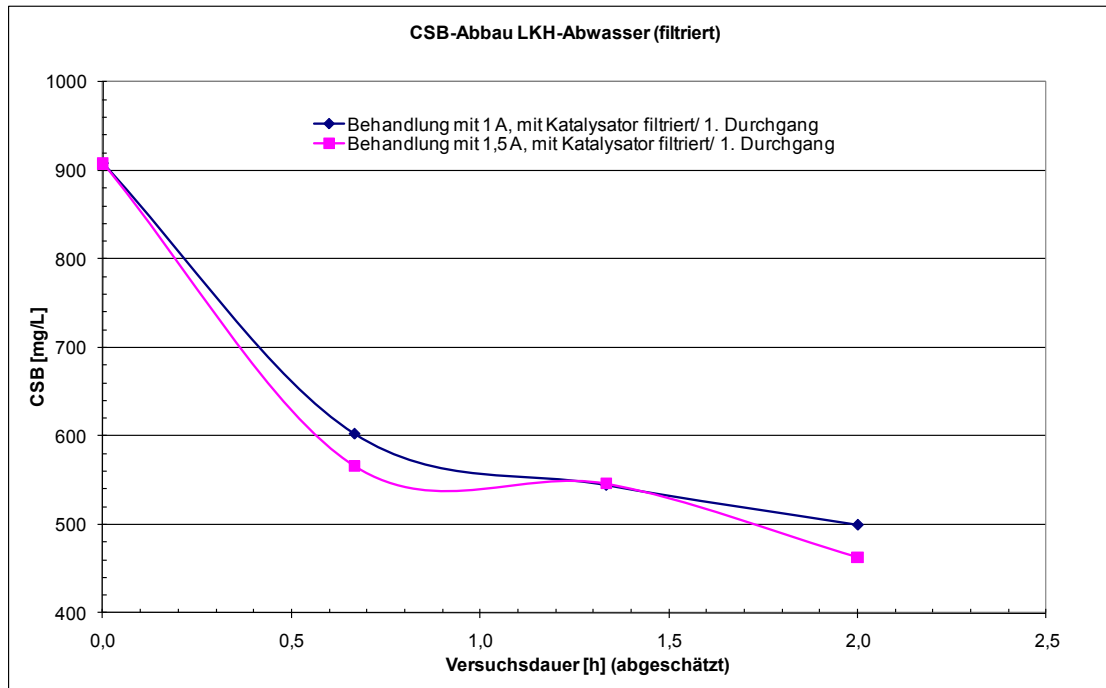


Abbildung 8-7: Behandlungsversuche im Batchbetrieb mit Krankenhausabwasser

In der Abbildung 8-7 sind die Behandlungskurven für Krankenhausabwasser dargestellt. Die Versuche wurden bei Stromdichten von 22,7 und 34 mA/cm<sup>2</sup> im Batchbetrieb durchgeführt. Angesichts der hohen Schwebstoffanteile und der daraus resultierenden Problematik bei der CSB-Bestimmung wurde eine Filtrierung der Proben vorgeschaltet (Weißbandfilter mit einer Porenweite von 45 µm).

In der zweiten Projektphase erfolgten Versuche im kontinuierlichen Betrieb und im Batchbetrieb. Beispielhaft sind nachfolgend charakteristische Behandlungskurven dargestellt. Weitere Diagramme für die diversen Leitsubstanzen sind im Anhang dargelegt.

In der Abbildung 8-8 ist etwa das Ergebnis einer Behandlung mit unterschiedlichen Stromdichten (22,7 / 45,5 / 68,2 mA/cm<sup>2</sup>) dargestellt. Die Versuche wurden bei einer Durchflußrate von 26 L/h durchgeführt, hierzu wurde der Laborreaktor mit einer Schlauchpumpe der Marke Gardner & Denver betrieben. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die erzielten Ergebnisse auf die Ausgangskonzentration (2,4 µg/L) bezogen. Hierbei zeigt sich deutlich, daß mit zunehmender Stromdichte eine höhere Eliminationsrate erzielt werden kann, die erzielbaren Verminderungen bezogen auf die Ausgangskonzentration allerdings auch abflachen.

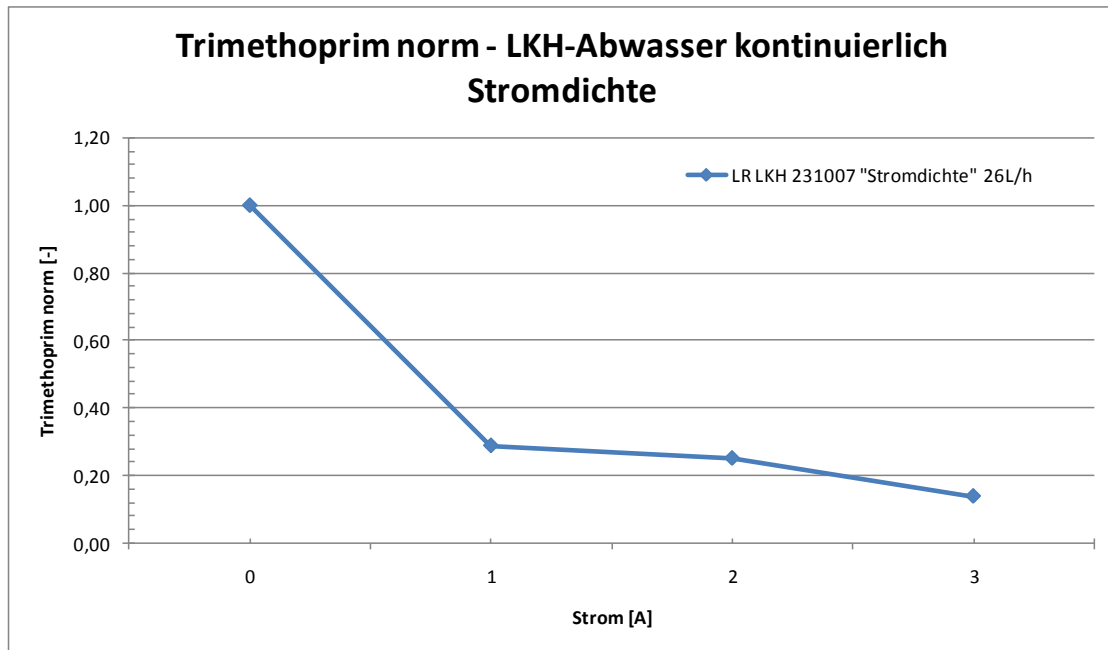


Abbildung 8-8: Behandlungsversuche im kontinuierlichen Betrieb mit Krankenhausabwasser mit unterschiedlichen Stromdichten

Die Abhängigkeit der erzielbaren Eliminationsrate vom Durchfluß ist für Krankenhausabwasser am Beispiel des Parameters Carbamazepin dargestellt (vgl. Abbildung 8-9). Die Versuche wurden dabei bei einer Stromdichte von 68,2 mA/cm<sup>2</sup> (3 A bei einer aktiven Querschnittsfläche von 44 cm<sup>2</sup>) aufgenommen.

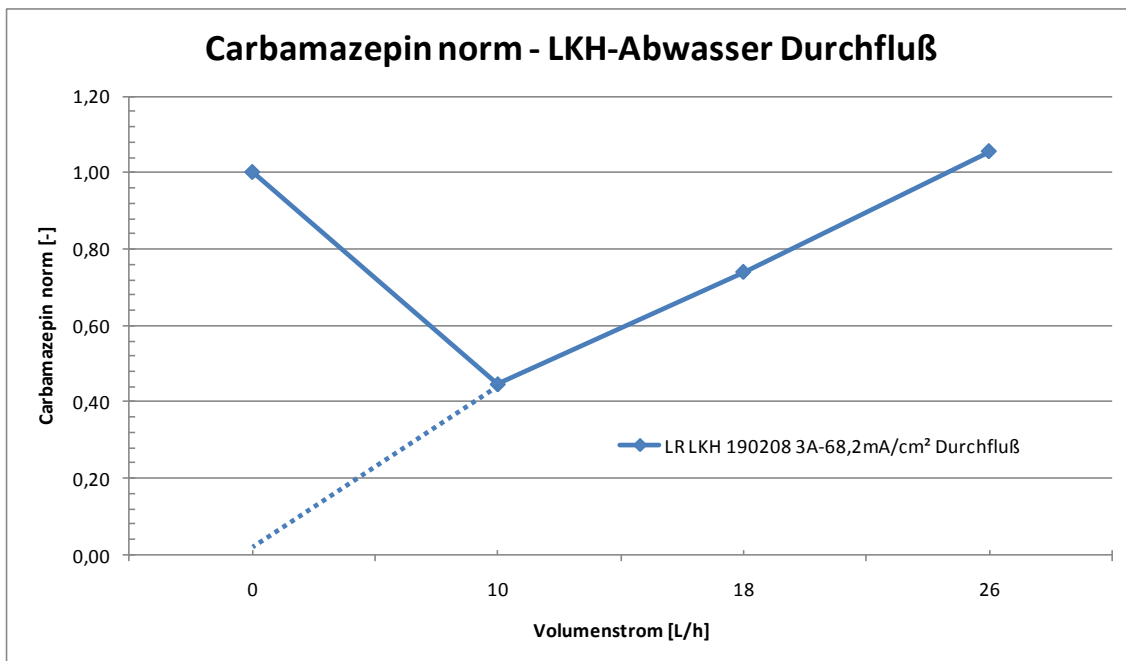


Abbildung 8-9: Behandlungsversuche im kontinuierlichen Betrieb mit Krankenhausabwasser mit unterschiedlichen Durchflußraten

Hierbei zeigt sich, daß mit einer Erhöhung der Durchflußrate der Behandlungseffekt vermindert wird. Die Ergebnisse wurden wiederum auf die Ausgangskonzentration (17,5 ng/L) bezogen. Der unbehandelten Vorlage wurde eine Durchflußrate von 0 L/h zugeordnet. Zum besseren Verständnis der Graphik wurde der theoretische Abbaueffekt für die Durchflußraten im Bereich 0 bis 10 L/h punktiert eingezeichnet.

In der Abbildung 8-10 sind die erzielbaren Eliminationsraten für Krankenhausabwasser in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer für den Parameter Coffein dargestellt. Die Konzentrationen wurden wiederum auf die Ausgangskonzentration der unbehandelten Vorlage (283 µg/L) bezogen. Als Vorlage dienten für den Versuch 38 L an Probe, für die Förderung durch den Laborreaktor mit einer Durchflußrate von rund 18 L/h kam auch hier eine Schlauchpumpe der Marke Gardner & Denver zum Einsatz, die angelegte Stromdichte von 68,2 mA/cm<sup>2</sup> wurde über die gesamte Behandlungsdauer konstant gehalten.

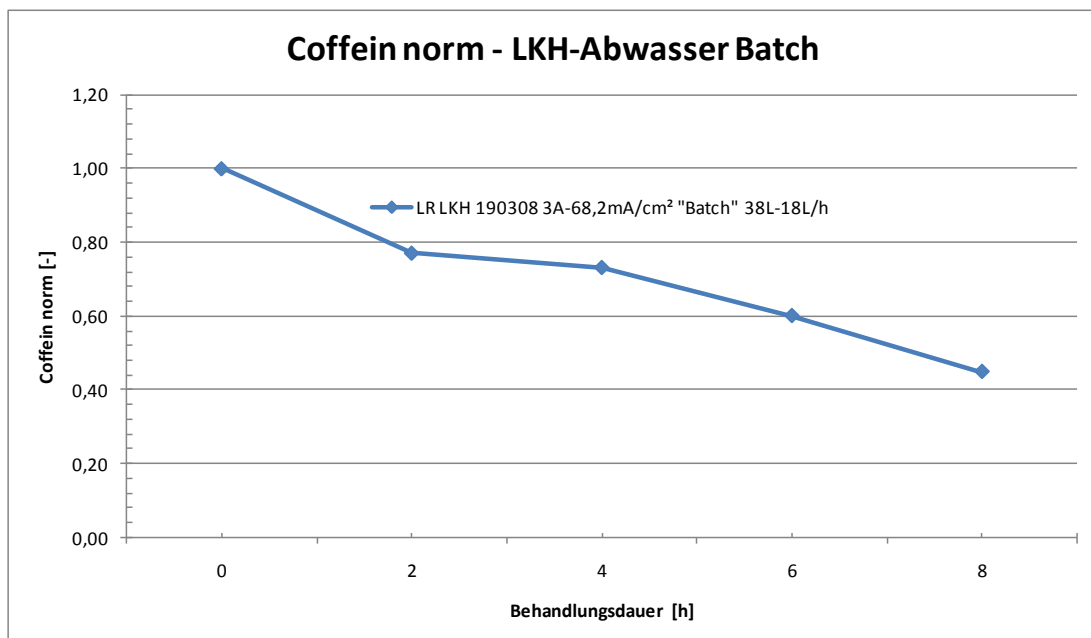


Abbildung 8-10: Behandlungsversuche im Batchbetrieb mit Krankenhausabwasser mit unterschiedlicher Behandlungsdauer

Wie sich im Diagramm zeigt, kann durch einen Batchbetrieb der Behandlungserfolg bei sehr hohen Konzentrationen (hierbei etwa 283 µg/L) deutlich gesteigert werden. Durch die Kreislaufführung kommt es zur mehrfachen Umwälzung der gesamten Vorlage. Bei dem gegenständlichen Vorlagevolumen von 38 L und einer Durchflußrate von 18 L/h ergibt sich in etwa eine Dauer von zwei Stunden pro Umwälzung. Im Diagramm entsprechen dann die Meßpunkte einer Umwälzung von 0, 1, 2, 3 und 4. D.h. jeder Meßpunkt entspricht theoretisch einer Umwälzung.



### 8.2.2 Ozonierung

Die Versuche mit der Ozonierungsstufe gliederten sich in mehrere Teilbereiche. Auch hier erfolgte zunächst der Nachweis der potentiellen Eignung der Technologie, über Abbauversuche mit EDTA, weiters wurden unterschiedliche Methoden zur Ozonerzeugung (elektrolytische Erzeugung, stille elektrische Entladung) herangezogen und die Betriebsdaten über diverse Messungen (z.B. Erfassung von Druckkurven zum Testen der Reproduzierbarkeit von Betriebseinstellungen der Fördergasrate) überprüft. Einen Hauptteil der Versuche bildeten letztlich auch Bestrebungen, die Einbringung des Oxidationsmittels ins Abwasser zu verbessern. Für die ausführlicheren Auswertungen der Behandlungsversuche in der ersten Projektphase mittels Ozonierung (elektrolytische Ozonerzeugung) sei an dieser Stelle auf den Zwischenbericht verwiesen.

In der Abbildung 8-11 sind die gemittelten Konzentrationsverläufe für Ozon bei variierten Roh-Gasförderströmen bei der Ozonerzeugung mittels Corona-Entladung eingezeichnet. Die Messungen der Konzentrationen in Gew-% wurden dabei über ein UV-Photometer MLU454 nach einer Nullpunktskalierung und einem Spülbetrieb von 10 Minuten durchgeführt. Für die Messungen im „Kaltstart“ wurde der Generator ohne vorhergehenden Betrieb (mind. 6 Std. Ruhezustand) eingeschaltet und die Messungen in den angegebenen Zeitintervallen durchgeführt. Nach jedem Versuch erfolgte wiederum eine 10 minütige Spülung des Meßgerätes mit O<sub>2</sub> bei entsprechender Stufe des nachfolgenden Versuches. Dem Meßgerät wurde im Ablauf immer ein Ozonvernichter (Schüttung aus Aktivkohle) nachgeschaltet. Bei der graphischen Auswertung der Versuche ergab sich stets der gleiche Verlauf (starker Anstieg bis zu einem Maximum, dann abfallend und auslaufend bis zu einem konstanten Wert).

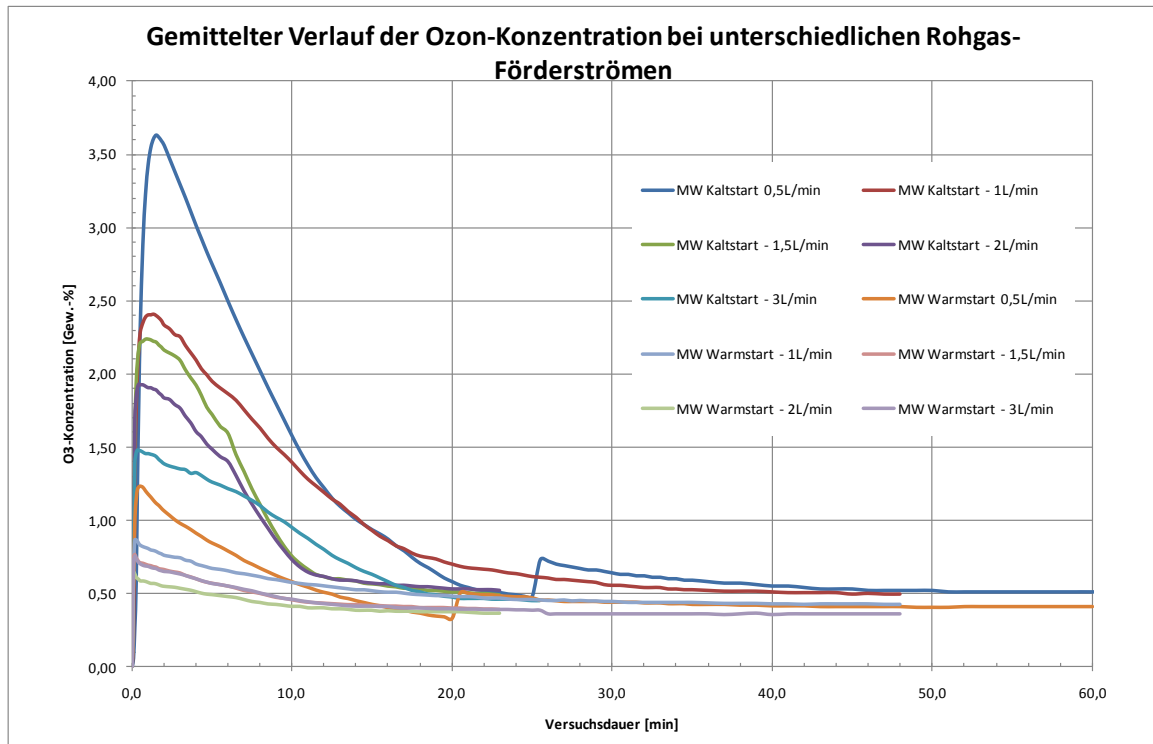


Abbildung 8-11: Erzielbare Ozonkonzentration bei unterschiedlichen Einstellungen des Fördergasstromes an Sauerstoff

Wie sich im Diagramm zeigt, können zwei Abhängigkeiten erkannt werden. Zum einen wurden bei der Erhöhung der Förderströme des Rohgases geringere Konzentrationen erzielt als bei höheren Förderraten. Zum anderen gibt es deutliche Unterschiede zwischen dem Betrieb mit einem gekühlten Gerät (Kaltstart) und einem Gerät mit erreichter Betriebstemperatur, so wurden bei den Warmstarts nie die Maximalkonzentrationen der Kaltstarts erreicht. Bei längerer Betriebsdauer (insgesamt rund 120 Minuten mit Aufzeichnung der Ozonkonzentration) wurde eine deutliche Wärmeentwicklung am Gehäuse des Ozongenerators festgestellt. Diese Wärmeentwicklung hatte allerdings keine Auswirkungen mehr auf die gemessenen Konzentrationen (Einstellung eines Gleichgewichtszustandes). Die Installation einer Kühlvorrichtung dürfte jedenfalls zu einem Einpendeln der Konzentrationen auf einem höheren Niveau führen. Hierdurch ließe sich vermutlich eine Optimierung des Generators – und in weiterer Folge der Behandlung – mit vergleichsweise geringem apparativen Aufwand erzielen.

In mehreren Versuchen wurde der Effekt der unterschiedlichen Rohgas-Einstellungen auf den Abbau von EDTA-dotiertem synthetischen Abwasser (60 bis 70 mg/L) untersucht. Hierzu wurde eine Vorlage von 12 L im Batch-Betrieb mit dem im Generator produzierten Ozon in Kontakt gebracht. Für die Kontaktierung wurde eine Wasserstrahlpumpe genutzt. Die Abbaukurven in Abhängigkeit vom Durchfluß des Rohgases (Sauerstoff) sind in der eingetra-

gen. Die Versuche wurden bei 300 rpm mit einer Schlauchpumpe durchgeführt, dies entspricht einem Wasserdurchsatz von rund 64 L/h.

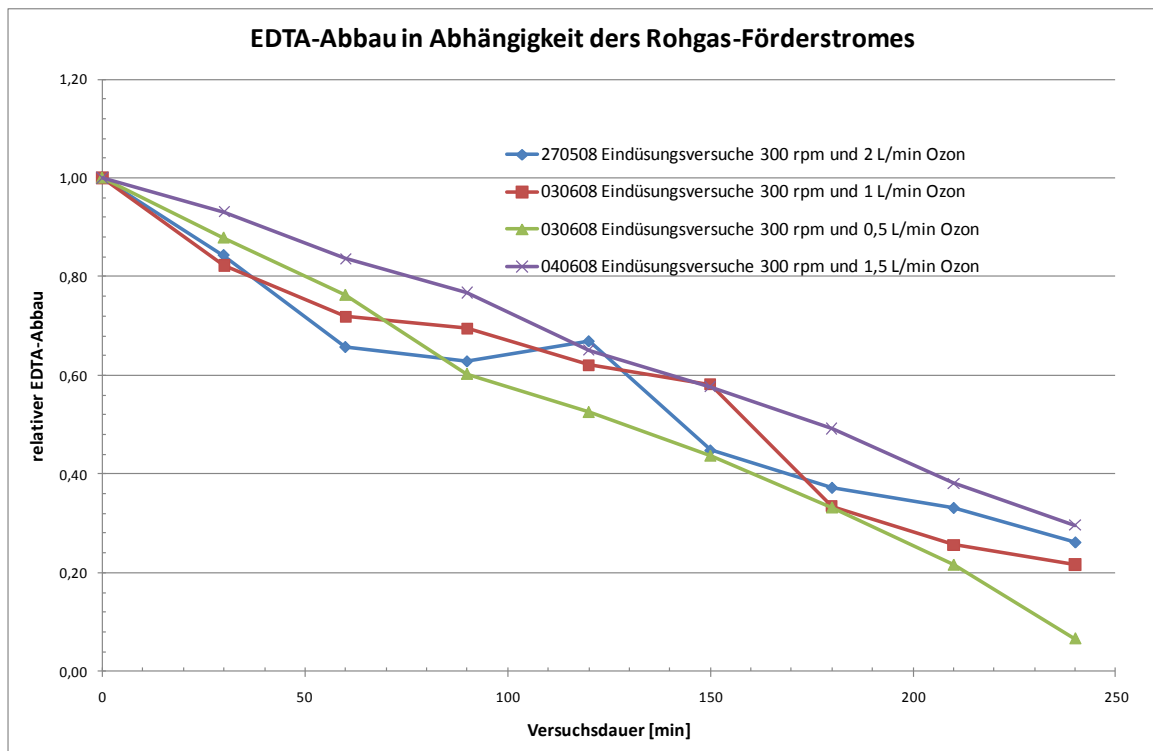


Abbildung 8-12: Relativer EDTA-Abbau bei unterschiedlichen Einstellungen des Fördergasstromes an Sauerstoff

Hierbei zeigt sich deutlich, daß eine verminderte Durchflußrate der Rohgaseinstellungen zu verbesserten Resultaten führt. Die Abbaukurven verlaufen deutlich steiler mit abnehmendem Volumenstrom des Sauerstoff-Rohgases für den Ozongenerator. Um die Vergleichbarkeit der einzelnen Versuche zu gewährleisten, wurden die EDTA-Konzentrationen auf die jeweilige Ausgangskonzentration bezogen.

In weiteren Versuchen im Labormaßstab wurde der Effekt einer Volumenstromerhöhung auf den Unterdruck beim Gaseinlaß des Venturi-Injektors untersucht. Hierbei kommt es zu einem Anstieg des Unterdruckes bei höheren Volumenströmen, wodurch eine zusätzliche Ansaugwirkung des Gases erzielt wird (vgl. Abbildung 8-13).

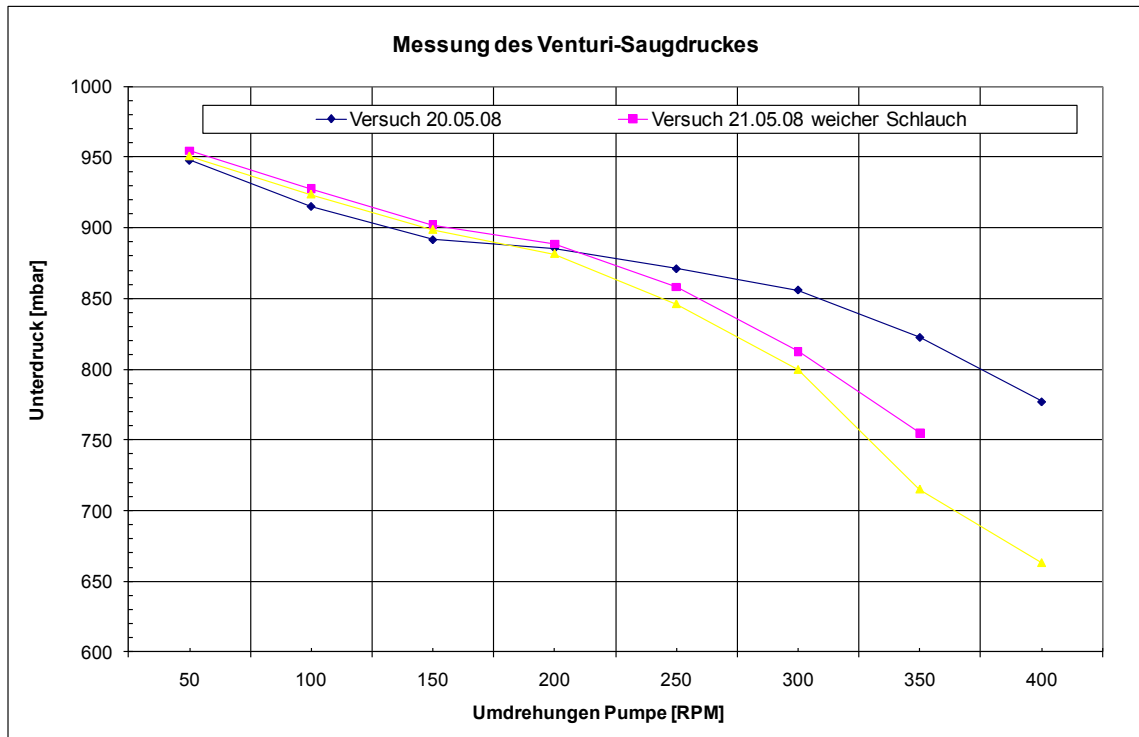


Abbildung 8-13: Unterdruck am Ozoneinlaß des Venturi in Abhängigkeit von der Durchflußrate der Laborpumpe

Aufbauend auf dieser Durchflußabhängigkeit des Venturi-Injektors erfolgten im Labor auch Versuchsreihen, in denen die Abhängigkeit des Behandlungserfolges von der Durchflußrate durch den Venturi (im Laborbereich die Wasserstrahlpumpe) untersucht wurde. Die Verläufe wurden mit einem konstanten Rohgasförderstrom von L/min durchgeführt. Als Versuchsmedium wurde zunächst EDTA-dotiertes synthetisches Abwasser herangezogen (12 L mit rund 70 mg/L EDTA versetzt). Bei zwei der in dargestellten Abbaukurven wurde für die Behandlung dem Injektor noch ein provisorischer Verteilerboden nachgeschaltet (vgl. Abbildung 8-5). Dieser bestand aus einem Kunststoffbehälter, der mit PET-Kugeln aus der ersten Projektphase befüllt wurde. Seitlich erfolgte die Zufuhr des Ablaufes aus dem Injektor, auf der Oberseite des Behälters wurde eine Vielzahl an kleinen Löchern (Durchmesser ca. 2 mm) gebohrt. Durch diesen Verteilerboden sollte das Rest-Ozon in feinen Perlen vom Boden des Vorlagentanks aufsteigen und so einen zusätzlichen Behandlungseffekt erzielen.

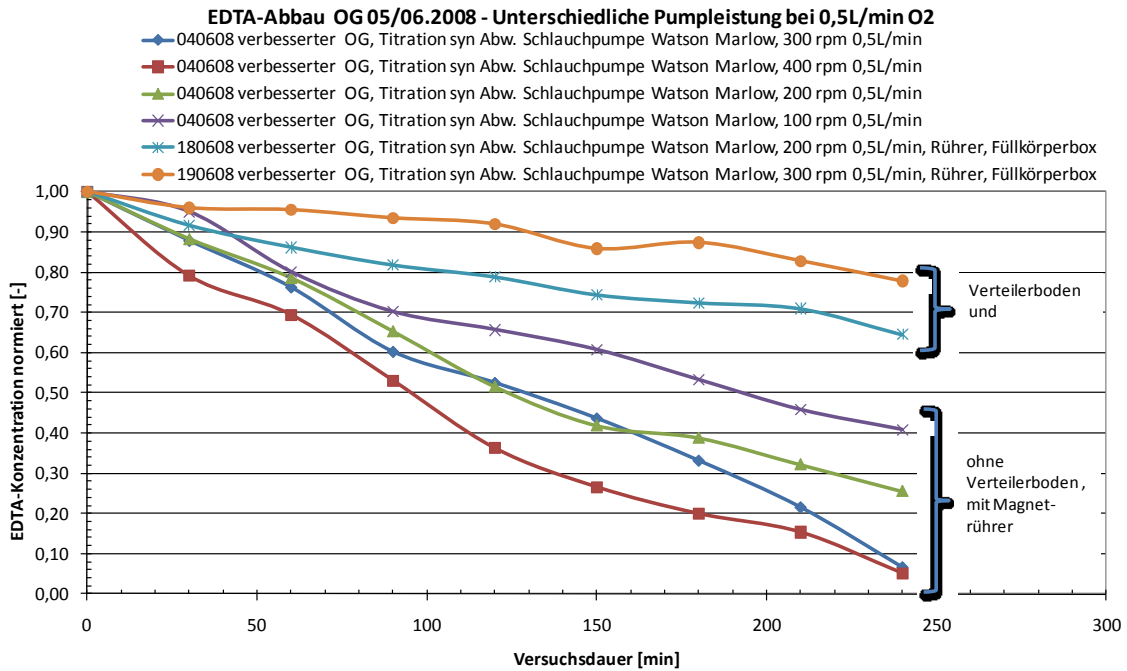


Abbildung 8-14: Abbaukurven für EDTA bei unterschiedlichen Durchflußraten

Wie sich in der Abbildung 8-5 zeigt, konnte bei Durchflußraten von rund 90 L/h durch die Behandlung eine EDTA-Konzentration von unter 10 % des Ausgangswertes erreicht werden. Bei einer Durchflußrate von etwa 22 L/h wurde zum Vergleich nur etwa 50 % der Ausgangskonzentration an EDTA erreicht. Die besseren Resultate bei höheren Volumenströmen sind einerseits auf die verbesserte Durchmischung des Oxidationsmittels im Medium und andererseits natürlich auch auf die höheren Umwälzungsraten bei einer konstanten Vorgabe von 12 L zu behandelnder Probe zurückzuführen.

$$n = \frac{V \cdot t}{Q} \quad n = \frac{V \cdot t}{Q} \tag{8.1}$$

- n Anzahl der Umwälzungen
- V Vorlagevolumen
- t Behandlungsdauer

Ein Vergleich der Abbaukurven zeigt weiters, daß der Einsatz des Verteilerbodens einen nachteiligen Effekt hatte und weit hinter den erzielbaren Abbauraten der vergleichbaren Versuche (200 rpm, 300 rpm) ohne Verteilerboden zurückgeblieben ist. Dies dürfte auf den zusätzlichen Widerstand der Schüttung und des Verteilerbodens zurückzuführen sein, wodurch ein zu großer Druckverlust in das System eingetragen wird. Aus diesem Grund wurden die Schlauchverbindungen im Inneren des Ozongenerators (Zu- und Abläufe zur Beschickung

der Kathodenröhre mit Sauerstoff, bzw. zum Abtransport des Ozon-Sauerstoff-Gemisches aus der Röhre) neu justiert und der Effekt auf den Druckaufbau im System gemessen.

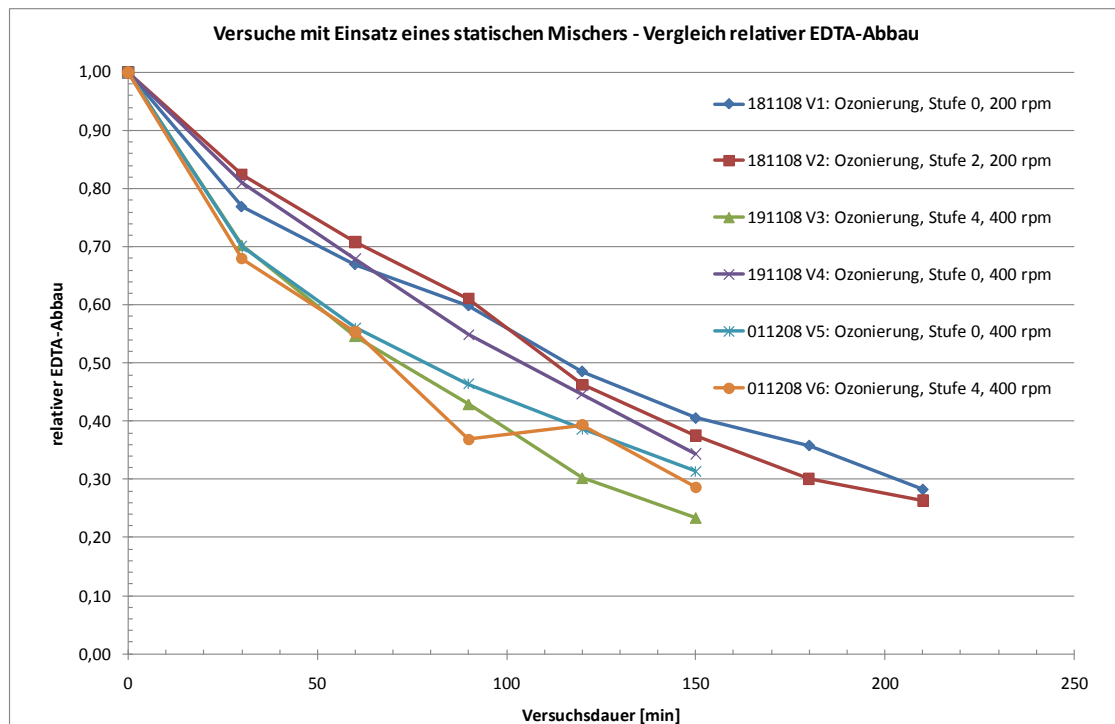


Abbildung 8-15: Abbaukurven für EDTA bei unterschiedlichen Durchflußraten und unter Einsatz eines statischen Mixers

Für eine Behandlung durch die Ozonierung wurden mit dem Ozongenerator der Oxy 3 ebenfalls Versuche durchgeführt. Wie schon bei der Anodischen Oxidation wurden auch hier die Betriebsparameter Durchflußrate (kontinuierlicher Betrieb) und ein Batchbetrieb untersucht.

In der nachfolgenden Abbildung 8-16 und Abbildung 8-17 sind die Behandlungsergebnisse für Sulfamethoxazol bei der Ozonierung dargestellt. Für die Behandlung wurde dabei neben einem realen Kläranlagenablauf auch dotierte Lösungen (Kläranlagenablauf, synthetisches Abwasser) herangezogen. Die erste der folgenden zwei Abbildungen zeigt die erzielbaren Resultate bei einer Variierung der Durchflußrate in einem kontinuierlichen Betrieb. Die Ergebnisse wurden wiederum auf die Ausgangskonzentration der unbehandelten Vorlage von 220 ng/L bezogen. Für die Behandlung wurde dabei jene Einstellung des Rohgasförderstromes (0,5 L/min) herangezogen, die bei den vorangegangenen Versuchen mit EDTA die beste Wirkung erzielt hatte. Wie der Abbildung 8-16 zu entnehmen ist, kommt es bei einer sukzessiven Erhöhung der Drehzahl zu einer gesteigerten Elimination des Wirkstoffes im behandelten Kläranlagenablauf. Diese Abhängigkeit konnte auch schon bei den vorangegangenen Versuchen mit EDTA beobachtet werden und erklärt sich durch

Verwirbelungen und der daraus resultierenden besseren Kontaktierung des Oxidationsmittels mit dem Medium.

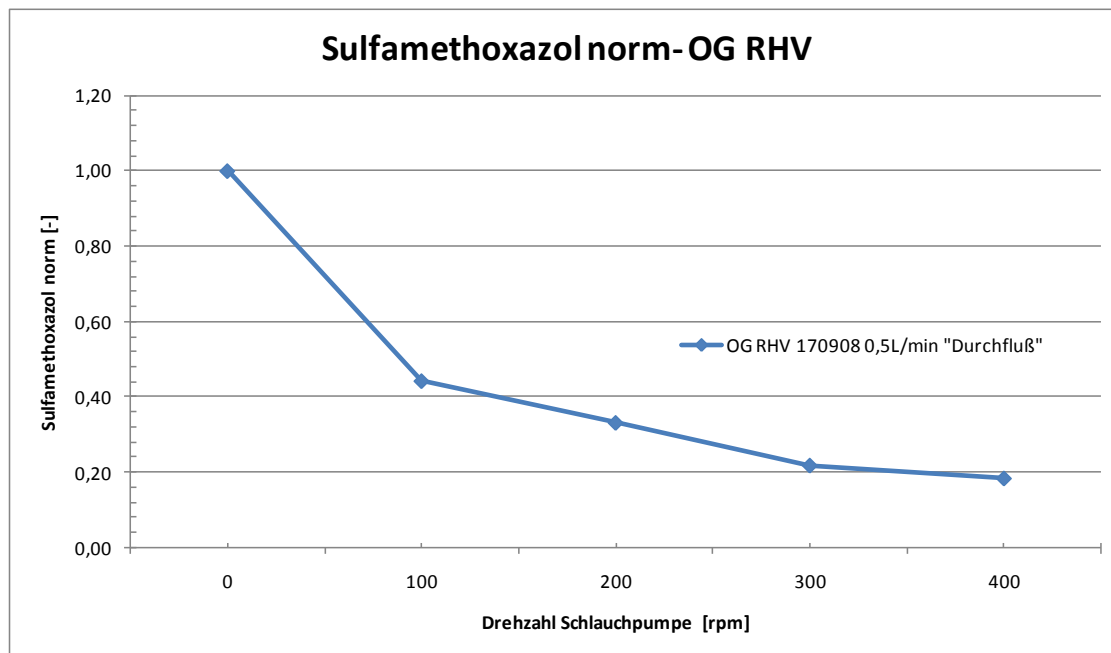


Abbildung 8-16: Abbaukurven für Sulfamethoxazol bei unterschiedlichen Durchflußraten

In der Abbildung 8-17 sind die Eliminationskurven für Sulfamethoxazol bei der Ozonierung in einem Batchbetrieb dargestellt. Um etwaige Matrixeffekte (steigender Ozonbedarf bei höherem Organikanteil) zu überprüfen, wurde neben realem Kläranlagenablauf auch synthetisches Abwasser für die Untersuchungen herangezogen. Beide Medien wurden mit den Arzneimittelsubstanzen dotiert (vgl. Stammlösung an Medikamenten für die Vorversuche in der ersten Projektphase). Für den Kläranlagenablauf wurde hierdurch eine Ausgangskonzentration von  $10 \mu\text{g/L}$  vorgelegt, beim synthetischen Abwasser betrug die Vorlagenkonzentration an Sulfamethoxazol  $13 \mu\text{g/L}$ . Für beide Kurven erfolgte wiederum die Normierung auf die jeweilige Ausgangskonzentration, um die Vergleichbarkeit der Behandlungsergebnisse zu gewährleisten.

Wie schon in den Versuchen mit dem EDTA zeigt sich auch hier deutlich die Auswirkung der Behandlungsdauer auf die Konzentrationsabnahme. Bei einer eingestellten Pumpendrehzahl von  $400 \text{ min}^{-1}$  und einem Vorlagevolumen von  $12 \text{ L}$  würde sich für eine vollständige Umwälzung des gesamten Vorlagevolumens durch den Venturi-Injektor eine Zeitspanne von 8 Minuten ergeben. Rechnet man nun die Umwälzungsanzahl für die Probenahmepunkte, so würden sich  $3,75 / 7,5 / 24$  Umwälzungen ergeben.

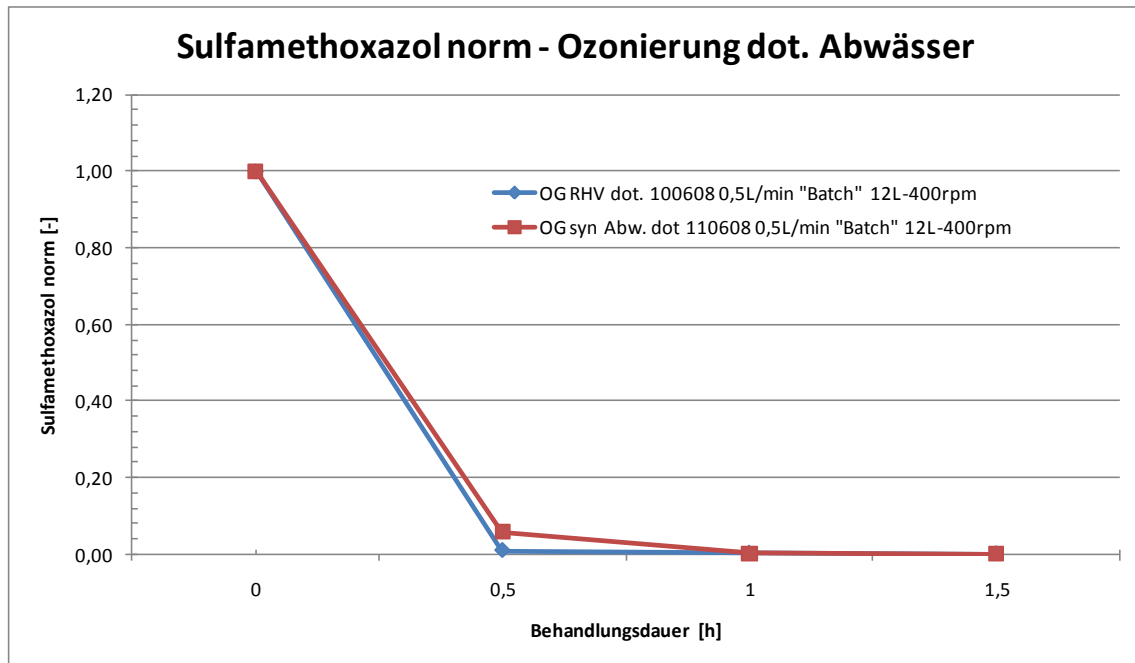


Abbildung 8-17: Abbaukurven für Sulfamethoxazol in realem und synthetischen Abwasser und Batchbehandlung

Bei einem Vergleich der beiden Kurven zeigt sich, daß nach eine Behandlungsdauer von 30 Minuten das synthetische Abwasser ein leicht schlechteres Behandlungsergebnis zeigt, da beide Kurven nach der Normierung auf die jeweilige Ausgangskonzentration und im weiteren Behandlungsverlauf nahezu deckungsgleich sind, konnte keine Abhängigkeit des Behandlungserfolges von der Matrix auf Basis dieser zwei Vorlagen erhalten werden. Diese Trends decken sich auch mit anderen Substanzen, ein Ausnahme bildet hierbei allerdings der Wirkstoff Diazepam, hier wurden für das synthetische Abwasser eine schlechtere Eliminationskurve erzielt (vgl. Abbildung 8-19).



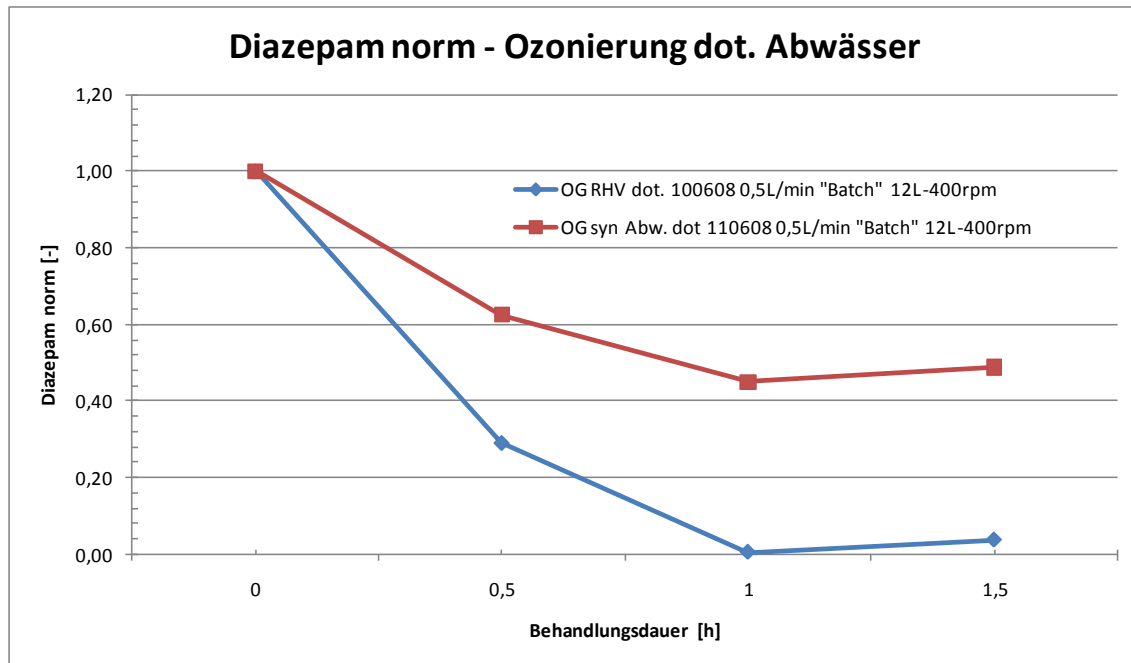


Abbildung 8-18: Abbaukurven für Diazepam in realem und synthetischen Abwasser und Batchbehandlung

### 8.2.3 Kombinierte Versuche

Eine Untersuchung des erzielbaren Behandlungserfolges durch eine Kombination beider eingesetzter Technologien wurde mit beiden Ozonerzeugungssystemen (also Ozonerzeugung auf elektrolytischem Wege und mittels Corona-Entladung) durchgeführt. Da die Versuche mit der elektrolytischen Ozon-Erzeugung in der ersten Projektphase Ergebnisse einer sehr frühen und unausgereiften Entwicklungsphase widerspiegeln, sei an dieser Stelle auf den Zwischenbericht zum Projekt verweisen, wo ausführlich auf dieses Stadium eingegangen wird.

In der Abbildung 8-19 sind die Ergebnisse für die Behandlung von Krankenhausabwasser am Beispiel des Antibiotikums Trimethoprim dargestellt. Die Konzentrationen wurden dabei auf die Ausgangskonzentration von 12 µg/L bezogen. Der Versuch selber wurde mit einer Durchflußrate von 26 L/h und einer angelegten Stromdichte am Laborreaktor (LR) von 34,1 mA/cm<sup>2</sup> durchgeführt. Für die Kontaktierung des Ozons mit dem Abwasser wurde eine Wasserstrahlpumpe eingesetzt.

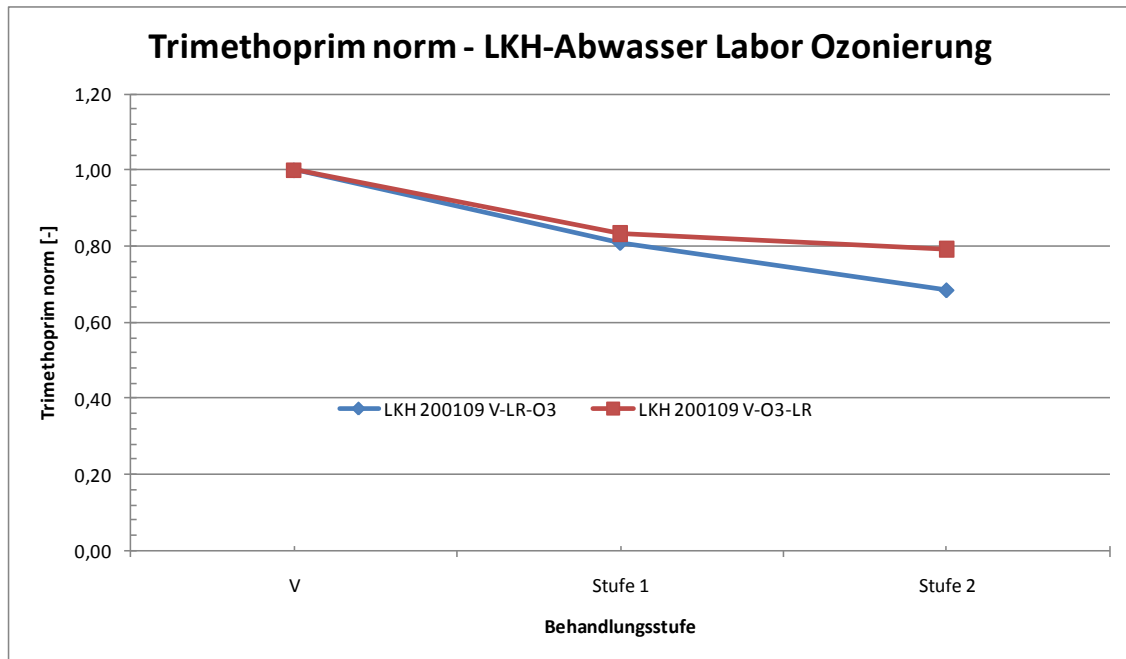


Abbildung 8-19: Abbaukurven für Trimethoprim bei einer Kombination beider Verfahren

Für die Behandlung wurden zwei Versuchsaufbauten miteinander verglichen, bei denen die Reihenfolge der Behandlungsstufen vertauscht wurde. Die Kurve V-LR-O3 gibt daher den Behandlungseffekt bei der Konfiguration Vorlage – Laborreaktor - Ozonierung wieder, während bei der Kurve V-O3-LR die Ozonierung die erste Stufe bildete und die Anodische Oxidation über den Laborreaktor nachgeschaltet wurde.

Bei den beiden Versuchen zeigt sich, daß die Kombination Laborreaktor – Ozonierung die besseren Resultate liefert. Dieser Effekt konnte auch bei den Kombinationsversuchen auf der Technikumsanlage beobachtet werden und könnte möglicherweise durch den Eintrag von Gas in den Laborreaktor und der daraus resultierenden Verringerung der aktiven Elektrodenfläche verursacht sein. Wie auch bei den Kombinationsversuchen auf der Technikumsanlage wurden für diese Versuchsreihen bewußt „niedrige“ Einstellungen der relevanten Betriebsparameter Stromdichte und Durchfluß beim Venturi-Injektor gewählt, um mögliche Behandlungseffekte besser den jeweiligen Aggregaten zuordnen zu können.

### 8.3 Technikumsanlage

Auf der Technikumsanlage wurden seit dem Aufbau im Dezember 2007 mehrere unterschiedliche Versuchsreihen durchgeführt. Während zunächst nur Reaktoren für die Anodische Oxidation des Kläranlagenablaufes installiert waren, wurde die Anlage in späteren Ver-

suchen um einen Ozongenerator und einen Venturi-Injektor sowie einen statischen Mischer erweitert.

### 8.3.1 Anodische Oxidation

Im Rahmen der Maßstabsvergrößerungen auf der Technikumsanlage kam es – wie schon für die Laboranlage dargelegt – zu Versuchen mit den Parametern Stromdichte und Durchflußrate. Durch die Konzipierung einer modularen Anlage mit Reaktoren unterschiedlicher Baugröße konnte zudem der Faktor der Elektrodenfläche bei den Versuchsreihen berücksichtigt werden.

In der Abbildung 8-20 sind die erzielten Eliminationsraten für den Parameter Carbamazepin für einige Versuchsreihen dargestellt. Bei diesen Versuchen wurde der Durchfluß auf 100 L/h eingestellt und die Reaktoren parallel betrieben. Wie sich in der Abbildung zeigt, ist die erzielbare Eliminationsrate auch auf der Technikumsanlage von der Stromdichte und der aktiven Elektrodenfläche abhängig. Zudem fällt auf, daß mit zunehmender Stromdichte die Abhängigkeiten der Behandlungsergebnisse von der Reaktorgröße zunehmend geringer ausfallen.

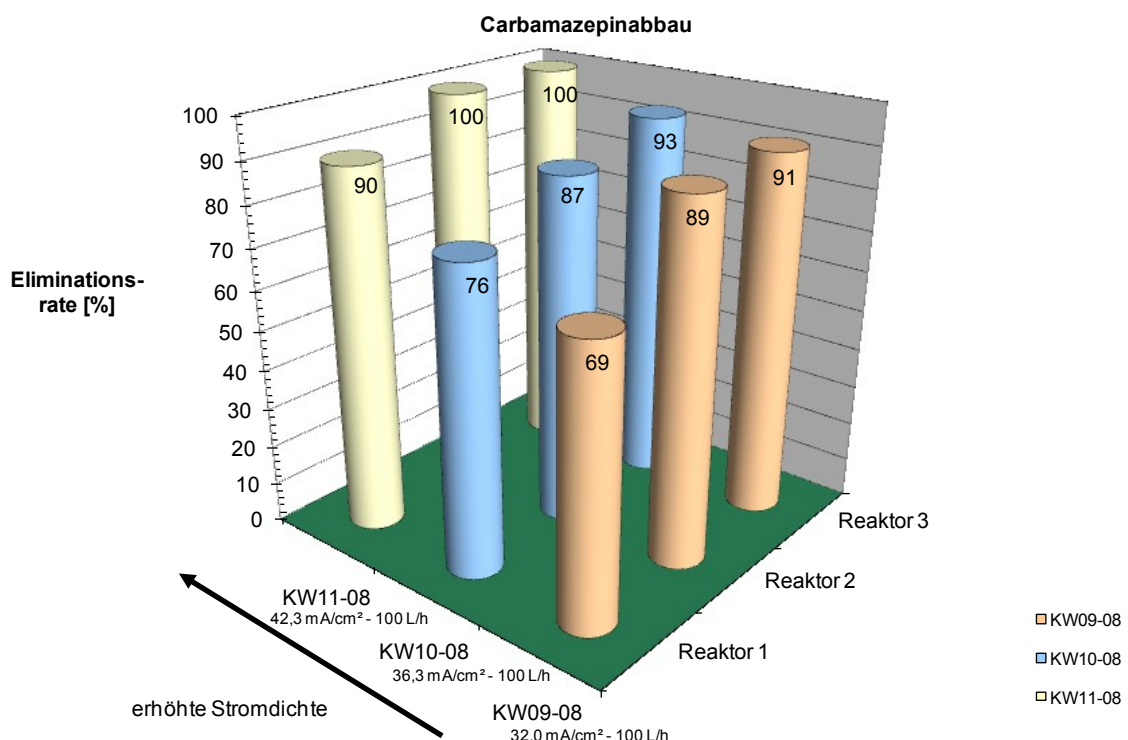


Abbildung 8-20: Eliminationsraten für Carbamazepin bei unterschiedlichen Stromdichten und Reaktorgrößen

Da die Stromdichte neben der aktiven Elektroden-Fläche für die Anodische Oxidation ein wichtiger Einflußfaktor auf die erzielbaren Behandlungserfolge ist, und über die Kosten für die Stromversorgung auch eine dominante Rolle bei der wirtschaftlichen Betrachtung des Verfahrensstufe liefert, wurde die Abhängigkeiten der Zellspannung (vgl. Kapitel über die Anode) von Stromdichte und Durchflußrate untersucht. Hierzu wurden die aufgezeichneten Betriebsdaten der drei Netzgeräte herangezogen aus unterschiedlichen Versuchsreihen zusammengefaßt und in Relation zu Durchflußrate und Stromdichte gesetzt (vgl. Abbildung 8-21 und Abbildung 8-22).

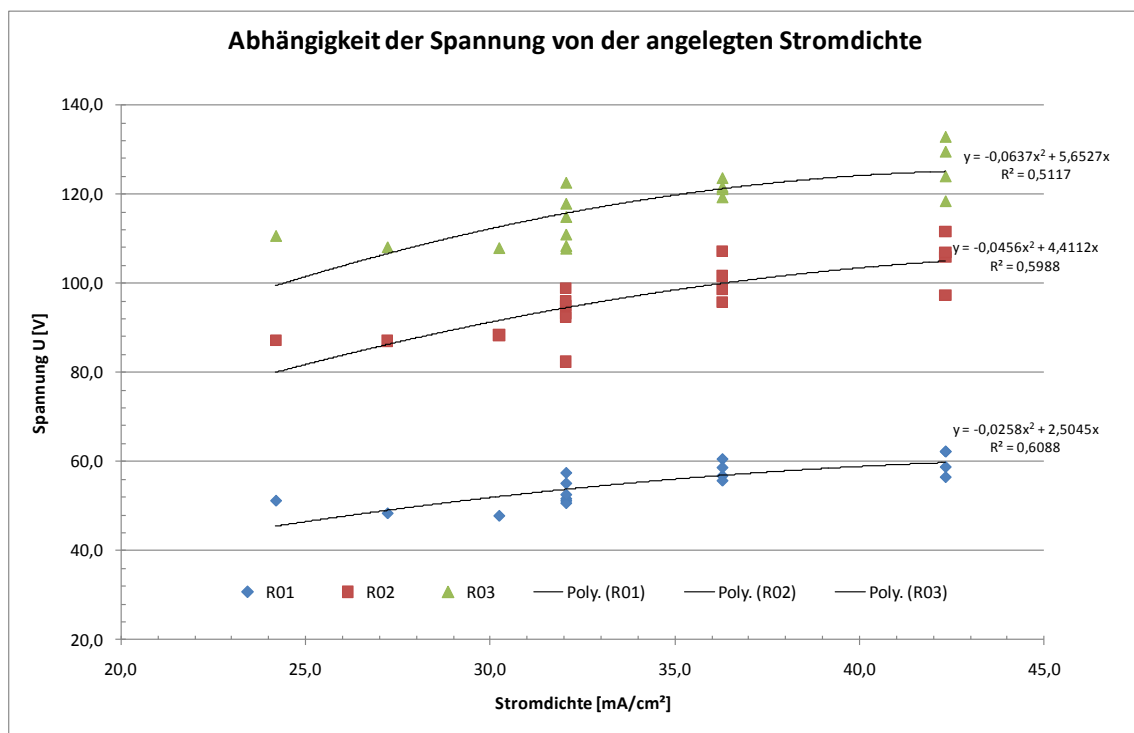


Abbildung 8-21: Abhängigkeit der Zellspannung der Reaktoren R01 bis R03 von unterschiedlichen Stromdichten

Wie in der Abbildung 8-21 ersichtlich ist, besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der angelegten Stromdichte und der resultierenden Zellspannung am Reaktor. Ein weiterer Einflußfaktor ist durch die unterschiedlichen Baugrößen (Anzahl der in den Reaktoren verbauten Plattenelektroden) gegeben. Ein wichtiger Faktor für die auftretenden Zellspannung ergibt sich durch das zweite Kirchhoff'sche Gesetz (Maschenregel). Die Zellspannung setzt sich aus den einzelnen an den einzelnen Teilwiderständen anfallenden Spannungen zusammen, wobei die Größe der Spannung zwischen zwei Plattenelektroden durch die Leitfähigkeit des Elektrolyten und der konstruktiven Spaltweite definiert wird. Für die durchgeführten Versuche lag die Leitfähigkeit des Kläranlagenablaufes immer im Bereich von 1,8 bis 2 mS/cm und kann daher als konstant angesehen werden.

Die parallelen Spannungsverläufe für die Reaktoren R01 bis R03 werden durch die unterschiedliche Plattenanzahl (3, 6, 9) hervorgerufen. Im Diagramm fällt zudem auf, daß die Verläufe der Reaktoren R02 und R03 deutlich oberhalb des Verlaufes von R01 liegen und auch deutlich näher beieinander liegen. Von der Plattenanzahl aus betrachtet, müßte der Verlauf von R02 eigentlich – da die Querschnittsfläche für alle drei Reaktoren mit 331 cm<sup>2</sup> vorgegeben wurde, in etwa dem Mittelwert von R01 und R03 entsprechen. Die Abweichung erklärt sich allerdings dadurch, daß der Reaktor R02 mit einer Spaltweite von 3 mm gebaut wurde, während für die anderen beiden Reaktoren eine Spaltweite zwischen den Plattenelektroden von 2 mm vorgesehen wurde. Dieser Unterschied schlägt sich auch in einer vergleichsweise höheren Kontaktzeit für den Reaktor R02 nieder (vgl. Füllvolumina der Reaktoren).

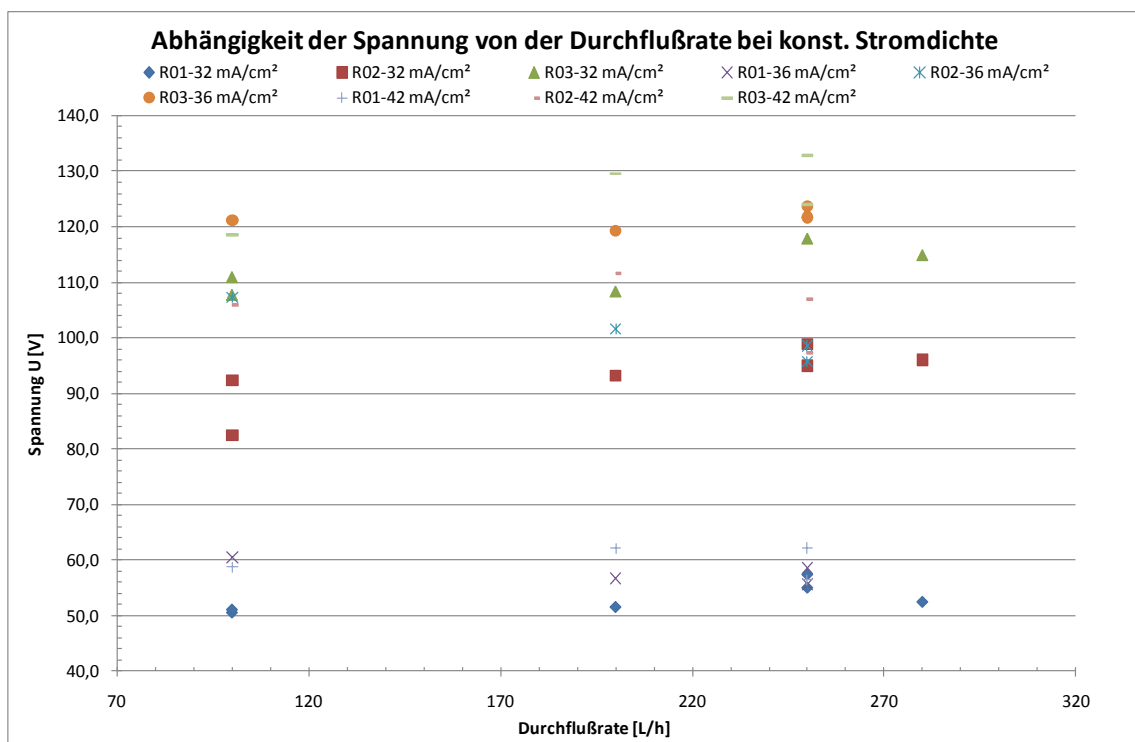


Abbildung 8-22: Abhängigkeit der Zellspannung der Reaktoren R01 bis R03 von der variierten Durchflußrate

In der Abbildung 8-22 sind die Zellspannungen der Reaktoren in Abhängigkeit von der angelegten Durchflußrate eingetragen. Im Gegensatz zur Stromdichte kann hier keine direkte Abhängigkeit abgeleitet werden. Dieser Aussage kommt deswegen eine entsprechende Bedeutung bei, da ja eine für die Zielsetzung geringer Anschaffungskosten hohe Durchflußrate pro cm<sup>2</sup> an aktiver Elektrodenfläche realisiert werden müssen. Ein Anstieg der Spannung würde bei konstanter Stromdichte zu einem Anstieg der benötigten Netzgeräteleistung führen. Neben einem erhöhten Energieaufwand während des Betriebes wären auch höhere Anschaffungskosten für die Stromversorgung der Reaktoren die Folge.

Ein Anstieg der Zellspannung dürfte erst bei hohen Volumenströmen zu erwarten sein. Durch Verwirbelungen und den Eintrag von Luft- und Gasbläschen durch z.B. über eine vorgeschaltete Ozonierung könnten sich die Zellspannungen allerdings erhöhen.

Im Rahmen von photometrischen Schnelltests erfolgte eine Überprüfung der Oxidationsmittelproduktion, hierfür wurde der Parameter „gebundenes Chlor“ herangezogen. Anhand der hieraus gewonnenen Daten konnte in der Abbildung 8-23 die Abhängigkeiten von der Stromdichte und der Reaktorfläche ermittelt werden. Zum Vergleich erfolgte zeitgleich eine Bestimmung des Gehaltes an gebundenem Chlor in der unbehandelten Vorlage.

Für die Untersuchungen wurde eine Parallelschaltung der Reaktoren R1K-SM, R2K und R3K herangezogen und beprobt. Über eine Ventilsteuerung wurde zudem eine Beprobung nach dem Katalysator von Reaktor R01K ermöglicht, wodurch Effekte des statischen Mischers auf den Chlorgehalt ermittelt werden konnten. Für die Versuche wurden Stromdichten von 24,2 bis 42,3 mA/cm<sup>2</sup> angelegt und die Auswirkung auf den Gehalt an gebundenem Chlor überprüft.

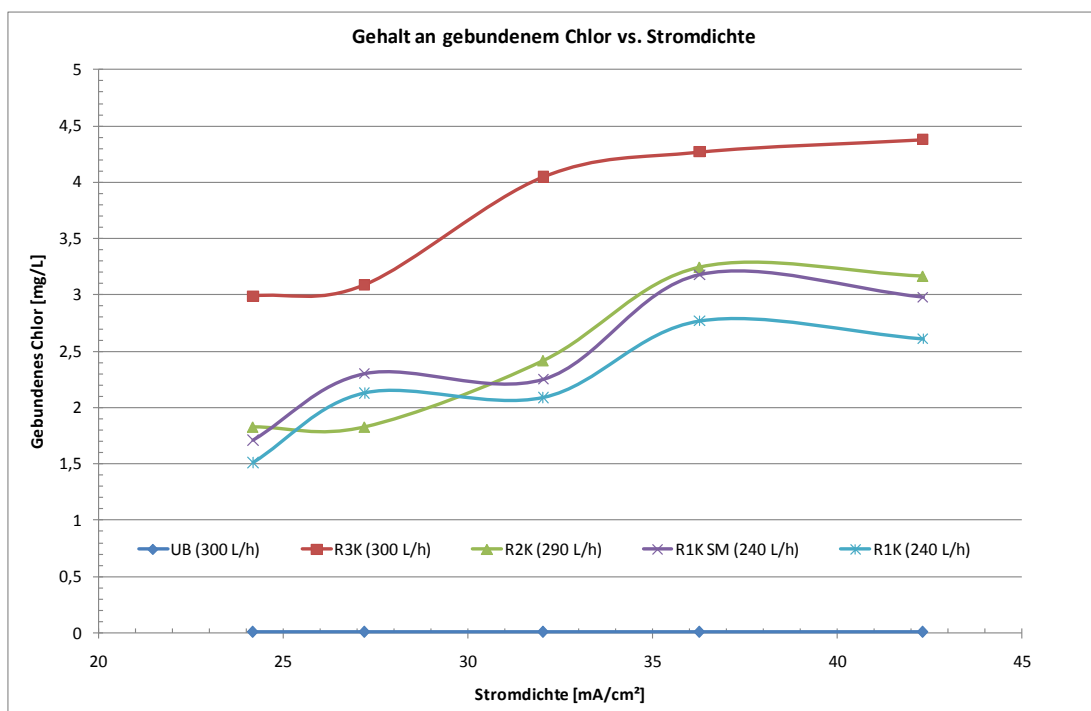


Abbildung 8-23: Gehalt an gebundenem Chlor in Abhängigkeit von Stromdichte und Reaktorfläche

In der Abbildung zeigt sich einerseits klar der Anstieg des Chlorgehaltes bei steigender Stromdichte. Weiters zeigt sich die Abhängigkeit von der Reaktorgröße, dies deckt sich mit den Ergebnissen und Resultaten aus den anderen Versuchsreihen auf der Technikumsanlage. Ein Vergleich der Kurve für den Reaktor R01 mit dem nachgeschalteten Katalysator und

der Kurve für den statischen Mischer zeigt ebenfalls eine Erhöhung der Chlorkonzentration an.

In den Versuchen mit der parallelen Schaltung der Versuchsreaktoren zeigt sich deutlich die Abhängigkeit der erzielbaren Eliminationsrate von der aktiven Elektrodenoberfläche (vgl. Abbildung 8-24). Hierbei wurden Versuchsreihen mit Durchflußraten von 100 L/h und Strang zusammengefaßt. An die Elektroden in den Reaktoren wurden dabei Stromdichten von 32 bis 42 mA/cm<sup>2</sup> angelegt.

Aus den einzelnen Eliminationskurven für die unterschiedlichen Stromdichten zeigen sich deutlich die erhöhten Eliminationsraten durch die parallelen Verläufe der einzelnen Kurven. Weiters kann auch hier eine Steigerung der Eliminationsrate über die Erhöhung der Reaktorgröße beobachtet werden. Für die Vergleiche erfolgte wiederum eine Normierung der Konzentrationen auf die unbehandelte Vorlage.

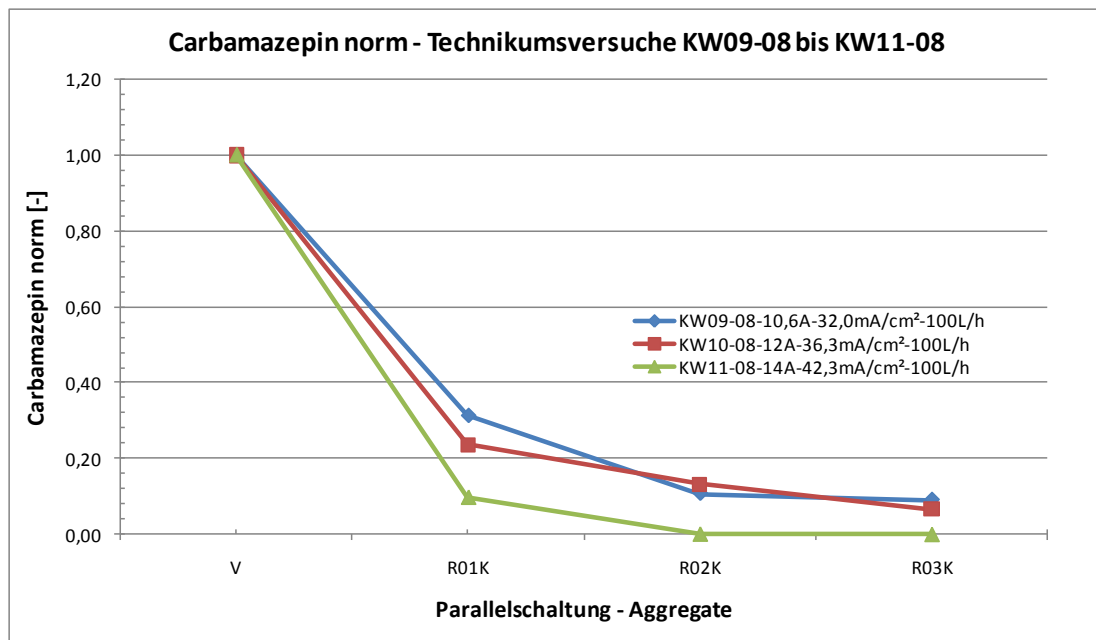


Abbildung 8-24: Parallelschaltung der Reaktoren der Technikumsanlage am Beispiel des Parameters Carbamazepin

Durch die Serienschaltung der zwei kleineren Reaktoren R01 und R02 können vergleichbare Behandlungsergebnisse wie für den Reaktor R03 alleine erzielt werden, dies ist in der Abbildung 8-25 am Beispiel des Parameters Sulfamethoxazol dargestellt.

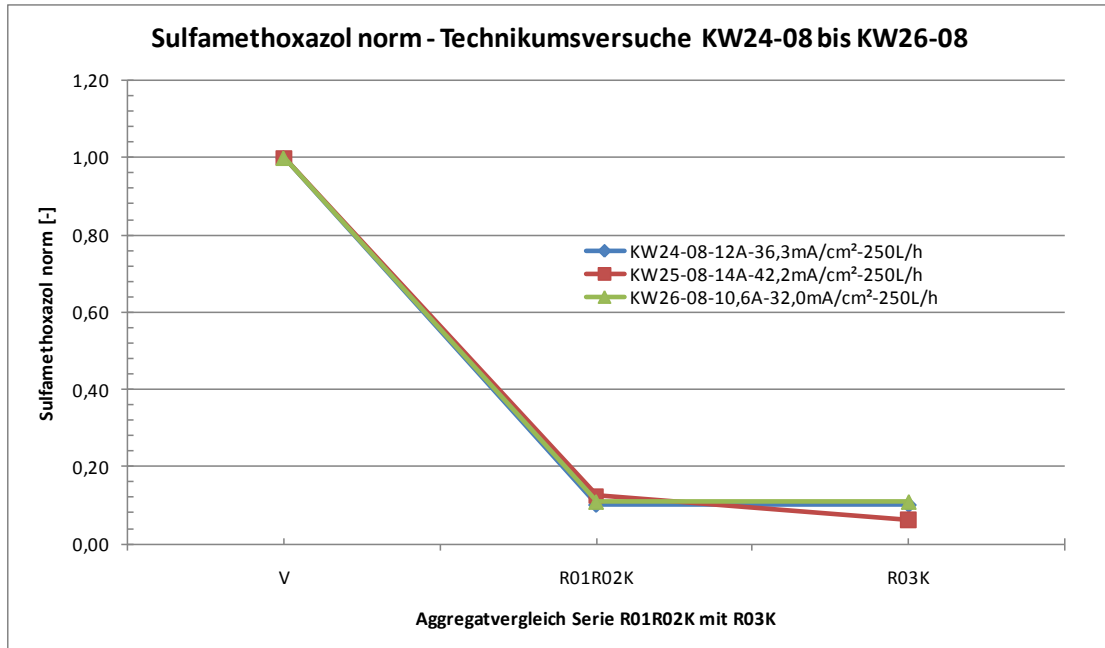


Abbildung 8-25: Vergleich der Schaltung R01-R02-K mit R03-K der Technikumsanlage am Beispiel des Parameters Sulfamethoxazol

Bei den beiden Konfigurationen zeigt sich fast ein kongruenter Verlauf für alle untersuchten Stromdichten bei den beiden Konfigurationen. Für den Parameter Carbamazepin konnte hier eine klare Abhängigkeit von der Stromdichte ermittelt werden, auch hier wurden aber auch letztlich für die beiden Konfigurationen bei der jeweiligen Stromdichte gleiche Behandlungsergebnisse erzielt.

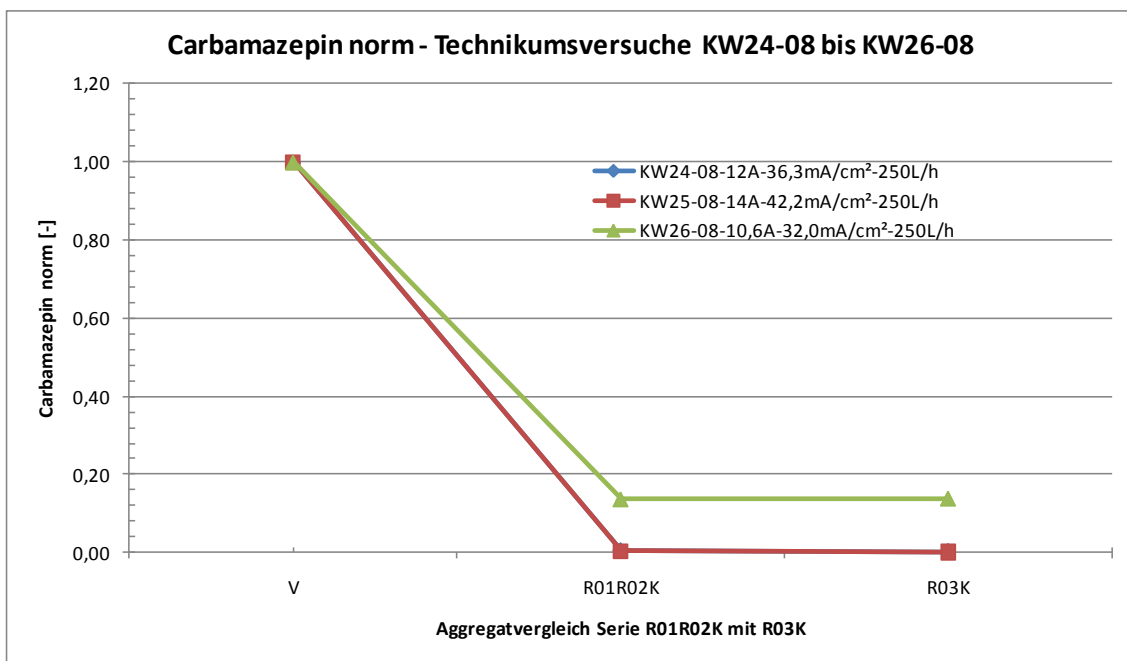




Abbildung 8-26: Vergleich der Schaltung R01-R02-K mit R03-K der Technikumsanlage am Beispiel des Parameters Carbamazepin

In weiteren Versuchen wurde auch auf der Technikumsanlage die Auswirkung des bereits auf der Laboranlage getesteten Katalysators überprüft. Hierzu wurde in einem Versuch mit einer Stromdichte von  $32 \text{ mA/cm}^2$  der Reaktor R01 betrieben. Zwischen den Reaktor und dem Katalysator wurde dann ein Y-Verteiler geschaltet und über die automatische Probenahmestation angesteuert. Um einen Behandlungseffekt nachweisen zu können, erfolgten die Versuche mit einer vergleichsweise geringen Stromdichte und einer Durchflußrate von  $290 \text{ L/h}$ . In der sind die erzielten Behandlungseffekte für den Parameter EDTA und in der für den Parameter Josamycin dargestellt.

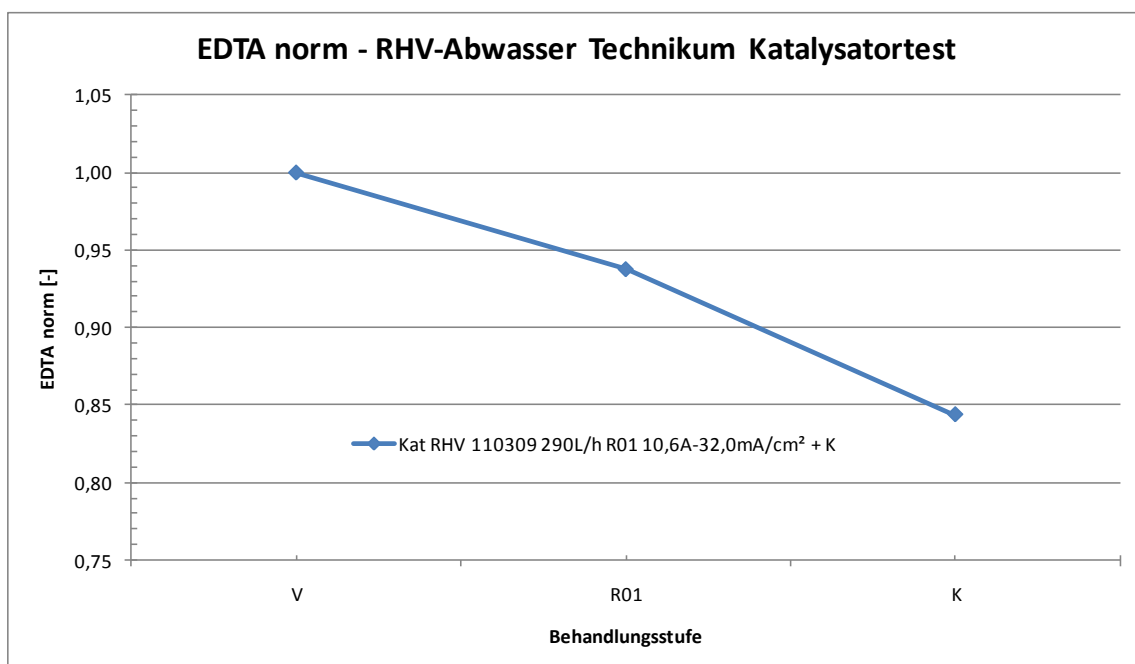


Abbildung 8-27: Untersuchung des Katalysatoreffektes auf der Technikumsanlage am Beispiel des Parameters EDTA (V...Vorlage, R01K...Reaktor 1 mit Kat., SM...Statischer Mischer)

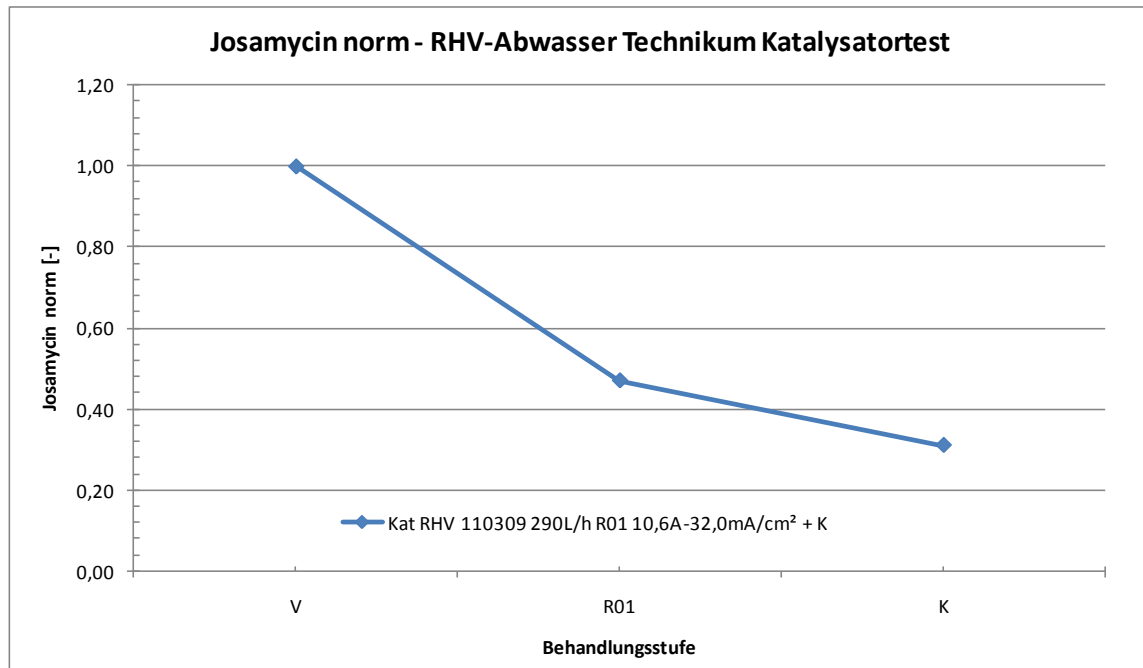


Abbildung 8-28: Untersuchung des Katalysatoreffektes auf der Technikumsanlage am Beispiel des Parameters Josamycin (V...Vorlage, R01K...Reaktor 1 mit Kat., SM...Statischer Mischer)

Wie die beiden Auswertungen zeigen, konnten durch den Einsatz der Katalysatoren bei der niedrigen Stromdichte eine deutliche Verbesserung des Eliminationsgrades der untersuchten Parameter erzielt werden.

In einem weiteren Versuch wurde dem Reaktor R01 der statische Mischer des Ozongenerators nachgeschaltet. Hierdurch sollte untersucht werden, ob durch den Einsatz des nachgeschalteten Mischers eine erneute Kontaktierung der im Durchflußreaktor erzeugten Oxidationsmittel mit dem zu behandelnden Medium erzielt werden kann daraus Effekte auf die Behandlung abgeleitet werden können.

Für die Versuche mit dieser Konfiguration wurde eine Durchflußrate von 260 L/h gewählt. Um Effekte des nachgeschalteten Mischers identifizieren zu können, wurden am Durchflußreaktor nur sehr geringe Stromdichten (24,2 bis 27,2 mA/cm<sup>2</sup>) angelegt (vgl. Abbildung 8-29) Zur besseren Vergleichbarkeit der Kurvenverläufe erfolgte wiederum eine Normierung der Ergebnisse auf die Ausgangskonzentration an Erythromycin im unbehandelten Kläranlagenablauf.

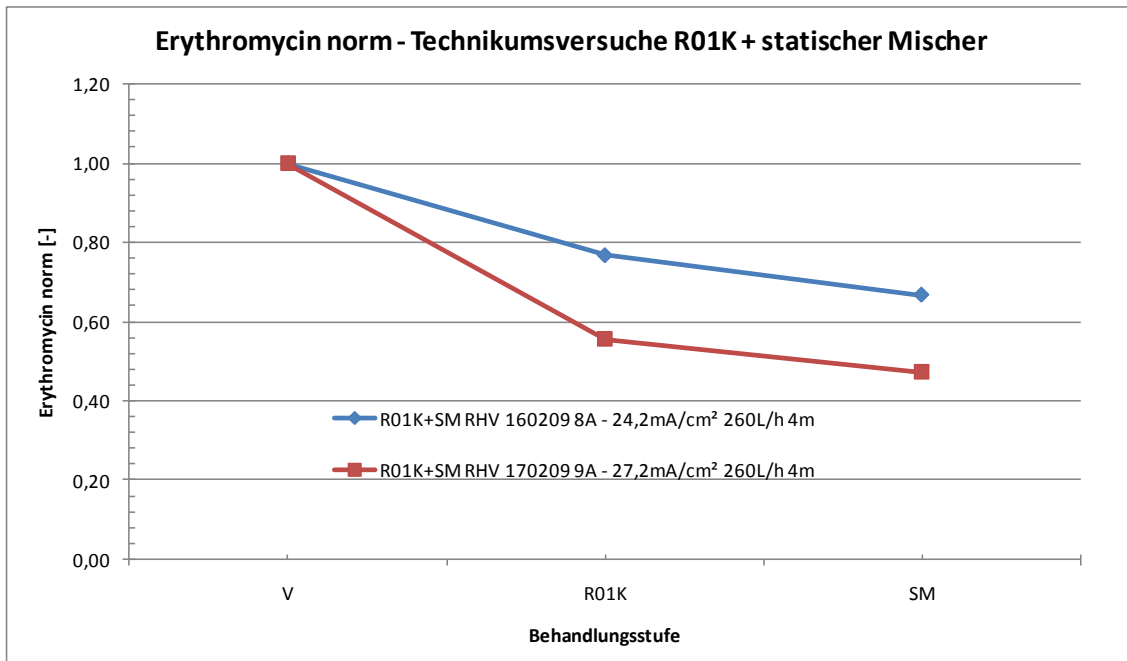


Abbildung 8-29: Untersuchung der Konfiguration Reaktor R01 mit dem statischen Mischer des Ozongenerators auf der Technikumsanlage am Beispiel des Parameters Erythromycin (V...Vorlage, R01K...Reaktor 1 mit Kat., SM...Statischer Mischer)

Für die Versuche wurde die Einstellung „4“ am statischen Mischer gewählt (vgl. Details im Anhang) und für beide Versuche beibehalten. Bei den ausgewerteten Daten zeigt sich zum einen wieder die Auswirkung einer Erhöhung der Stromdichte auf den erzielten Behandlungseffekt. Weiters kann deutlich der Effekt des statischen Mischers durch eine weitere Abnahme der relativen Konzentration des untersuchten Parameters Erythromycin verzeichnet werden.

### 8.3.2 Ozonierung

Für die Versuche mit der Ozonierung wurde auf der Technikumsanlage ein Ozongenerator der Fa. Oxy3 aufgestellt. Für die Kontaktierung kam hierbei ein Venturi-Injektor zum Einsatz, zudem wurde auch der Effekt eines statischen Mischers im Technikumsmaßstab untersucht. Da es zu Beginn der Versuche Probleme mit dem Druckaufbau im Ozongenerator gab, erfolgten zu Beginn jedes Versuchstages Messungen des Überdruckes im Schlauchsystem des Generators.

Hierbei zeigte sich, daß bei ungenügendem Drücken ein Eindringen von Wasser aus dem Venturi-Injektor in den Innenraum des Generators möglich ist, was zu unweigerlich zu Schäden an der Generatoreinheit führt. Aus diesem Grund wurde dem Verbindungsschlauch mit

dem generierten Oxidationsmittel zum Gaseinlaß des Injektors ein Rückschlagventil zwischengeschaltet, wodurch die Betriebssicherheit der Behandlungsstufe erhöht.

Als Ursache der niedrigen Gasdrücke im System wurden Gasaustritte an den Übergängen der gasführenden Schläuche von und zur Kathodenröhre identifiziert. Die für die für die Technikumsanlage eingesetzten PTFE-Schläuche wurden aufgrund ihrer mangelnden Flexibilität durch ozonbeständige Schläuche auf Kautschukbasis ersetzt und die Übergänge zusätzlich mechanisch gesichert.

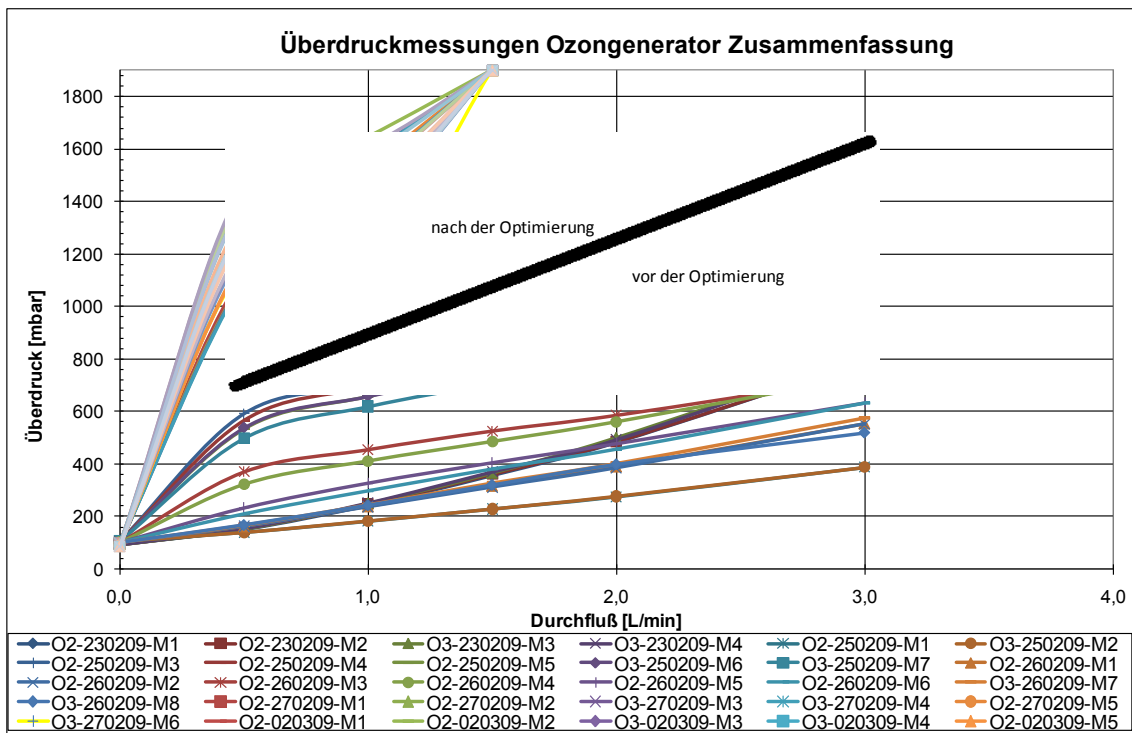


Abbildung 8-30: Druckkurven des Ozongenerators auf der Technikumsanlage – vor und nach der Optimierung

In der Abbildung 8-30 sind die gemessenen Druckkurven vor- und nach der Optimierung der Schlauchverbindungen dargestellt. Hierbei zeigen sich deutlich die steileren Verläufe nach der Optimierung der Schlauchverbindungen. Durch die Abdichtung des Systems konnte der Eintrag des Ozons in den Injektor verbessert werden.

Für den Parameter Roxithromycin wurde die erzielten Behandlungseffekte mit Ozon in der Abbildung 8-31 dargelegt. Die Ozonierung wurde mit einer Einstellung von 0,5 L/min durchgeführt.

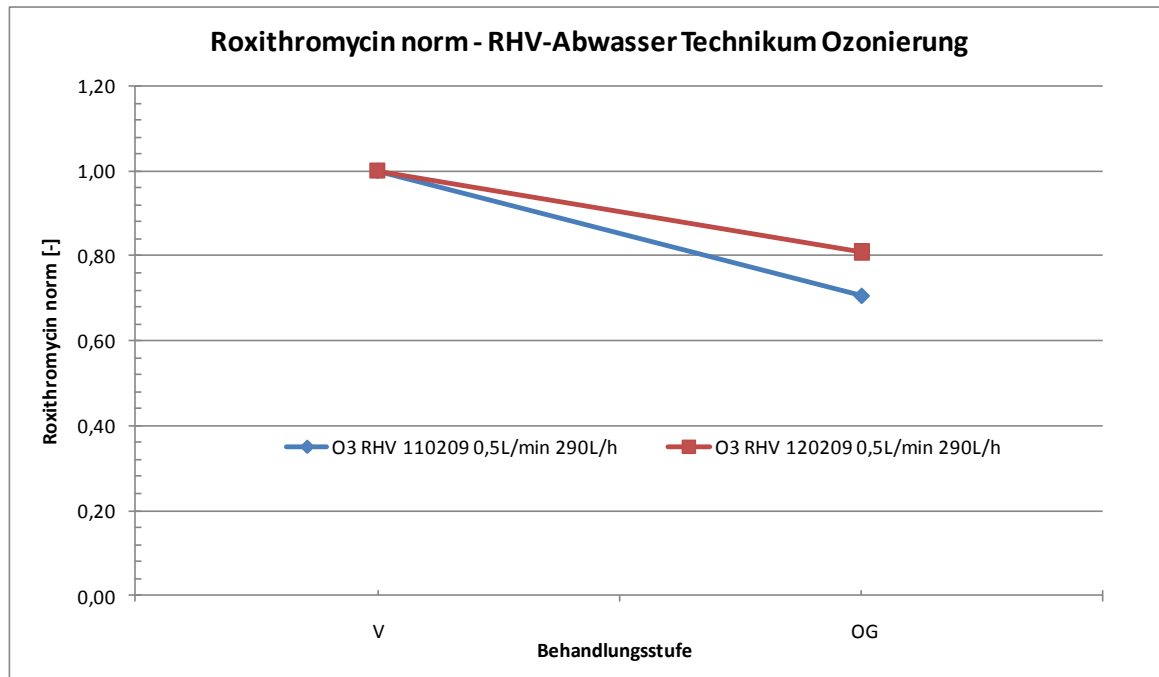


Abbildung 8-31: Behandlung mit Ozon auf der Technikumsanlage, Auswertung am Beispiel Roxithromycin (V...Vorlage, OG...Ozonierung, SM...Statischer Mischer)

Im Rahmen weiterer Versuche mit der Ozonierung auf der Technikumsanlage wurde der Reaktor R01 abgeklemmt und der so frei werdende Strang mit dem Injektor verbunden. Da sich bei den Versuchen im Labormaßstab eine Behandlung mit hohen Durchflußraten als vorteilhaft erwiesen hatte, erfolgten die Versuche mit der für diese Konfiguration maximal möglichen Durchflußrate von 290 L/h (vgl. Abbildung 8-32). Der Ozongenerator wurde mit Rohgasdurchflußraten von 1 und 1,5 L/h betrieben.

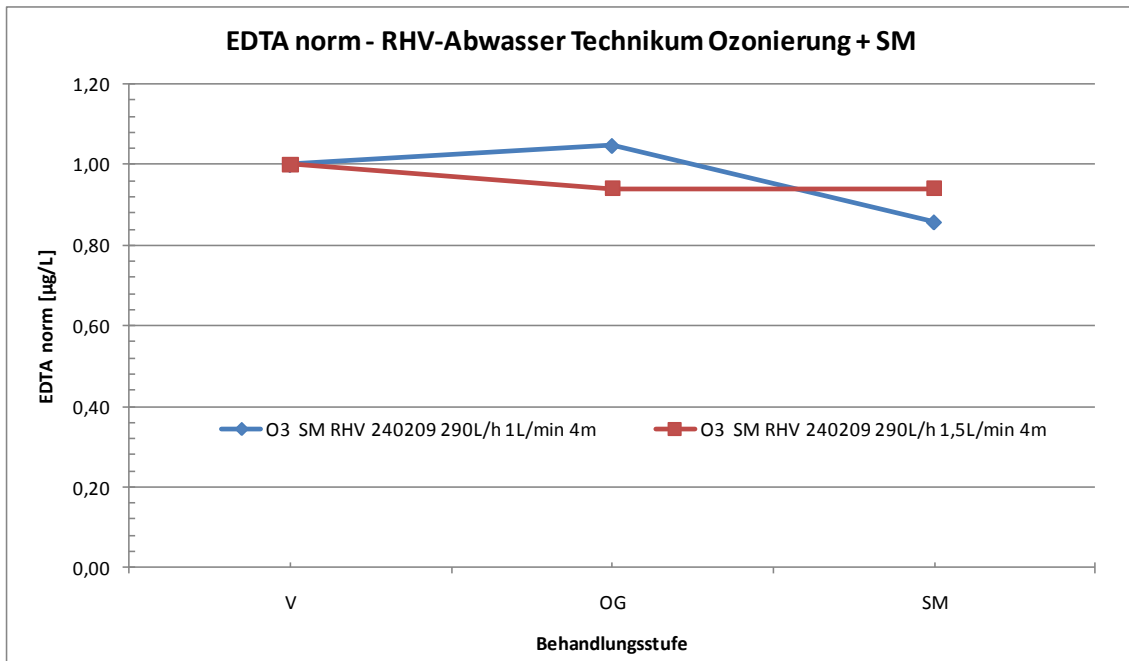


Abbildung 8-32: Behandlung mit Ozon und Statischem Mischer auf der Technikumsanlage, Auswertung am Beispiel EDTA (V...Vorlage, OG...Ozonierung, SM...Statischer Mischer)

Ein Vergleich der beiden Behandlungsstufen zeigt einen besseren Abbau bei der Behandlung mit einem Rohgasstrom von 1 L/h, was sich mit den Erkenntnissen aus dem Laborbereich deckt.

Die Auswertung für den Parameter Sulfamethoxazol ist in der Abbildung 8-33 dargestellt. Auch für diesen Parameter zeigt sich ein verbessertes Behandlungsergebnis bei der Einstellung von 1 L/h. Bei beiden Einstellungen konnte eine Verringerung der relativen Konzentration des Parameters durch die Ozonierung erzielt werden.

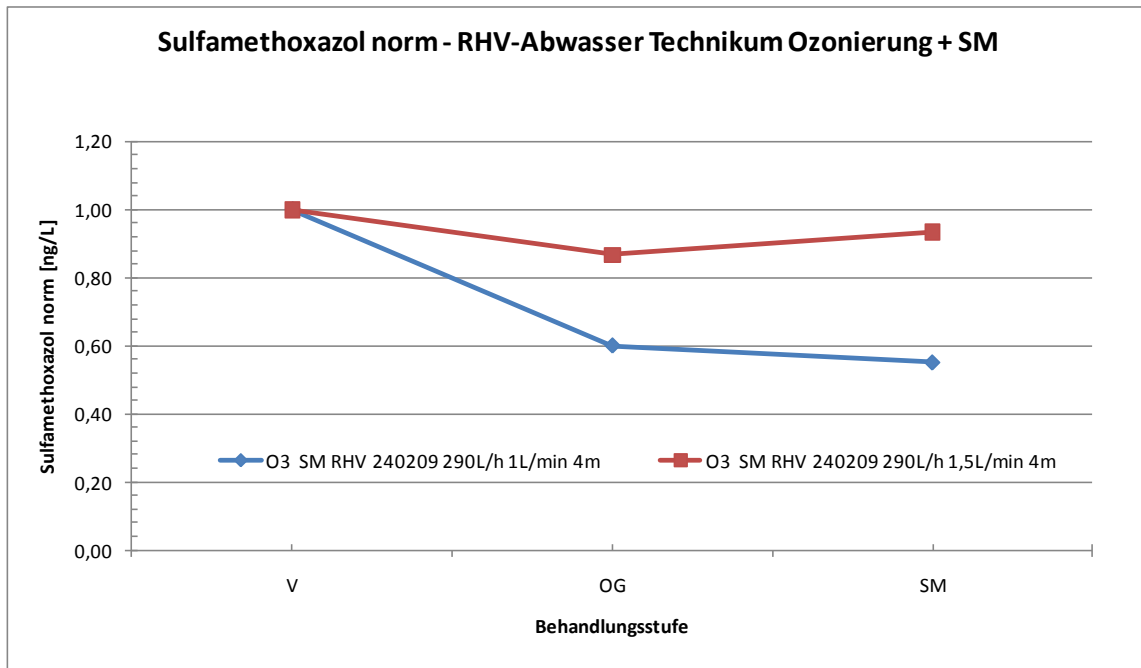


Abbildung 8-33: Behandlung mit Ozon und Statischem Mischer auf der Technikumsanlage, Auswertung am Beispiel Sulfamethoxazol (V...Vorlage, OG...Ozonierung, SM...Statischer Mischer)

Beim Einsatz des statischen Mixers konnte zumindest bei der Einstellung des Rohgasstromes auf 1 L/h eine weitere Abnahme der Konzentration durch das nachgeschaltete Aggregat erzielt werden.

### 8.3.3 Kombiniertes Einsatz beider Verfahrensstufen

In abschließenden Versuchen wurde der Einsatz einer Kombination beider Behandlungsstufen auf der Kläranlage untersucht. Hierzu erfolgte eine Serienschaltung der Reaktoren R01 und der Ozonierung mit dem Venturi-Injektor. Zudem wurde auch der statische Mischer für die Versuche herangezogen. Um optimale Betriebseinstellungen erzielen zu können, erfolgte eine Variation der Reihenfolge der einzelnen Behandlungsstufen.

Für die Versuche wurde eine Stromdichte von  $27,2 \text{ mA/cm}^2$  herangezogen, der Betrieb erfolgte konstant mit einer Durchflußrate von 260 L/h. Der statische Mischer wurde mit der aus dem Labor erhaltenen Optimal-Einstellung von Stufe 4 betrieben.

In der Abbildung 8-34 sind die Eliminationskurven für die untersuchten Konfigurationen für das Antibiotikum Josamycin eingetragen. Aus der Abbildung geht hervor, daß bei allen drei untersuchten Einstellungen eine Verringerung der normierten Ausgangskonzentration erzielt werden kann, die Konfiguration Vorlage - Reaktor mit Katalysator – Ozonierung – Statischer Mischer lieferte hierbei die besten Resultate.

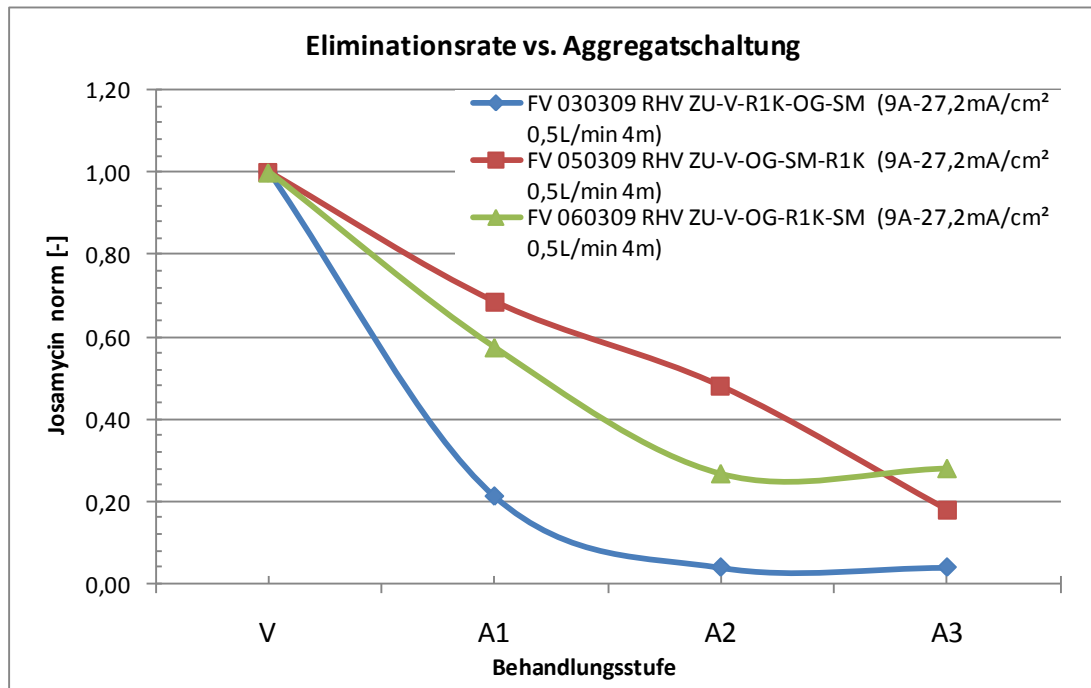


Abbildung 8-34: Kombinationsbehandlung auf der Technikumsanlage, Auswertung am Beispiel Josamycin (ZU...Zulauf, V...Vorlage, R1K...Reaktor 1 mit Katalysator, OG...Ozonierung, SM...Statischer Mischer)

### 8.3.4 Weiterführende Untersuchungen

In einem abschließenden Versuch auf der Technikumsanlage wurde die Auswirkung der Anodischen Oxidation und eines weiteren Reaktors der Firma BALS untersucht. Hierbei ging es vorderhand nicht um die Behandlung der Arzneimittelrückstände, sondern um die mögliche Optimierung der Behandlung mittels der Anodischen Oxidation, welche dann wiederum für die Behandlung der Arzneimittel herangezogen werden können. Durch die Nachschaltung des BALS-Reaktors sollte eine intensive Durchmischung der unverbrauchten Oxidationsmittel mit dem Kläranlagenablauf erzielt und damit verbesserte Behandlungsergebnisse realisiert werden. Als Parameter wurde hierfür die Anzahl der Koloniebildenden Einheiten ausgewählt. In einem Nebeneffekt kann hierzu auch eine Aussage über die Desinfektionsleistung der verwendeten Aggregate getroffen werden. Zwar wird die Desinfektion von Kläranlagenabläufen nur in Ausnahmefällen durchgeführt (z.B. Raum München - Nutzung des Vorfluters als Badegewässer, Nutzung zur Trinkwasserversorgung über Uferfiltration) und hat damit in Österreich keine Relevanz, für die Behandlung von multiresistenten Keimen in Krankenhausabwässern könnte dieser Effekt allerdings von Nutzen sein. Um den Effekt des nachgeschalteten BALS-Reaktors darstellen zu können, erfolgte der Betrieb des Reaktors



R03 mit einer vergleichsweise geringen Stromdichte von  $32 \text{ mA/cm}^2$  bei einem Durchfluß von  $300 \text{ L/h}$ .

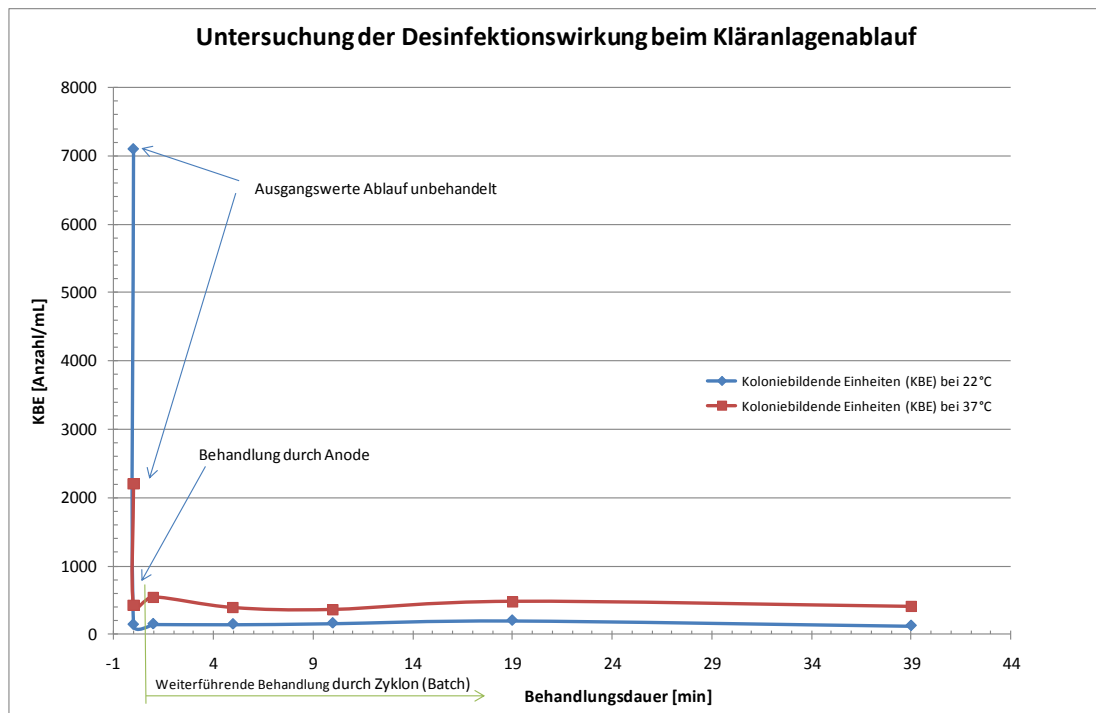


Abbildung 8-35: Abhängigkeit der Kolonie bildenden Einheiten im Kläranlagenablauf von einer nachgeschalteten Behandlung

Für die Versuche wurde zunächst über den Reaktor R03 eine Behandlung des unbehandelten Ablaufes durchgeführt. Die behandelte Vorlage wurde in einen großen IBC-Container mit einem Fassungsvermögen von  $1.000 \text{ L}$  gefördert, dieser bildete wiederum die Vorlage für den BALS-Reaktor (dieser benötigt laut Herstellerangaben Durchflußraten von mehreren  $100 \text{ L/h}$ ). In der Abbildung 8-35 ist der gemessene Ausgangswert für den KBE eingetragen, weiters wurde der KBE-Wert nach der Anodischen Oxidation eingetragen. Die behandelte Vorlage im Container wurde dann mehrmals im Batch-Betrieb über den BALS-Reaktor geführt. In der Abbildung läßt sich zwar deutlich die Verringerung des KBE-Wertes nach der Anodischen Oxidation erkennen, über die Versuchsdauer im BALS-Reaktor konnte allerdings kein Effekt festgestellt werden.

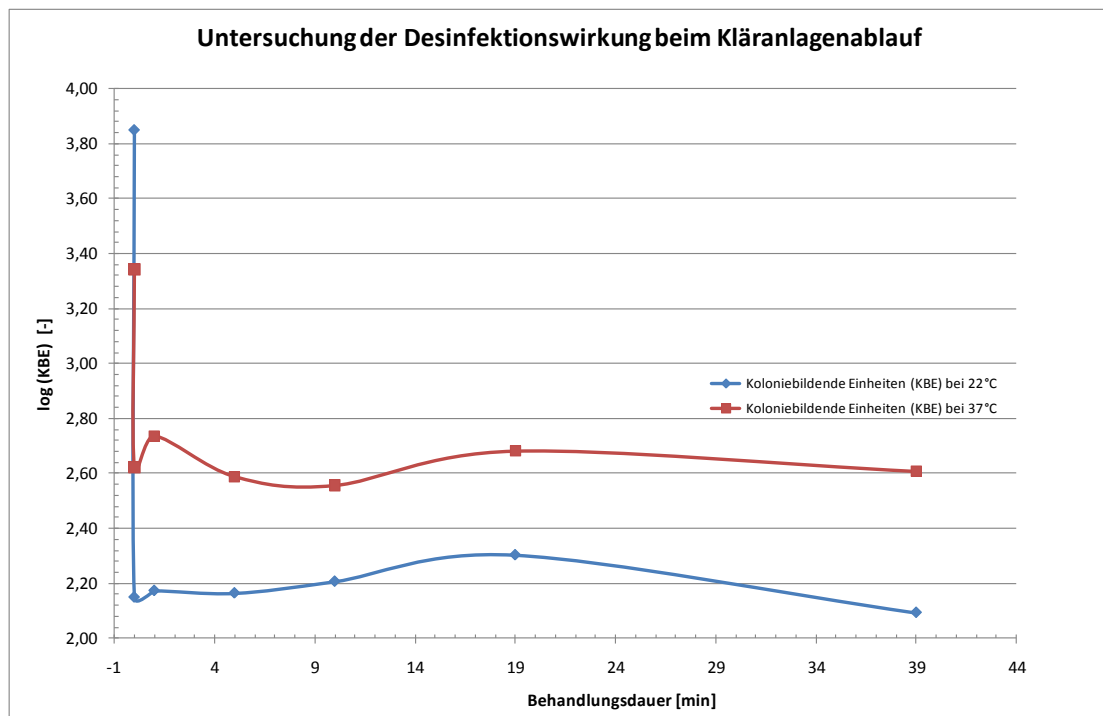


Abbildung 8-36: Verringerung der Log-Stufen an KBE durch eine Nachbehandlung des Kläranlagenablaufes

In der Abbildung 8-36 ist eine adaptierte Form der Versuchsauswertung dargestellt. Da die Verminderung der KBE für die Desinfektionsleistung in Log-Stufen angegeben wird, wurde für beide Parameter (KBE<sub>22°C</sub> und KBE<sub>37°C</sub>) der Logarithmus ausgerechnet. Dabei zeigt sich, daß durch die Behandlung im Reaktor R03 eine Verminderung um ein bis zwei Log-Stufen erreicht werden konnte. Im weiteren Verlauf des Versuches mit dem BALS-Aggregat kam es zu einem erneuten Anstieg der KBE-Anzahl. Diese Wiederverkeimung könnte durch mögliche Verunreinigungen im BALS-System sowie im ICB-Container hervorgerufen werden.

## **9 WIRTSCHAFTLICHE BETRACHTUNGEN**

Für die wirtschaftliche Betrachtung der beiden Behandlungsmethoden wurde neben einer dezentralen Behandlung auch eine zentrale Behandlung durchgerechnet. Für die Betrachtungen wurden teilweise Vereinfachungen angenommen, zudem mußten Daten oftmals auf Basis der Versuchsergebnisse abgeschätzt werden, die erhaltenen Ergebnisse sind daher unter diesem Aspekt als grobe Richtwerte anzusehen. Um eine Vergleichbarkeit mit anderen Verfahren aus der facheinschlägigen Literatur zu gewährleisten, wurden zwei dort beschriebene Problemstellungen herangezogen, die nachfolgend erläutert werden sollen.

Die Kalkulationen wurden dabei jeweils für die Endkonfigurationen im Projekt durchgeführt. Neben der Anodischen Oxidation mittels Diamantelektroden erfolgte daher eine Berechnung für die Ozonproduktion mittels Corona-Entladung und einer Kontaktierung über einen Venturi-Injektor. Da die beiden Verfahren für sich alleine betrachtet einen völlig ausreichenden Behandlungserfolg erzielen, erfolgte keine Berechnung einer Verfahrenskombination. Die Kosten für eine Kombination dürften unter der Summe der Kosten beider Verfahrensstufen zu liegen kommen, da Versorgungsaggregate wie Pumpen, Sensortechnik sowie Personalaufwand ja für beide Stufen herangezogen werden können.

### ***9.1 Fallbeispiel 1 – Dezentrale Behandlung***

Für das erste Fallbeispiel wurde eine Problemstellung aus der Pharmaindustrie betrachtet (Wurster 2007). Bei der Erzeugung von Arzneimitteln kommt es zu einer Beladung der Spülabwässer mit Arzneimittelinhaltsstoffen bis zu 40 mg/L. Zudem kommt es zum Austrag von diversen Beisubstanzen, die bei der Kapselproduktion benötigt werden (z.B. Lactose, Cellulose), wodurch der Organikanteil im Spülabwasser zusätzlich ansteigt (der TOC liegt im Bereich von 5.000 mg/L).

Wurster hat für diese Problemstellung eine Behandlung in einer Verfahrenskombination aus UV-Oxidation und einem Zusatz von Wasserstoffperoxid vorgeschlagen. Als Zielsetzung ist die vollständige und irreversible Inaktivierung der Arzneimittelinhaltsstoffe vorgegeben. Für die Behandlung wurden zunächst in einem Vorversuch erste Daten aufgenommen. So wurde eine 99 %ige Inaktivierung erzielt, der TOC-Gehalt konnte allerdings nur in einem geringen Maße abgesenkt werden. Für die Behandlung der pro Tag anfallenden Spülwassermengen (10 m<sup>3</sup>) wurde ein Röhrenreaktor mit einer Leistungsaufnahme von bis zu 20 kW angeschafft. Für die vollständige Inaktivierung der Tagesanfallmenge wird mit einer Behandlungsdauer (Batch-Betrieb) von fünf bis acht Stunden gerechnet.

Basierend auf diesen Vorgaben erfolgte die in Tabelle 9-1 dargestellte Kalkulation der Behandlung mittels Anodischer Oxidation und Ozonierung.

Tabelle 9-1: Anschaffungskosten und sonstige Vorgaben – Fallbeispiel 1

Vorgaben	UV-Oxidation	Anodische Oxidation	Ozonierung
Anschaffung	60.000	15.940	19.746,5
Nutzungsdauer	10	5	5
Restwert	6.000	1.594	1.974,65
Betriebsstunden [h/a]	1.430	1.430	1.430
Durchsatz [m <sup>3</sup> /h]	1,54	1,54	1,54
Anschlußwert [kW]	20	0,45	0,225
Spezifischer Energieverbrauch [kWh/m <sup>3</sup> ]	13	8	4
Stromkosten [€/kWh]	0,08	0,08	0,08
Wartung [€/a]	500	350	200
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Preis [€/L]	0,75	---	---
Spezifischer H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Verbrauch [L/m <sup>3</sup> ]	1,5	---	---
O <sub>2</sub> -Flaschen-Kosten [€/Flasche]	---	---	36

Bei der veranschlagten Nutzungsdauer wurden für die Behandlung mittels UV-Oxidation die Vorgabe eines durchgehenden Einsatzes über einen Zeitraum von 10 Jahren von Wurster übernommen, während für den Betrieb der Behandlung mittels Anodischer Oxidation und der Ozonierung von einer Lebensdauer von 5 Jahren ausgegangen wurde. Diese Abschätzung wurde getroffen, um einerseits den „experimentellen“ Charakter der beiden Verfahren und die mangelnden Betriebserfahrungen zu berücksichtigen, zum anderen sollte hierdurch ein gewisser Sicherheitsfaktor in die Berechnung eingehen.

Für die Abschätzung der Anschaffungskosten bei der Anodischen Oxidation und der Ozonierung wurden die erhaltenen Daten aus dem Projekt herangezogen. Da in dem Artikel von Wurster keine detaillierten Angaben über die Zusammensetzung der Anschaffungskosten für die UV-Anlage gemacht wurden (Pumpen, Aggregate für die Stromversorgung, Kosten für die Einbindung in bestehende Infrastruktur des Betriebes) und um eine einheitliche Basis für einen Kostenvergleich zu schaffen, wurden für die Anodische Oxidation und die Ozonierung die gleichen Annahmen getroffen (vgl. Tabelle 9-2).

Tabelle 9-2: Abschätzung Peripheriegeräte – Fallbeispiel 1

Bezeichnung	Kosten [€]
Netzgeräte	3.500
Pumpen	2.000
MSRT	2.500
Gehäuse, Anlagenbau	800

Für die Abschätzung der Elektrodenfläche für die Anodische Oxidation wurde von einem Flächenbedarf von rund 7.000 cm<sup>2</sup> ausgegangen, beim Einsatz auf der Technikumsanlage wurden zum Vergleich insgesamt rund 6.000 cm<sup>2</sup> an Elektrodenfläche in den Reaktoren verbaut. Im Fallbeispiel würde sich eine Durchflußrate von 1,5 m<sup>3</sup>/h ergeben, auf der Technikumsanlage konnte insgesamt rund 0,9 m<sup>3</sup>/h durch die Anlage gefördert werden (die Begrenzung ergab sich durch die Probenahmepumpe am Kläranlagenareal). Der höheren Vorlagenkonzentration (mg/L-Bereich) wurde durch einen Batch-Betrieb und der Annahme eines höheren Energieaufwandes für den Betrieb (8 kWh/m<sup>3</sup> anstatt von 5 kWh/m<sup>3</sup>) Rechnung getragen. Die Kosten pro cm<sup>2</sup> an Elektrodenfläche (Diamantelektrode und zwei Kontaktierungselektroden) wurden von der Firma pro aqua Diamantelektrodenproduktion GmbH in Niklasdorf zur Verfügung gestellt.

Für die Kostenabschätzung bei der Behandlung durch die Ozonierung wurde eine Kalkulation von Egger et al. zu Grunde gelegt (Egger et al. 2007). Hierin wird eine Kostenabschätzung für den Verkauf von Ozongeneratoren mit einer Produktionsleistung an Ozon von rund 1,4 g/h gegeben.

Da für die Behandlung von Verunreinigungen im mg/L-Bereich und der Vorlage von organischer Matrix bei höheren Durchflußraten (vgl. Versuchsauswertungen mit der Ozonierung) von benötigten Ozonkonzentration im Bereich von mehreren g/h ausgegangen werden muß – welches eines Vielfachen der Leistung eines der im Projekt genutzten Ozongeneratoren entspricht, erfolgte eine Multiplizierung um diesen Faktor.

Durch die Verwendung von Faktoren für die Berechnung ist eine entsprechende Sicherheit bei der Abschätzung gegeben, da eine Kapazitätsvergrößerung kein Anwachsen der Produktionskosten in diesem Ausmaß pro Aggregat nach sich zieht.

Für die Abschätzung der Kosten für den Sauerstoffbedarf wurden die Projektkosten herangezogen. Dies stellt sicher eine Vereinfachung dar, da im Falle einer kontinuierlich benötigten Sauerstoffmenge eine Versorgung per Druckgasflaschen durch die Bereitstellung eines

eigenen Gaslagers ersetzt bzw. durch die Abschließung eines Versorgungsvertrages zumindest vergünstigt wird.

In der Tabelle 9-3 sind die für die drei unterschiedlichen Verfahren erhaltenen Betriebskosten (Wartung, Energie- und Chemikalienkosten) errechnet. Unter Berücksichtigung der Anschaffungskosten wurden dann, bezogen auf die jeweilig angenommene Lebensdauer der Anlage, die spezifischen Kosten pro m<sup>3</sup> an zu behandelndem Spülabwasser errechnet.

Tabelle 9-3: Betriebskosten – Fallbeispiel 1

Vorgaben	UV-Oxidation	Anodische Oxidation	Ozonierung
Stromkosten	2.288	1.408	704
Kosten für H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> & O <sub>2</sub>	2.475	---	514,8
Wartung	500	350	200
Summe exkl. Abschreibungen	5.263	1.758	1.418,8
Abschreibung [€/a]	5.400	2.869,2	3.554,37
<b>Summe gesamt [€]:</b>	<b>10.663</b>	<b>4.627,2</b>	<b>4.973,17</b>
<b>spezifisch [€/m<sup>3</sup>] (bezogen auf die Laufzeit):</b>	<b>0,48</b>	<b>0,42</b>	<b>0,45</b>

## 9.2 Fallbeispiel 2 – Zentrale Behandlung

Für das zweite Fallbeispiel wurde von einer zentralen Behandlung im Rahmen einer zusätzlichen Behandlungsstufe auf einer kommunalen Kläranlage ausgegangen. Als Basis für die Abschätzung wurde ein Anlagenprotokoll des Reinhaltverbandes Leoben herangezogen (RHV 2006). Die Abschätzung der Kosten gestaltet sich hierbei schwieriger, da seitens des Gesetzgebers keine Grenzwertregelungen vorhanden sind, welche als Zielvorgaben für eine Kostenabschätzung in Frage kommen könnten. Aus diesem Grund wurden die Versuchsparmeter der Technikumsanlage herangezogen, und als Ziel die Erreichung / Unterschreitung der Nachweisgrenzen definiert.

Für den Verfahrensvergleich wurden zunächst wieder die Verfahren aus dem ersten Fallbeispiel gegenübergestellt. Für die Berechnungen wurde nun einheitlich von einer Nutzungsdauer von 10 Jahren ausgegangen. Mangels einer Abschätzung für die UV-Oxidation wurden die Abschätzungskosten vom Fallbeispiel 1 übernommen.

Für die Abschätzung der aktiven Elektrodenfläche und die Ozonierung wurde ein mittlerer Kläranlagenablauf von 10.000 m<sup>3</sup>/d angenommen, was umgerechnet einen Durchsatz von

rund 417 m<sup>3</sup>/h ergibt. Ausgehend von den Erfahrungen am Versuchsstand der Technikumsanlage wurde mit dem 235 fachen Flächenbedarf gerechnet.

Auch bei der Ozonierung wurde dieser Faktor für die Maßstabsvergrößerung herangezogen, im Hinblick auf ungenügende Behandlungsergebnisse bei der Ozonierung auf der Technikumsanlage wurde hier zusätzlich noch mit einem Faktor 18 multipliziert.

Bei der Kostenabschätzung für die Ozonierung ergeben sich bei der Kläranlage generell Schwierigkeiten, da der für die Berechnung zugrunde gelegte Ozongenerator und seine Betriebsweise eher für den Laboreinsatz geeignet erscheint. Die kompakten Generatoren würden in dieser Konfiguration sicherlich nicht auf einer Kläranlage eingesetzt werden. Unter der Annahme einer Durchflußrate von rund 420 m<sup>3</sup>/h für den Kläranlagenablauf und einer durchschnittlichen DOC-Belastung von 10 bis 15 mg/L (Zwiener & Frimmel) würde sich eine benötigte Ozondosis von 10 bis 15 g/m<sup>3</sup> ergeben. Unter Vernachlässigung der Löslichkeit müßten somit theoretisch 4 bis 6 kg/h an Ozon generiert werden. Schon alleine die kontinuierliche Versorgung der zusätzlichen Behandlungsstufe mit Sauerstoff über Druckgasflaschen würde hier vermutlich im Hinblick auf Kosten und Logistikaufwand ein Problem darstellen.

Da die Kläranlage rund um die Uhr in Betrieb ist, wurde selbiges auch für die zusätzliche Reinigungsstufe angenommen. Hierdurch ergeben sich pro Jahr 8.760 Betriebsstunden.

Tabelle 9-4: Anschaffungskosten und sonstige Vorgaben – Fallbeispiel 2

Vorgaben	Anodische Oxidation
<b>Anschaffungskosten</b>	1.445.000
Nutzungsdauer	10
Restwert	144.500
Betriebsstunden [h/a]	8.760
Durchsatz [m <sup>3</sup> /h]	416,67
Anschlußwert [kW]	90
Spezifischer Energieverbrauch [kWh/m <sup>3</sup> ]	5
Stromkosten [€/kWh]	0,08
Wartung [€/a]	1.000

Da die Arzneimittelsubstanzen in Kläranlagenabläufen im ng/L-Bereich vorliegen (vgl. Versuchsauswertung – Input), wurde der spezifische Energieverbrauch für alle betrachteten Verfahren mit 5 kWh/m<sup>3</sup> festgelegt. Die Stromkosten pro kWh wurden vom Fallbeispiel 1 über-

nommen. Für die zusätzlichen Aggregate wurden wieder analog zum Fallbeispiel 1 für die Anodischen Oxidation und die Ozonierung separate Annahmen getroffen (vgl. Tabelle 9-5).

Tabelle 9-5: Anschaffungskosten für Zusatzaggregate – Fallbeispiel 2

Bezeichnung	Kosten [€]
Netzgeräte	6.000
Pumpen	5.000
MSRT	3.000
Gehäuse, Anlagenbau	3.000

In der Tabelle 9-6 sind die spezifischen Kosten pro m<sup>3</sup> für die Anodische Oxidation dargestellt. Die Kosten wurden dabei auf die Ablauf-Frachten bei einer Betriebsdauer von 10 Jahren bezogen.

Tabelle 9-6: Betriebskosten – Fallbeispiel 2

Vorgaben	Anodische Oxidation
Stromkosten	1.460.000
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Kosten/O <sub>2</sub> -Kosten	---
Wartung	1.000
Summe exkl. Abschreibungen	1.461.000
Abschreibung [€/a]	256.050
<b>Summe gesamt [€]:</b>	<b>1.717.050,00</b>
<b>Spezifische Kosten [€/m<sup>3</sup>):</b>	<b>0,05</b>

Da für den Einsatz der UV-Oxidation keine Daten – und für die Ozonierung nur sehr wenige Betriebsdaten – zur Verfügung standen, wurden die Ergebnisse dieser beiden Verfahren nicht explizit angeführt. Für die Berechnung mußten teilweise grobe Abschätzungen (z.B. Leistungsaufnahme bei der UV-Oxidation, Anlagenequipment) herangezogen werden. Für die beiden Verfahren ergeben sich nach den getroffenen Annahmen ebenfalls spezifische Kosten im Bereich der Anodischen Oxidation.



### 9.2.1 Abschließende Betrachtung

Bei einem Vergleich der beiden Fallbeispiele zeigt sich, daß die Anschaffungskosten bei steigenden Abwasserfrachten in den Hintergrund treten. Die laufenden Betriebskosten sind dann für die Höhe der spezifischen Kosten ausschlaggebend, wobei diese (bei den betrachteten Verfahren) von den Energiekosten dominiert werden.

Für beide Berechnungsbeispiele erfolgte die Abschätzung ohne die Einplanung von Redundanzen. In Fallbeispiel 1 erfolgt die Behandlung der Spülabwässer in einem Batch-Prozeß, sollte eine Wartung / Reparatur notwendig sein, können die Abwässer in einem Speichertank zwischengelagert werden, bis die Behandlung wieder in Gang gesetzt werden kann. Für die Beurteilung im Fallbeispiel 2 wurde ebenfalls auf redundante Behandlungssysteme verzichtet, da bis dato noch keine Grenzwertregelungen existieren und eine weiterführende Behandlung derzeit nur für spezielle Einzelfälle durchgeführt wird (z.B. UV-Desinfektion für als Badegewässer genützte Vorfluter).

Obwohl für die Abschätzung der Kosten, aufgrund der vergleichsweise geringen Betriebs Erfahrung, Vereinfachungen und Annahmen getroffen werden mußten, konnten zumindest bei beiden Verfahren im Vergleich zur Kombination aus UV-Oxidation und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zudosierung geringere Betriebskosten für die Anodische Oxidation abgeschätzt werden. Da keine Aussage über den Schwankungsbereich der ermittelten Kosten getroffen werden konnte, ist eine Reihung der Verfahren entsprechend der ermittelten Kosten allerdings nicht möglich.

Der Zusammenhang der Kostendegression in Abhängigkeit von der Ausbaugröße der Behandlungsanlage wurden von Müller et al. 2009 für die Desinfektion von kommunalen Kläranlagenabläufen mittels UV-Behandlung nachgewiesen (vgl. Abbildung 9-1).

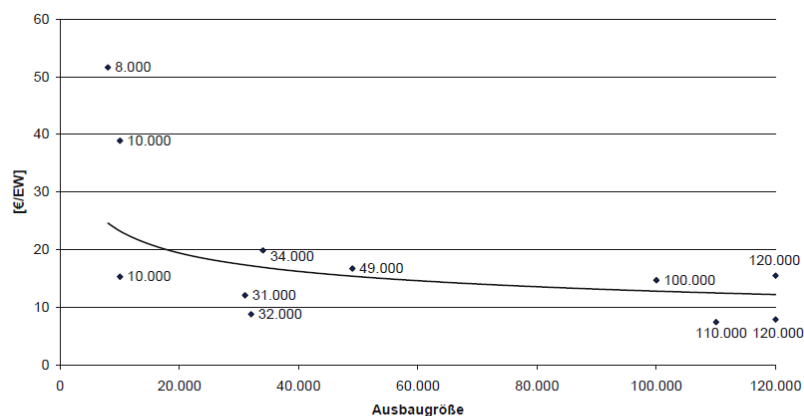


Abbildung 9-1: Spezifische Ausbaurückstellungen von elf UV-Anlagen im Einzugsgebiet von Isar und Würm (Bruttoinvestitionskosten einschließlich Nebenkosten in €/EW in Abhängigkeit von der Ausbaugröße in EW (Müller et al. 2009)

In der Tabelle 9-7 sind für diverse mögliche Behandlungsstufen/-verfahren von Kläranlagenabläufen zur weiterführenden Reinigung und die damit verbundenen zusätzlichen Aufwendungen von Rosenwinkel et al. 2009 zusammengetragen worden. Die Kosten setzen sich dabei aus den Anschaffungs- und den laufenden Betriebskosten zusammen. Auch hier können keine Rückschlüsse auf die zugrundegelegte Konfiguration und den Einbindungsgrad in die bereits vorhandene Infrastruktur auf der kommunalen Kläranlage angeführt werden.

Tabelle 9-7: Betriebskosten – Fallbeispiel 2 (Rosenwinkel et al. 2009)

Aggregate	Zusätzlicher Aufwand	
	[€/m <sup>3</sup> ]	[kWh/m <sup>3</sup> ]
Sandfiltration (ohne Flockungsmittel)	0,05 – 0,15	0,1 - 0,2
Tuchfiltration (abhängig vom Feststoffgehalt)	0,02 - 0,037	0,002 - 0,007
MBA (Membranbelebung mit Mikro-/Ultrafiltration)	0,05 – 0,15	0,12 – 0,2
Großanlagen (nachgesch. MF/UF)	0,07 – 0,10	0,12 – 0,15
Pulveraktivkohle	0,05 – 0,07	0,05
Ozonierung	0,01 – 0,18	0,1 – 0,3
Nanofiltration (NF)	0,15 – 0,8	0,5 – 3,0
UV-Behandlung	0,02 – 0,06	0,03
Bandbreite bezogen auf Abwasser *	0,05 – 0,35	ca. 0,1 – 0,5
bezogen auf Frischwassermaßstab *	0,07 – 0,50	ca. 0,15 – 0,7
Abw.-Reinigung ohne Kanalisation	ca. 0,75	0,3 – 0,5

\*) ohne Berücksichtigung der Nanofiltration

Ein Vergleich der in der Tabelle 9-7 aufgelisteten spezifischen Kosten mit der groben Abschätzung für das Fallbeispiel 2, zeigt, daß sich die Kosten für die Anodische Oxidation, die Ozonierung in und die UV-Oxidation in einem realistischen Umfeld bewegen dürften. Zumal beim Einsatz der Pulveraktivkohle (Adsorption der zu entfernenden Spurenschadstoffe an der Oberfläche der Kohlepartikel) und der Mikro-/Ultrafiltration berücksichtigt werden muß, daß Schadstoffe aus dem Abwasserstrom nur abgezogen und aufkonzentriert werden. Eine thermische Behandlung dieser Rückstände wäre in diesen Fällen daher notwendig. Im Rahmen von mehreren Studien wurden ebenfalls Kostenabschätzungen für die weiterführenden Reinigung auf kommunalen Kläranlagen durchgeführt (vgl. Tabelle 9-8). Hierbei erfolgt bei der Kostenabschätzung für die Ozonierung und die Verwendung von Pulveraktivkohle (PAK) aber zusätzlich noch eine Unterteilung, je nachdem, ob eine Filtration durchgeführt wurde oder nicht. Die nachgeschaltete Filtration (z.B. Sandfilter) dient einerseits dazu, das Auftreten von etwaigen Reaktionsprodukten im Ablauf durch eine Sicherheitsbarriere zu vermeiden

(Ozonierung), bzw. zur effizienten Abtrennung der Pulveraktivkohle vom behandelnden Abwasser.

Für die Ozonierung und die Behandlung mittels UV-Strahlern kann zudem eine vorgeschaltete Aufbereitung durch Filtration sinnvoll sein, da zum einen dadurch der Anteil der organischen Matrix im zu behandelnden Abwasser reduziert wird, hierdurch kann die Dosierung an Ozon verringert werden, da weniger Radikalfänger auftreten. Zum anderen macht die Filtration als Vorbehandlung bei der UV-Behandlung Sinn, da hierdurch der Transmissionsgrad der UV-Strahlen im Ablauf erhöht wird und eine vollständigere Reaktion erzielt werden kann (vgl. Müller et al. 2009).

Tabelle 9-8: Spezifische Jahreskosten für die Ozonierung und Pulveraktivkohle (Abegglen et al. 2009)

Autor	Ozonung m.F.	Ozonung o.F.	PAK m.F.	PAK o.F.
	[€/m <sup>3</sup> ]	[€/m <sup>3</sup> ]	[€/m <sup>3</sup> ]	[€/m <sup>3</sup> ]
Abegglen, Rosenstiel, Ort und Schärer	0,06-0,24	0,03-0,13	0,1-0,31	0,07-0,20
Ternes und Joss		0,01-0,04		0,09-0,35
Metzger und Kapp				0,03-0,05
Türk		0,05-0,14		

Durch den Einsatz einer vor-/nachgeschalteten Filtration kommt es zu einer deutlichen Erhöhung der spezifischen Behandlungskosten (Investition + Betrieb). Eine vorangehende Filtration wäre bei der Anodischen Oxidation in Durchflußreaktoren nicht notwendig, solange es nicht zu einem Verlegen der Spalten zwischen den einzelnen Plattenelektroden durch Schwebstoffe kommt.

## **10 ZUSAMMENFASSENDE BEWERTUNG**

Auf den folgenden Seiten wird das mehrjährige Projekt „Entwicklung eines Behandlungsverfahren für Arzneimittel und Industriechemikalien in Abwässern“ nochmals zusammengefaßt, die wichtigsten Punkte und Analyseergebnisse erläutert und ein Ausblick auf zukünftige Entwicklungen, Optimierungen und Fragestellungen gegeben.

Des Weiteren soll versucht werden, anhand der aus den Versuchsreihen gewonnenen Daten, der wirtschaftlichen Abschätzung beider Verfahrensstufen und der facheinschlägigen Literatur die Fragestellung zu beantworten, ob nun eine zentrale oder dezentrale Behandlungsstufe zur Behandlung der sogenannten Spurenschadstoffe sinnvoller ist.

### **10.1 Projektstufen**

Das Projekt gliederte sich formal in zwei Phasen, die ihrerseits – bedingt durch den Einsatz zweier unterschiedlicher Technologien – aber wiederum in mehrere unterschiedliche Abschnitte unterteilt werden können. In der ersten Projektphase, welche im Juni 2006 startete, wurden zunächst die Laborversuche vorbereitet und die Reaktoren für diese Versuche dimensioniert. Da das angedachte Behandlungsverfahren zunächst im Labormaßstab unter kontrollierten Bedingungen getestet werden sollte, für die Versuche aber bereits realen Medien zur Behandlung herangezogen werden sollten, wurde eine maximale Durchflußrate in den Reaktoren von 3 L/h vorgegeben. Hierdurch sollte sowohl ein Batch- als auch ein kontinuierlicher Betrieb mit den Vorlageproben möglich sein, ohne daß Probleme hinsichtlich der Bereitstellbarkeit der Proben kam.

Da der Laborreaktor für die Anodische Reaktion sowie das für die Versuche notwendige Equipment wie Netzgeräte und Pumpen bereits relativ kurzfristig verfügbar waren, wurden zunächst nur mit diesem Aggregat Versuche durchgeführt. In diesen ersten Tests wurde ausgehend von destilliertem Wasser, welches mit EDTA versetzt wurde, die potentielle Eignung des Verfahrens überprüft. Im späteren Verlauf kamen noch Versuche mit synthetischem und dotierten realen Abwasser hinzu.

Für die Behandlung mittels Ozon stand im Jänner / Februar 2007 das erste Aggregat zur Verfügung. Dieses war noch als Batch-System aufgebaut und ermöglichte keine direkte Kombination beider Verfahren. Bedingt durch technische Schwierigkeiten und dadurch auftretende Leckagen am Elektrolyttank des Generators, erfolgte durch die Herstellerfirma eine Adaptierung und komplette Neugestaltung des Generators, wobei jedoch zunächst am Prinzip der elektrolytischen Ozonerzeugung festgehalten wurde. Die zweite Version des Genera-

tors stand dann ab dem Sommer 2007 zur Verfügung. Angesichts der zu diesem Zeitpunkt stark unterschiedlichen Betriebsstabilitäten der beiden Behandlungsaggregate erfolgte zu diesem Zeitpunkt eine Entkoppelung und getrennte Weiteroptimierung. Wie schon bei der Anodischen Oxidation erfolgten auch mit diesem Generator Vorversuche mit EDTA-dotierten Lösungen. Da im – Gegensatz zur Behandlung mittels den Durchflußreaktoren bei der Anodischen Oxidation – für die Kontaktierung der Oxidantien keine konstruktiven Vorgaben bestanden, wurden diese Versuchsreihen auch herangezogen, um hier entsprechende Aussagen und Abhängigkeiten ableiten zu können.

Bei der Anodischen Oxidation erfolgte nach den ersten Vorversuchen eine Behandlung von Kläranlagenabläufen mit Stromdichten im Bereich von 22 bis 40 mA/cm<sup>2</sup>, wobei ein Durchfluß von 3 L/h durch die Zellen realisiert wurde. Im Frühjahr und Sommer 2007 wurden auf einer weiteren Testzelle Abbauversuche mit diversen Branchenabwässern durchgeführt, hierbei wurden Durchflußraten im Bereich von 3 bis 26 L/h umgesetzt, die angelegten Stromdichten bewegten sich auch hierbei zwischen 30 bis 68 mA/cm<sup>2</sup>. Durch den Einsatz einer separaten Zelle sollten Verschleppungen aus den teilweise hochkontaminierten Branchenabwässern (TOC bis 35 g/L) in die Proben mit den pharmazeutischen Substanzen vermieden werden. Bei den Versuchsreihen konnte die Abhängigkeit des Behandlungserfolges von den Parametern Stromdichte und Durchflußrate (bei konstanter Elektrodenfläche) nachgewiesen werden.

Im Labor kam es zudem zu Versuchen mit einem nachgeschalteten Katalysator. Durch diesen sollte überschüssiges Oxidationsmittel, welches im Durchflußreaktor produziert wurde, nochmals zur Reaktion mit dem zu behandelnden Medium gebracht werden. Da sowohl bei den Versuchen mit dem EDTA-Abbau als auch bei den Behandlungen der Branchenabwässer verbesserten Abbauraten erzielt werden konnten, wurden diese Aggregate in den darauffolgenden Versuchsreihen standardmäßig zum Einsatz gebracht.

Die zweite Projektphase war durch den Aufbau und den Betrieb der Technikumsanlage am Kläranlagenareal dominiert. Nach den Kontaktierungs-Versuchen mit Blasensäulen und Füllkörperschüttungen erfolgte zudem nach weiter anhaltenden Problemen mit der Elektrodenhaltbarkeit bei der Ozonierung eine Umstellung auf die Corona-Entladung als Produktionsmethode. Hierfür wurde ein von der Oxy3 entwickelter, kompakter Generator herangezogen. Hierbei wird aus einem Rohgasstrom aus Sauerstoff bzw. Druckluft (im Projekt kam Sauerstoff zum Einsatz) durch Anlegung von Hochspannung ein Ozon/Sauerstoff-Gemisch erzeugt. Über UV-Photometrie wurden die mit dem Generator erzielbaren Outputkonzentrationen bei Sauerstoffversorgungen im Bereich von 0,5 bis 3 L/min erarbeitet und optimale Betriebseinstellungen (Variation des Gasvolumenstromes durch den Ozongenerator) definiert.

So konnten deutlich steilere Eliminationsverläufe im Batch-Betrieb bei einer Sauerstoffversorgung des Generators von 0,5 L/min erreicht werden. Dies erklärt sich durch die längere Verweilzeit des Sauerstoffes in der Kathodenröhre und der daraus resultierenden größeren Ozonbeladung. Weiters erfolgten Untersuchungen zum Gasdruck und seine Abhängigkeit von der Verbindung der Aggregate im Inneren des Generators durch diverse Schlauchverbindungen.

Um eine gute Durchmischung des Ozons mit dem zu behandelnden Abwasser zu realisieren, wurde das Venturi-Prinzip zurückgegriffen. In ersten Laborversuchen wurde hierzu eine handelsübliche Wasserstrahlpumpe für die Behandlung herangezogen. Bei den Versuchen wurde die Saugwirkung des Venturi in Abhängigkeit von der jeweiligen Durchflußrate ermittelt und in weiteren Versuchsreihen der Einfluß auf die erzielbaren Eliminationsraten untersucht. So zeigte sich, daß durch die gesteigerte Saugleistung bei hohen Durchflußraten (Versuche wurden im Bereich von 25 bis 90 L/h aufgenommen) eine bessere Kontaktierung erzielt werden kann. Bei hohen Volumenströmen kommt es zudem zur Ausbildung von turbulenten Strömungen, wodurch die Durchmischung ebenfalls verbessert wird. In den Ablauf des Injektors wurden weiters in einzelnen Versuchen Aggregate geschaltet, die eine feine Ausgasung des nicht reagierten Oxidationsmittels im Vorlagentank unterstützen sollte. Über die Ausbildung dieser Bläschen sollte ein zusätzlicher Behandlungseffekt realisiert werden.

In einem weiteren Optimierungsschritt erfolgte die Installation eines statischen Mischers in den Ablauf des Injektors, um den Effekt einer zusätzlichen Durchmischung in den Versuchsreihen zu ermitteln. Durch eine stufenlose Verstellbarkeit der Querschnittsverengung konnte der erzielbare Effekt auf die Abbauleistung genauer untersucht werden. So wurden die Abbaukurven mit der Zunahme der Querschnittsverringering stetig steiler.

In abschließenden Versuchen im Labormaßstab erfolgten Versuche mit den Branchenabwässern im kontinuierlichen Betrieb und im Batchbetrieb.

Auf der Technikumsanlage wurden ab Dezember 2007 Versuche durchgeführt, insgesamt wurde die diese Anlage am Kläranlagenareal rund 300 Stunden betrieben. Die Anlage wurde sukzessive um Peripherieaggregate erweitert, um den Automatisierungsgrad und die Betriebsstabilität zu erhöhen. So wurde beispielsweise die Anlage bereits zu Beginn der Versuchsreihen mit einer automatischen Umpoleinrichtung ausgestattet, um eine Belagbildung an der aktiven Elektrodenoberfläche durch Ablagerungen von Kalk zu verhindern. Diese relaisgesteuerte Umpoleinrichtung wurden im Rahmen der weiteren Optimierungen auf der Anlage durch eine SPS-gesteuerte Einheit ergänzt, durch die die Ansteuerung der Umpoleinheit über ein Touchpanel erfolgen konnte. Diese SPS konnte zudem für die Ansteuerung der Probenahmeventile eingesetzt werden, die im Sommer 2008 auf der Anlage installiert

wurden. Durch die Vorgabe von Probenahmeintervall und Probenanzahl konnte so die Überwachung der Versuche bedeutend vereinfacht werden. In einem letzten Schritt wurde der Probenüberlauf, aus dem der Bypass-Strom für die Technikumsanlage bezogen wurde, mit einem Füllstandsensor (Schwimmerschalter) ausgerüstet. Die SPS konnte so den Befüllungsgrad des Überlaufes erfassen und bei niedrigen Füllständen die Pumpen und Netzgeräte abschalten, um eine Beschädigung der Anlage zu verhindern. Sobald der Füllstand wieder das voreingestellte Niveau erreicht hatte, wurden Pumpe und Netzgeräte von der SPS wieder aktiviert. Der Einsatz von modernen Netzgeräten mit USB-Schnittstelle erlaubte zudem eine durchgehenden Aufzeichnung der Leistungsdaten, was für die Überwachung eines stabilen Betriebszustandes und natürlich für eine Kostenabschätzung von Relevanz ist.

In mehreren Versuchsreihen wurde auf der Technikumsanlage die Behandlung eines Kläranlagenablaufes in Form einer zusätzlichen Reinigungsstufe möglichst realitätsnah erprobt. Dabei wurden unterschiedliche Reaktorordnungen (Parallel- und Serienschaltung), Variationen der Stromdichte und Durchflußrate sowie Kombinationen mit der Ozonierung und der Einsatz von Katalysatoren und statischer Mischer durchgeführt.

## **10.2 Zusammenfassung wichtiger Ergebnisse**

Basierend auf den ausgewerteten Daten kann sowohl im Labormaßstab als auch für den Technikumsmaßstab von sehr erfolgreichen Behandlungen gesprochen werden. Bereits in den ersten Versuchsreihen konnten mit Stromdichten von  $37,5 \text{ mA/cm}^2$  bei Durchflußraten von  $3 \text{ L/h}$  einzelne Leitsubstanzen (Antibiotika Roxithromycin, Sulfamethoxazol, Josamycin) nicht mehr nachgewiesen werden. Bei den Komplexbildnern wurden Eliminationsraten von 30 bis 50 % erreicht.

Bei einer erhöhten Stromdichte ( $45,5 \text{ mA/cm}^2$ ) konnten auch bei einer Erhöhung der Durchflußrate (kontinuierlicher Betrieb) Eliminationsraten für die Parameter Carbamazepin und Trimethoprim erzielt werden.

Durch die Neukonzeption der Ozonproduktion und der Kontaktierungsmethode des Oxidationsmittels mit dem Abwasser konnten auch hier die Substanzen im Labormaßstab bis unter die Nachweisgrenze behandelt werden.

Auf der Technikumsanlage konnten bei höheren Stromdichten  $> 30 \text{ mA/cm}^2$  ebenfalls Eliminationsraten  $> 99,9 \%$  erzielt werden.

Ein Vergleich der erzielten Eliminationsraten für die betrachteten Substanzen zeigen sich deutlich die unterschiedlich ausfallenden Behandlungserfolge. Während Antibiotika und das Antiepileptikum Carbamazepin bis unter ihre jeweiligen Nachweisgrenzen eliminiert und so-

mit Eliminationsraten > 99 % erzielt werden konnten, fielen die Ergebnisse für die Komplexbildner deutlich schlechter aus.

So wurden im Durchschnitt etwa 30 bis 50 % erzielt. In den Laborversuchen mit der komplexometrischen EDTA-Bestimmung und Konzentrationsbereichen von 100 bis 70 mg/L ließen sich allerdings Endkonzentrationen im Bereich von 3 bis 10 mg/L nach mehreren Betriebsstunden nachweisen, was in etwa der Nachweisgrenze dieser Methode entspricht (Farbumschlag). So ergeben sich für diesen Konzentrationsbereich ebenfalls Eliminationsraten > 90 %.

Berücksichtigung muß hierbei auch der Unterschied in Bezug auf die herangezogene Analytik finden. So liegen die Nachweisgrenzen bei den Komplexbildnern deutlich höher als bei den ebenfalls untersuchten Arzneimitteln. Liegen die Konzentrationen der unbehandelten Vorlage (dies war etwa beim untersuchten Abwasser des Leiterplattenherstellers der Fall) in der Nähe der Nachweisgrenzen, so können generell anhand der Gl. Nur sehr geringe Eliminationsraten erzielt werden.

$$E = \frac{c_0 - c_b}{c_0} \quad E = \frac{c_0 - c_b}{c_0}$$

(10.1)

$c_0$ .....Ausgangskonzentration

$c_b$ .....Konzentration nach erfolgter Behandlung

### **10.3 Einflußfaktoren auf den Behandlungserfolg**

Für den Behandlungserfolg sind mehrere unterschiedliche Faktoren (vgl. Abbildung 10-1) verantwortlich, die auf unterschiedlichen Gebieten zum Tragen kommen. Nachfolgend soll der Versuch einer Aufschlüsselung und kurzen Erläuterung unternommen werden.



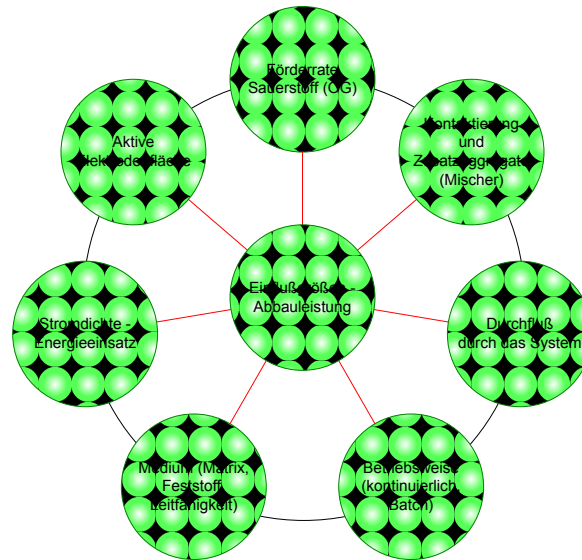


Abbildung 10-1: Übersicht der möglichen Einflußfaktoren auf die erzielbaren Eliminationsraten

- **Aktive Elektrodenfläche**

Für die erzielbare Abbauleistung ist die aktive Elektrodenfläche sowohl bei der Anodischen Oxidation, als auch bei der elektrolytischen Ozonerzeugung von großer Bedeutung. Bei den Versuchsreihen auf der Technikumsanlage konnte deutlich ein Trend, hin zu höheren Eliminationsraten bei steigender Elektrodenfläche nachgewiesen werden. Da die Umrüstung trotz des modularen Aufbaues einer Anlage mit entsprechenden Kosten verbunden ist, kommt der Abschätzung von Durchflußrate und benötigter Elektrodenfläche beim Anlagenbau eine wichtige Funktion zu.

- **Stromdichte**

Während die aktive Elektrodenfläche bei der Anlagenplanung bereits feststeht, stellt der benötigte Stromdichtenbereich für das jeweilige Medium / den jeweils zu behandelnden Schadstoff den Betriebsbereich bei der Behandlung dar. In Abhängigkeit einer leistungsfähigen Stromversorgung und den Eigenschaften des zu behandelnden Mediums (Leitfähigkeit) können während des Betriebes noch Änderungen vorgenommen werden und so z.B. auf Schwankungen der Schadstoffbeladung reagiert werden. Mit höheren Stromdichten kommt es natürlich zu einer verstärkten Erwärmung des Elektrolyten (zu behandelndes Medium bei der Anodischen Oxidation, Natriumsulfat bei der Ozonierung), in diesem Falle ist dann die Installation eines zusätzlichen Kühlaggregates zu prüfen (vgl. Cho Eun-In et al. 2005).

Generell sollte die Stromdichte so gering als möglich gewählt werden, da es bei höheren Stromdichten zu einem Anstieg des AOX-Gehaltes (bei Vorlage von Halogenen im zu behandelnden Medium) kommen kann. Zudem stellt die angelegte Stromdichte einen direkten Faktor für die Betriebskosten bei der Behandlung dar.

- **Medium**

Großen Einfluß auf den erzielbaren Behandlungserfolg hat natürlich das Medium. Je nachdem, welche Matrix vorliegt, werden etwa bei der Anodischen Oxidation unterschiedliche Oxidationsmittel gebildet (Peroxide, Persulfate, Ozon und OH-Radikale). Das Vorliegen einer relativ hohen organischen Belastung hat durch die Wirkung als sogenannter Scavenger (Radikalfänger) einen nachteiligen Effekt auf die Behandlung mittels Ozon. Da Ozon bei Vorliegen von leicht oxidierbarer organischer Matrix zunächst diese angreift, werden für die Behandlung von Spurenschadstoffen in diesen Medien höhere Dosen des Oxidationsmittels benötigt. Aus diesem Grund erscheint im Falle von stark mit organischen Stoffen beladenen Abwässern eine vorgeschaltete Filtration trotz des zusätzlichen apparativen Aufwandes als sinnvoll.

Während bei der Ozonierung die Leitfähigkeit des Mediums nicht von Bedeutung ist, hat bei der Anodischen Oxidation eine zu geringe Leitfähigkeit eine deutliche Auswirkung auf die Energieeffizienz des Verfahrens. So führt eine niedrige Leitfähigkeit über die dadurch ansteigende Spannung zu einem Anstieg der in das System eingetragenen Abwärme. Erfolgt die Behandlung des Mediums in einem Batchbetrieb, müssen daher Kühlsysteme vorgesehen werden, was letztlich zu einer Verteuerung des Systems führt. Im Falle einer zu hohen Leitfähigkeit ( $> 10 \text{ mS/cm}$ ) kann es zu einer Ausbildung von Kriechströmen kommen, da der angelegte Strom dann direkt über die hochleitfähige Flüssigkeit und nicht mehr über die Elektroden fließt. Dadurch kommt es zu einer Verringerung der Oxidationsmittelproduktion im Durchflußreaktor, wodurch letztlich ebenfalls verschlechterte Behandlungsergebnisse zu erwarten sind.

Eine weitere medienabhängige Einflußgröße auf den Behandlungserfolg / die mögliche Betriebsdauer der eingesetzten Verfahren stellt das Vorhandensein von Feststoffteilchen und Schwebstoffen dar. Bei abrasiven Teilchen (z.B. Metallspäne) kann es zum einen zu einer Beschädigung der aktiven Elektrodenoberfläche kommen, zum anderen können Schwebstoffteilchen und andere organische Stoffe zu einem Verstopfen der Durchflußreaktoren führen. Abhilfe kann hier entweder die Vorschaltung einer Filtereinheit schaffen, eine weitere Möglichkeit stellte die Vergrößerung der Spaltweiten zwischen den Plattenelektroden dar. Bei der Ozonierung ist die Einflußgröße dieser genannten Probleme von der gewählten Kon-

taktierung abhängig. Während etwa bei Blasensäulen ein hoher Organikanteil in Form von höheren Ozondosen berücksichtigt werden muß, kann es bei Sprühkammern (das Medium wird in Düsen fein versprüht und so mit dem gasförmigen Oxidationsmittel kontaktiert) zu Verstopfungen der Düsen kommen. Beim Einsatz von Schüttungen zur Oberflächenvergrößerung kann es durch die Beladung des Mediums ebenfalls zu einer Verblockung der Schüttung kommen, wodurch der Oxidationsmitteldurchsatz vermindert wird.

- **Betriebsweise**

Die Art des Betriebes stellt ebenfalls eine wichtige Einflußgröße auf den erzielbaren Behandlungserfolg dar. Hierbei ist entweder ein kontinuierlicher oder eine diskontinuierlicher Betrieb möglich. Je nach Anwendungsfall und Medium ist hierbei die optimalere Betriebsweise zu wählen.

Ein kontinuierlicher Betrieb empfiehlt sich, wenn die Behandlung im Rahmen eines einzigen Kontaktierungsvorganges (Durchfluß durch den Reaktor bei der Anodischen Oxidation, einmalige Zudosierung von Ozon bei der Ozonierung) für den Behandlungserfolg ausreichend ist. Für eine Abschätzung ist daher eine Zielvorgabe (idealerweise gesetzliche Grenzwerte und die Kenntnis der jeweiligen Vorlagenkonzentration des zu behandelnden Parameters) notwendig. Weiters ist ein kontinuierlicher Betrieb dann vorzusehen, wenn es zu einem kontinuierlichen Anfall des zu behandelnden Mediums in hohen Durchflußraten kommt, da in diesen Fällen die Zwischenlagerung bis zur Behandlung nicht wirtschaftlich und auch oftmals schlichtweg nicht möglich ist (Beispiel Kläranlage).

Ein Batchbetrieb sollte bei Medien mit entsprechend hoher Schadstoffbeladung eingesetzt werden, wo ein Behandlungsdurchgang zur Erreichung der Behandlungsziele nicht ausreichend ist und der Anfall des Mediums relativ gering ausfällt, bzw. der Abfallstrom nur sporadisch auftritt. Diese Vorgaben treffen oftmals auf den industriellen Bereich zu, wo neben dem Produktstrom auch ein Abfallstrom anfällt, der nach einer Zwischenlagerung einer Behandlung zugeführt wird. Durch den Einsatz eines Batchbetriebes können bei hohen Durchflußraten die Aggregate zur Oxidationsmittelproduktion (Elektrodenfläche und Anzahl, Ozongenerator) geringer dimensioniert werden.

- **Durchflußrate**

Bei den Versuchen konnte gezeigt werden, daß mit einer Erhöhung der Durchflußraten in einem kontinuierlichen Betrieb die Behandlungsleistung durch die Verringerung der Kontakt-

zeit abnimmt. Bei Nutzung einer diskontinuierlichen Behandlung kann durch die Steigerung der Umwälzungen der Abbau allerdings beschleunigt werden.

- **Zusatzaggregate / Mischersysteme**

Im Rahmen der Labor-Versuchsreihen wurden mehrere unterschiedliche Zusatzaggregate zur Verbesserung der Kontaktierung ausgetestet, dabei zeigte sich eine verbesserte Abbauleistung bei der Nachschaltung eines statischen Mischers im Rahmen der Behandlung von synthetischem, mit EDTA dotiertem Abwasser. Der Einsatz zusätzlicher Aggregate ist eine gute Möglichkeit, um die Kontaktierung des Oxidationsmittels (z.B. Ozon in Wasser) zu verbessern und findet in der Industrie und Abwassertechnik bereits breite Anwendung. (Sulzer, 2009)

- **Förderrate im Ozongenerator / Förderdrücke**

Bei der Ozonerzeugung über stille elektrische Entladung wird neben den konstruktiven Vorgaben, wie die z.B. die Abmessungen der Kathodenröhre, über die Betriebsparameter (Feuchtegehalt des Rohgases, Temperatur,...) die erzielbaren Ozonkonzentrationen definiert.

Durch die Variation des Förderrate an Rohgas (im Projekt wurde Sauerstoff aus Druckgasflaschen genutzt, dabei wurden andere Betriebsvariablen wie Feuchtegehalt und Temperatur und Spannung konstant gehalten) kann die Kontaktzeit des Gases in der Kathodenröhre gesteuert werden. Im Rahmen von Versuchen wurde der Einfluß auf die erzielbare Ozonkonzentration im Bereich von 0,5 L/min bis 3 L/min bei konstanter Spannung untersucht. Bei einem geringen Volumenstrom verbleibt das Rohgas länger in der Kathodenröhre, hierdurch können höhere Reaktionsausbeuten erzielt werden. Bei geringeren Förderraten stehen also höhere Ozonkonzentrationen zur Verfügung.

## **10.4 Wirtschaftliche Betrachtungen**

Für die wirtschaftlichen Betrachtungen wurden zwei unterschiedliche Szenarien für die Anodische Oxidation und die Ozonierung durchgespielt. Zum einen wurde der Einsatz in der pharmazeutischen Industrie, im Rahmen der Behandlung von hochkontaminierten Spülabwässern abgeschätzt, eine weitere Berechnung wurde für die Behandlung von kommunalen Kläranlagenabläufen vorgenommen. Angesichts der unterschiedlichen Konzentrationsbereiche (mg/L vs. ng/L) und der unterschiedlichen Durchflußraten (1,5 m<sup>3</sup>/h gegenüber rund

417m<sup>3</sup>/h auf der Kläranlage) fand auch die Betriebsweise (Batch-Betrieb, kontinuierlicher Betrieb) Eingang in die Kalkulationen.

Bei beiden Berechnungsbeispielen wurde für die Festlegung der Ausgangsparameter (Behandlungsdauer, Zielvorgaben) auf einschlägige Artikel zurückgegriffen, diese dienten in weiterer Folge auch zu einem Vergleich der ermittelten Kosten mit möglichen anderen Behandlungsverfahren.

Für die Abschätzung der Kosten zeigte sich deutlich, daß vor allem die Betriebskosten für eine Berechnung der Kosten pro m<sup>3</sup> an zu behandelndem Medium von Relevanz sind. Demgegenüber treten die Anschaffungskosten – vor allem bei großen Anlagen und Durchflußraten – in den Hintergrund.

Für die Behandlung der kontaminierten Spülabwässer mittels Anodischer Oxidation bewegen sich die Kostenabschätzungen im Bereich von 0,42 €/m<sup>3</sup>, die Kosten für die Ozonierung mit den Aggregaten aus dem Projekt dürften um die 0,45 €/m<sup>3</sup> zu liegen kommen.

Bei der Abschätzung für die großen Durchflußraten auf einer kommunalen Kläranlage wurde für beide Behandlungsstufen Kosten im Bereich von 0,05 €/m<sup>3</sup> erhalten. Die Kostenabschätzungen bewegen sich damit am unteren Ende der facheinschlägigen Kalkulationen für diese Anwendung. Hierbei muß allerdings bedacht werden, daß mangels der gesetzlichen Regelungen (Grenzwerte) keine einheitlichen Zielvorgaben existieren und daher Analysengrenzen herangezogen werden. Diese sind aber wiederum von den eingesetzten Analyseverfahren abhängig. Zudem wären Grenzwerte ja über den Bestimmungs- und Nachweisgrenzen angesiedelt.

## **10.5 Zentrale vs. dezentrale Behandlung**

Im Rahmen des Projektes sollte neben der prinzipiellen Überprüfung der Behandelbarkeit von arzneimittelhaltigen Abwässern und der Entwicklung eines Verfahrens (respektive der Ermittlung von Betriebsparametern und optimalen Einstellungen) auch eine Aussage über den bevorzugten Einsatzbereich dieses Verfahrens getroffen werden.

Für die Beantwortung der Fragestellung müssen zumindest drei Faktoren berücksichtigt werden:

- Medienzusammensetzung (Konzentrationen)
- Frachten
- Etwaig notwendige Vorbehandlungen (Verfahrenstechnischer Aufwand)

### 10.5.1 Medienzusammensetzung

Im Hinblick auf die relevanten Emittenten von Arzneimitteln wurden im Rahmen der Versuchstätigkeiten auch die Inputkonzentrationen der zu behandelnden Substanzen erfaßt. Zusammen mit den durchschnittlich anfallenden Volumenströmen wurden die hieraus resultierenden Frachten berechnet. Schon bei dem Vergleich der Konzentrationen zeigte sich, daß die Proben des Kläranlagenablaufes – mit Ausnahme der Substanzen Diazepam, Trimethoprim und Coffein die höheren Wirkstoffkonzentrationen aufweisen. Dies erklärt sich durch die vorwiegende Nutzung dieser Substanzen im ambulanten Bereich.

Für die Behandlung von Krankenhausabwässern gibt es – trotz fehlender Grenzwerte – bereits einige Praxisbeispiele im Technikumsmaßstab. So wurde etwa in einem Krankenhaus in Nordrhein-Westfalen eine Membranfiltrationsanlage zur separaten Behandlung der hochkontaminierten Abwasserströme eingesetzt. Für den Einsatz der Membrantechnologie wurde mit Kosten im Bereich von 1,6 €/m<sup>3</sup> (reine Betriebskosten) für die Versuchsanlage gerechnet (Flöser & Ternes 2008).

In einem Krankenhaus in Gelsenkirchen soll das ganze Schmutzwasser des Krankenhauses (1000 EW) in einem Forschungsprojekt über eine Kombination aus Membranbioreaktor, Ozonierung und Pulveraktivkohlestufe behandelt werden. Durch die Einbeziehung mehrerer unterschiedlicher Behandlungskonzepte sollen die Vor- und Nachteile der Verfahren unter realistischen Bedingungen getestet werden und etwaige Kombinationsmöglichkeiten überprüft werden. Die Anlage soll noch 2009 genehmigt werden und Mitte 2010 in Betrieb gehen. Zunächst ist bis 2011 die Einleitung des Krankenhausablaufes in die örtliche kommunale Kläranlage geplant, bis zum Auslaufen des Forschungsprojektes soll dann entschieden werden, ob durch die Behandlungsstufen auch eine Direkteinleitung in den Vorfluter möglich ist. (Grün et al. 2009)

Für den Einsatz einer Reinigungsstufe für Spurenschadstoffe ist idealerweise aber das Vorhandensein einer Trennkanalisation Voraussetzung. So wurden beispielsweise die Proben des Krankenhausabwassers aus einer Mischkanalisation bezogen. Hierbei kommt es zu Verdünnungseffekten durch den Eintrag von Niederschlagswässern, wodurch auch nicht- und minderbelastete Abwasserströme einer Behandlung zugeführt werden. So ist vor allem der Anfall im Küchenbereich (Spülabwasser der Früh-, zu Mittag und zu Abend) zu nennen. Bei den durchgeführten Versuchen und Analysen fielen vor allem die extrem hohen Coffeinkonzentrationen auf. Dies läßt sich einerseits durch die Toilettenabwässer der Patienten erklären, da die Probenahmen für die unbehandelten Vorlagen allerdings immer an Vormittagen durchgeführt wurden (Probenahmezeiten von 09:00 bis etwa 11:00) besteht allerdings

die Vermutung, daß kalter Kaffee welcher vom Frühstück übriggeblieben war, in der Krankenhausküche über die Kanalisation entsorgt wurde.

Die höheren Konzentrationen im Kläranlagenablauf der Kläranlage im Vergleich zum Krankenhausabwasser decken sich mit den Ergebnissen aus anderen Untersuchungen in Krankenhausabläufen in Berlin und Freiburg (Flöser & Ternes 2008).

Die Konzentrationsunterschiede können dabei durch mehrere Faktoren erklärt werden. Zum einen kommt es – bedingt durch Einsparungen im medizinischen Bereich (Verringerung der Bettenzahl pro Einwohner) – zu einer Verringerung der durchschnittlichen Aufenthaltsdauer bei stationären Krankenhausaufenthalten. Seit den 60er-Jahren des vorigen Jahrhunderts ist etwa die durchschnittliche Aufenthaltsdauer stetig von etwa 22 Tage auf aktuell rund eine Woche zurückgegangen (vgl. Statistik Austria 2009 – Dauer von stationären Aufenthalten in Krankenanstalten seit 1960; siehe Anhang). Es werden beispielsweise vermehrt Untersuchungen und Behandlungen am Patienten in ambulanter Form durchgeführt, für die der Patient vor einigen Jahren noch einen mehrtägigen Spitalsaufenthalt einplanen mußte. Die Durchführung etwa von Röntgenuntersuchungen und Chemotherapien in ambulanter Form führt allerdings dazu, daß die an den Patienten verabreichten Arzneimittel über die privaten Haushalte in die kommunalen Kläranlagen gelangen. So konnten etwa in verschiedenen Forschungsvorhaben selbst Röntgenkontrastmittel und Mittel aus der Krebstherapie in höheren Konzentrationen in Kläranlagenabläufen als in Krankenhausabwässern vorgefunden werden.

Eine weitere Ursache weshalb die Arzneimittelkonzentrationen in der kommunalen Kläranlage höher waren als im Krankenhausabwasser erklärt sich durch die für die Analyse / die Behandlungsversuche ausgewählten Substanzen. Seitens des Umweltbundesamtes wurde diese Leitsubstanzen vorgeschlagen (vgl. Tabelle 4-1), da Analysenverfahren hierfür vorhanden, die Analysenkosten durch parallele Erfassung mehrerer Vertreter einer Substanzgruppe möglich sind und letztlich aufgrund von einschlägigen Erfahrungen ein Vorhandensein in den diversen Abläufen vermutet werden konnte. Mehrere der für die Analysen herangezogenen Arzneimittelwirkstoffe kommen allerdings in Medikamenten vor, die entweder chronisch Krankheiten lindern sollen (vgl. Carbamazepin zur Behandlung von Epilepsie), oder die vom Hausarzt als Antibiotika im Fall von Infektionen (etwa Trimethoprim bei Harnwegsinfekten) über Rezepte an die Patienten verschrieben werden. Das heißt, diese Wirkstoffe werden vorwiegend über die privaten Haushalte emittiert und gelangen so über die Kanalisation in die Kläranlagen. Diese bündeln sozusagen die diffusen Einträge der Privathaushalte.

### 10.5.2 Frachten

Bei der Berechnung der Frachten – basierend auf den Kläranlagendaten für Oktober 2006 und den jährlichen Probenahmeprotokollen des LKH zeigte eine weitere Verschiebung des Hauptanfalls an betrachteten Arzneimitteln in Richtung Kläranlagenablauf. Dies ist auf die hohen Durchflußraten der Kläranlage (im Mittel für Oktober 2006 ca. 10.079 m<sup>3</sup>/d) im Vergleich zum Tagesaufkommen bei der Mischkanalisation des beprobten Krankenhauses (im Mittel 228 m<sup>3</sup>/d) zurückzuführen. Während etwa bei den Konzentrationen an Diazepam, Trimethoprim und Coffein noch (weitaus) höhere Konzentrationen im Krankenhausabwasser vorgefunden wurden, ergibt sich durch die geringen Volumenströme, daß nur noch die Coffein-Frachten im Krankenhausabwasser den Haupteintrag darstellen. In Tabelle 10-1 ist hierzu ein prozentueller Vergleich der Frachten (bezogen auf den Kläranlagenablauf) dargestellt.

Tabelle 10-1: LKH-Frachten bezogen auf den Kläranlagenablauf

Parameter [%]	Carbamazepin	Diazepam	Sulfamethoxazol	Trimethoprim	Erythromycin	Josamycin	Roxithromycin	Coffein
Mittel	0,11	5,44	0,88	16,89	1,17	0,32	0,41	4731,10
min	0,03	2,36	2,01	2,44	0,51	3,36	2,36	6111,79
max	0,17	7,69	0,41	31,20	1,16	0,10	0,17	3093,12

Die vergleichsweise geringen Frachten decken sich mit Vergleichsuntersuchungen aus Deutschland (vgl. Flöser & Ternes 2008)

### 10.5.3 Vorbehandlung

Beim Einsatz der untersuchten Verfahren ist eine Vorbehandlung (Abfiltrierung des Feststoffanteils) vorzusehen, da zum einen die Ozondosis bei der Behandlung mittels Ozonierung durch die Verringerung des Organikanteils ebenfalls reduziert werden kann. Zum anderen ist es möglich, bei einer vorgeschalteten Abtrennung der Schwebstoffe eine Verringerung der Spaltweiten zwischen den Elektroden bei den Durchflußreaktoren der Anodischen Oxidation zu realisieren. Hierdurch kann die Energieeffizienz (geringere Spannung, verminderter Leistungsaufwand) erhöht werden, wodurch Aufheizungseffekte vermindert und die Behandlungskosten gesenkt werden können.

Eine Vorreinigung von separaten Krankenhausabwässern aus medizinischen Abteilungen (z.B. Intensivstation, Onkologie, Röntgenabteilung) wurde auch in anderen Forschungsprojekten durchgeführt, die eine Behandlung mit anderen Verfahren untersuchen.



So ist etwa bei der Behandlung mittels UV-Oxidation eine vorangehende Filtrierung sinnvoll, um die Trübung zu verringern und somit den Transmissionsgrad der UV-Strahlen im Medium zu erhöhen, wodurch der Behandlungseffekt verbessert wird. (Kabasci et al. 2007)

Hinsichtlich der Vorbehandlung kann zwischen einer Separation von Patientenurin direkt beim Anfallsort und einer vorgelagerten Behandlung unterschieden werden. Bei der Separierung findet nur eine Abtrennung der Fraktion über eine physikalische Trennmethode statt. Ein Beispiel stellen die in der Schweiz entwickelten NOMIX-Toiletten dar. In diesen erfolgt eine Abtrennung des Patientenurins von den Feststoffen. Der konzentrierte Urin wird dann der eigentlichen Behandlung zugeführt. Nachteilig ist hierbei allerdings die oftmals mangelnde Akzeptanz der Benutzer und die Verlegung der Rohrleitungen durch die Ausbildung von Struvit. (Udert 2007)

Eine kostengünstige Methode der Vorbehandlung stellen Absetztanks dar. Diese wurden beispielsweise bei der Behandlung von Krankenhausabwasser mit einer Kombination aus UV-Oxidation und Ozonierung eingesetzt. Über einen Absetztank kann eine Sedimentation der Fest- und Schwebstoffe realisiert werden. Als zusätzlicher Vorteil kann hierbei die Möglichkeit einer kontinuierlichen Beschickung der Behandlungsaggregate angeführt werden, da der Absetztank auch eine Pufferfunktion übernehmen kann. Beim Einsatz eines Absetztanks muß allerdings eine möglicherweise auftretende Geruchsproblematik durch die Absetz- und Stillstandszeiten berücksichtigt werden.

#### **10.5.4 Abschließende Bewertung**

Anhand der durchgeführten Versuche konnte für beide denkbaren Einsatzbereiche – also sowohl im Bereich der kommunalen Kläranlagen, als auch beim Anfall direkt in Krankenhäusern) die potentielle Eignung der beiden Technologien zur Behandlung von Arzneimittelwirkstoffen nachgewiesen werden.

Während bei der Behandlung von kommunalen Kläranlagenabläufen allerdings eine Behandlung im kontinuierlichen Betrieb zur Unterschreitung der Nachweisgrenzen der Parameter ausreichend war, mußte beim Einsatz bei Krankenhausabwässern auf einen Batchbetrieb gesetzt werden, um vergleichbare Eliminationsraten erzielen zu können. Wie die Tabelle 10-2 zeigt, standen aber bei den Laborversuchen einer aktive Elektrodenfläche von 14 cm<sup>2</sup> pro L Medium /h auf der Technikumsanlage (hier ist nur der kleinste Reaktor aufgeführt) nur eine aktive Fläche von 4 cm<sup>2</sup> gegenüber.

Tabelle 10-2: Vergleich Elektrodenfläche vs. Durchfluß

Parameter	Labor LVA	Technikum R01
A: Fläche gesamt [cm <sup>2</sup> ]	352	993
Q: Durchfluß [L/h]	26	250
A/Q	14	4

Trotz eines ungünstigeren Flächenverhältnisses von 1:6 konnten also im Technikumsbereich bessere Resultate erzielt werden. Dies erklärt sich durch die hohe organische Belastung des unbehandelten Krankenhausablaufes (im Schnitt rund 544 mg O<sub>2</sub>/L) im Vergleich zum gereinigten Kläranlagenablauf (rund 31 mg O<sub>2</sub>/L). Eine vorgeschaltete Behandlung (Sedimentation, Filtration) wäre also für die zielführende Behandlung der Krankenhausabwässer sinnvoll.

Ein Vergleich der Kosten für die Behandlung der Krankenhausabwässer (bzw. hochkontaminierter Branchenabwässer) mit den Kosten für die Behandlung durch eine dem Ablauf einer kommunalen Kläranlage nachgeschaltete Stufe zeigt, daß bei den Branchenabwässern mit deutlich höheren Kosten gerechnet werden muß. Während bei der Kalkulation für Branchenabwässer spezifische Kosten von 50 bis 40 €-Cent pro m<sup>3</sup> erhalten wurden, konnten für die Behandlung im Rahmen einer zusätzlichen Kläranlagenstufe geschätzte Kosten im Bereich von 5 €-Cent pro m<sup>3</sup> ermittelt werden. Auch in anderen Forschungsprojekten wurden für die Behandlung von Krankenhausabwässern deutlich höhere Aufwendungen errechnet. So kalkulierten Kabasci et al. 2007 etwa für die Behandlung mittels Ozon Kosten von 5,6 €/m<sup>3</sup>. Trotz dieser nur groben Abschätzungen und des Prototypcharakters der eingesetzten Aggregate dürften auch nach einer Optimierung die Kosten bei der Behandlung im Krankenhaus deutlich höher als bei einer Behandlung auf der Kläranlage liegen. Zudem würde eine Behandlung nur dann Sinn machen, wenn die Behandlung im Krankenhaus eine Einleitung der Abwässer in den Vorfluter ermöglicht, da sonst im Endeffekt zwei Behandlungen durchgeführt werden.

Eine Betrachtung der Frachten an Arzneimittelrückständen in den Abwasserströmen zeigt, daß die diffusen Einleitungen aus privaten Haushalten deutlich gegenüber den Frachten in Krankenhäusern dominieren. Dies erklärt sich unter anderem durch den verstärkten Trend zur ambulanten Betreuung und Behandlung selbst intensivmedizinischer Problemstellungen wie z.B. der Chemotherapie.

Eine mögliche Behandlung von Krankenhausabwässern könnte sich in der Notwendigkeit ergeben, das Auftreten und den Eintrag von multiresistenten Keimen in das Ökosystem zu vermeiden. So wurden beispielsweise bei Krankenhausabwasser und in kommunalem Ab-

wasser mit Klinikeinfluß multiresistente Keime gefunden, die eine dezentrale Behandlung von Krankenhausabwasser als sinnvoll erscheinen lassen. Die Datenlage ist hierbei allerdings noch nicht eindeutig, da zwischen einzelnen Proben deutliche Unterschiede verzeichnet wurden. (Flöser & Ternes 2008)

Ein mögliches Einsatzgebiet einer dezentralen Behandlung stellen neben Krankenhäusern die Altersheime da. Angesichts der Überalterung der Gesellschaft und des höheren Medikamentenbedarfs im Alter dürften hier Arzneimittelrückstände in vergleichsweise hohen Konzentrationen auftreten, da es sich ja um stationäre Einrichtungen handelt.

Generell wäre eine Abschätzung der Arzneimittelkonzentrationen durch mathematische Modelle über die Verbrauchsdaten sinnvoll, da die Konzentrationen und Frachten an Arzneimittelrückständen von demographischen Parametern (Bevölkerungsstruktur) und der jeweils vorhanden ökonomischen, ökologischen und medizinischen Infrastruktur (Vorhandensein von Pharmazeutischer Industrie, Kläranlagen, medizinischen Einrichtungen und Seniorenheimen) abhängt. Über eine Risikoabschätzung könnten Umweltqualitätsnormen – ähnlich wie in der Wasserrahmenrichtlinie – ausgegeben werden und lokale Punktquellen, welche zu einer Überschreitung dieser Vorgabewerte führen, zielgerichtet mit zusätzlichen Behandlungsstufen ausgerüstet werden.

# 11 VERZEICHNISSE

## 11.1 Tabellen

Tabelle 2-1: Oxidationspotential verschiedener Oxidationsmittel nach Töster et al., 2002 .....	9
Tabelle 2-2: Derzeit am Markt erhältliche Elektroden (Adamant, 2009) (Condias, 2009) (pro aqua, 2009) (Schelch et al., 2007).....	16
Tabelle 2-3: Übersicht der Vor- und Nachteile beim Einsatz der MPCVD-Elektrode zur Ozonerzeugung.....	24
Tabelle 2-4: Wärmeleitfähigkeit unterschiedlicher Materialien .....	25
Tabelle 2-5: Thermische Längenausdehnungskoeffizienten unterschiedlicher Materialien ...	28
Tabelle 2-6: Übersicht der Vor- und Nachteile beim Einsatz der BDD-Ti-Elektrode zur Ozonerzeugung.....	28
Tabelle 2-7: Technische Daten Ozongenerator Oxy3 O-1011 .....	33
Tabelle 2-8: Verfahrensvergleich elektrolytische Ozonproduktion und Erzeugung mittels Corona-Entladung .....	34
Tabelle 2-9: Verfahren für die Dispergierung von Gasen (Ozon) in Wasser .....	35
Tabelle 2-10: Technische Daten Venturi-Injektor, Laboranlage .....	40
Tabelle 2-11: Technische Daten Venturi-Injektor, Technikumsanlage .....	41
Tabelle 3-1: Verteilungskoeffizient und Löslichkeit der untersuchten Arzneimittel.....	48
Tabelle 4-1: Leitsubstanzen für die analytische Auswertung des Projektes .....	53
Tabelle 4-2: Zusätzliche Leitsubstanzen für die analytische Auswertung des Projektes .....	55
Tabelle 4-3: Carbamazepinhaltige Arzneimittel und ihre Hersteller .....	58
Tabelle 4-4: Detektierte Konzentrationen an Carbamazepin in Abhängigkeit vom Gewässertyp (Mersmann 2003, S.22) .....	59
Tabelle 4-5: Diazepamhaltige Arzneimittel und ihre Hersteller .....	61
Tabelle 4-6: Koffeinhaltige Arzneimittel und ihre Hersteller .....	63
Tabelle 4-7: Auswahl an koffeinhaltigen Getränken.....	65
Tabelle 4-8: Erythromycinhaltige Arzneimittel und ihre Hersteller.....	67
Tabelle 4-9 Antibiotikarückstände in deutschen Oberflächengewässern (Sattelberger 1999 S.30).....	69
Tabelle 4-10: Trimethoprimhaltige Arzneimittel und ihre Hersteller .....	72

Tabelle 4-11: Übersicht zur akuten und chronischen Toxizität von Nonylphenol (UBA Fact Sheet 2009).....	77
Tabelle 4-12: Bisphenol A im Zu- und Ablauf von Kläranlagen (Scharf & Sattelberger, 1999) .....	78
Tabelle 5-1: Eingesetzte Reaktoren für die Anodische Oxidation, Rohdaten .....	79
Tabelle 5-2: Technische Daten der eingesetzten Netzgeräte .....	80
Tabelle 5-3: Eingesetzte Reaktoren für die elektrolytische Ozongewinnung .....	83
Tabelle 5-4: Technische Daten des Netzgerätes für die elektrolytische Ozongewinnung .....	83
Tabelle 5-5: Übersicht der verwendeten Netzgeräte .....	90
Tabelle 5-6: Daten der Durchflußzellen für die Technikumsanlage .....	93
Tabelle 6-1: Übersicht der Einstellungen zu den Vorversuchen .....	100
Tabelle 6-2: Übersicht der Einstellungen zu den UBA-Versuchen.....	101
Tabelle 6-3: Übersicht der Einstellungen zu den Versuchen mit den Branchenabwässern ..	103
Tabelle 6-4: Versuchseinstellungen zur photometrischen Bestimmung des gelösten Ozons .....	103
Tabelle 6-5: Übersicht Toxizitäts-Versuche.....	104
Tabelle 6-6: Übersicht Vorversuche-Ozonierung .....	105
Tabelle 6-7: Übersicht UBA-Ozonierung .....	105
Tabelle 6-8: Übersicht Branchenabwässer-Ozonierung.....	106
Tabelle 6-9: Tabelle „Übersicht Elektrodenbauformen .....	107
Tabelle 6-10: Übersicht Kombinierung .....	108
Tabelle 6-11: Vorversuch auf der Technikumsanlage.....	110
Tabelle 6-12: Weitere Versuche auf der Technikumsanlage .....	110
Tabelle 6-13: Serienschaltungen der Reaktoren auf der Technikumsanlage .....	111
Tabelle 6-14: Übersicht Branchenabwasser-Labor .....	112
Tabelle 6-15: Übersicht Optimierungsversuche mit Ozonierung-Labor .....	113
Tabelle 6-16: Übersicht Kombinationsversuche-Labor .....	114
Tabelle 6-17: Übersicht Kombinationsversuche-Technikum .....	115
Tabelle 6-18: Übersicht Kombinationsversuche-erweiterter Feldversuch .....	115
Tabelle 7-1: Analytikparameter .....	117
Tabelle 7-2: Synthetisches Abwasser, Zusammensetzung gemäß EG Nr. 648/2004 .....	118

Tabelle 7-3: Einwaagen für die Stammlösung.....	119
Tabelle 7-4: Übersicht der Einstellungen für die automatische Probenahme .....	123
Tabelle 8-1: Übersicht der Konzentrationsbereich der untersuchten Leitsubstanzen .....	130
Tabelle 8-2: Frachtenvergleich Kläranlage vs. Krankenhaus.....	131
Tabelle 9-1: Anschaffungskosten und sonstige Vorgaben – Fallbeispiel 1 .....	168
Tabelle 9-2: Abschätzung Peripheriegeräte – Fallbeispiel 1 .....	169
Tabelle 9-3: Betriebskosten – Fallbeispiel 1.....	170
Tabelle 9-4: Anschaffungskosten und sonstige Vorgaben – Fallbeispiel 2 .....	171
Tabelle 9-5: Anschaffungskosten für Zusatzaggregate – Fallbeispiel 2.....	172
Tabelle 9-6: Betriebskosten – Fallbeispiel 2.....	172
Tabelle 9-7: Betriebskosten – Fallbeispiel 2 (Rosenwinkel et al. 2009).....	174
Tabelle 9-8: Spezifische Jahreskosten für die Ozonierung und Pulveraktivkohle (Abegglen et al. 2009).....	175
Tabelle 10-1: LKH-Frachten bezogen auf den Kläranlagenablauf .....	188
Tabelle 10-2: Vergleich Elektrodenfläche vs. Durchfluß .....	190

## 11.2 Abbildungen

Abbildung 2-1: Arbeitsbereich für unterschiedliche Elektrodenmaterialien bezogen auf das Potential der Standardwasserstoffelektrode nach Tröster et al., 2002 .....	10
Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Herstellung von Diamantelektroden .....	13
Abbildung 2-3: Passivierungseffekt bei BDD-Elektroden auf Ti-Trägermaterial.....	13
Abbildung 2-4: Herstellung von BDD-Elektroden auf einem Kunststoffträger .....	15
Abbildung 2-5: Stromdichte bei einer Plattenelektrode .....	16
Abbildung 2-6: Schema einer Reaktorzelle mit sechs plattenförmigen Diamantelektroden – Spannungsquelle (1), Gehäuse (2), zu behandelndes Fluid (3), Diamantelektrode (4), Kontaktierungselektroden (5).....	17
Abbildung 2-7: Gesamtchlorgehalt in Abhängigkeit der aktiven Fläche und der angelegten Stromdichte, UB: unbehandelte Wasserprobe, R3K: 9 Platten; R2K: 6 Platten und R1K: 3 Platten.....	19
Abbildung 2-8: Im Projekt eingesetzte Erzeugungsverfahren .....	20
Abbildung 2-9: Komponenten für den Betrieb eines auf Elektrolyse basierenden Ozongenerators und nachgeschaltete Aggregate.....	22

Abbildung 2-10: Schematischer Aufbau des Generators zur elektrolytischen Ozongewinnung .....	23
Abbildung 2-11: Eingesetzte anodentypen (a) einseitig beschichtet, (b) beidseitig beschichtet, (c) Kathode .....	26
Abbildung 2-12: Schematischer Aufbau für eine Corona-Entladung zur Ozonerzeugung (Langlais et al. 1991, S 106).....	29
Abbildung 2-13: Ozonerzeugung mittels stiller elektrischer Entladung – Ozongenerator inklusive Hilfsaggregate und Reaktionskammer .....	30
Abbildung 2-14: Ozonerzeugung mittels Kathodenröhre – Versuchsaufbau im Projekt .....	32
Abbildung 2-15: Im Projekt eingesetzte Kontaktierungsmethoden für die Ozonierung .....	36
Abbildung 2-16: Schematische Darstellung der Reaktionssäule; A: ohne Füllkörper; B: mit Füllkörper; C: mit O <sub>3</sub> -Absaugung .....	37
Abbildung 2-17: Schematische Darstellung der Bauformen von Blasensäulen; A: Batch-Betrieb im Labormaßstab mit unterschiedlichen O <sub>3</sub> -Verteilern; B: Kontinuierlicher Betrieb im Technikumsmaßstab .....	38
Abbildung 2-18: Schematischer Aufbau eines Venturi-Injektors für die Kontaktierung von O <sub>3</sub> mit Wasser .....	39
Abbildung 2-19: Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeiten und des Differenzdruckes $\Delta p$ vom eingestellten Volumenstrom Q, Laboranlage .....	41
Abbildung 2-20: Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeiten und des Differenzdruckes $\Delta p$ vom eingestellten Volumenstrom Q, Technikumsanlage .....	42
Abbildung 2-21: Link: Schematischer Aufbau des Statischen Mischer für die Labor- und Technikumsversuche; Rechts: Aufnahme vom Einsatz des Mischers im Laborbereich ..	43
Abbildung 2-22: Durchtrittsgeschwindigkeit im Statischen Mischer in Abhängigkeit von der axialen Verschiebung der Mischerkomponenten .....	44
Abbildung 3-1: Mögliche Eintragspfade von Arzneimitteln in das aquatische Ökosystem (Türk 2006).....	51
Abbildung 3-2. Altersstruktur und Verbrauch an Arzneimittel.....	52
Abbildung 3-3: Abhängigkeit des Medikamentenverbrauches vom Lebensalter.....	52
Abbildung 4-1: Jahresverbrauch an ausgewählten Arzneimittel in Österreich (Hauptverband der Sozialversicherungsträger 2007) .....	54
Abbildung 4-2: Pro-Kopf-Jahresverbrauch an ausgewählten Arzneimittel in Österreich (Hauptverband der Sozialversicherungsträger 2007) .....	55

Abbildung 4-3: Die Strukturformel von Carbamazepin (Rohweder 2003, S.23) und Oxcarbazepin (Pharmazeutische Zeitung 2008).....	56
Abbildung 4-4: Der Metabolismus von Carbamazepin (Rohweder 2003, S.15).....	57
Abbildung 4-5: Verordnungen von Carbamazepin in Österreich (2006/2007) (Hauptverband der Sozialversicherungsträger 2007) .....	58
Abbildung 4-6 Die Strukturformel von Diazepam (Rohweder 2003) .....	60
Abbildung 4-7 Metabolismus von Diazepam (West Midlands Toxicology Laboratory).....	61
Abbildung 4-8: Verordnungen von Diazepam in Österreich (2006/2007) (Hauptverband der Sozialversicherungsträger 2007) .....	62
Abbildung 4-9: Die Strukturformel von Coffein (GESTIS, 2009) .....	63
Abbildung 4-10: Strukturformel von Erythromycin bzw. Clarithromycin (Rohweder 2003) .....	66
Abbildung 4-11: Verordnungen von Erythromycin in Österreich (2006/2007).....	68
Abbildung 4-12: Strukturformel von Josamycin (Österreichische Gesellschaft für Antimikrobielle Chemotherapie 2008).....	69
Abbildung 4-13: Verordnungen von Josamycin in Österreich (2006/2007).....	70
Abbildung 4-14: Strukturformel von Trimethoprim (Hembrock-Heger et al. 2007).....	71
Abbildung 4-15: Verordnungen von Trimethoprim in Österreich (2006/2007).....	72
Abbildung 4-16: Strukturformel von Sulfamethoxazol (Rohweder 2003, S.26) .....	73
Abbildung 4-17: Verordnungen von Sulfamethoxazol in Österreich (2006/2007) .....	74
Abbildung 4-18: EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure) und NTA (Nitrilotriessigsäure).....	76
Abbildung 4-19: Strukturformel von Nonylphenol und Octylphenol (UBA 2009 – Fact Sheet) .....	77
Abbildung 4-20: Strukturformel von Bisphenol A (Umweltbundesamt 2009 – Fact Sheet) ....	78
Abbildung 5-1: Elektrodenfläche (links), Katalysator mit Gehäuse (mitte), Katalysator auf MO-Basis .....	80
Abbildung 5-2: Reaktor für die Behandlung der UBA-Versuche .....	82
Abbildung 5-3: Schlauchpumpe und Reaktor, Branchenabwasser-Versuche.....	82
Abbildung 5-4: Reaktor mit Meßarmatur inkl. Sensoren und Katalysator .....	82
Abbildung 5-5: Vorlage und Membranpumpe, UBA-Versuche .....	82
Abbildung 5-6: Reaktoren, Meßarmatur und Katalysator .....	82
Abbildung 5-7: Ausschnitt der Meßarmatur, Blasenbildung aufgrund der Oxidationsmittel ...	82
Abbildung 5-8: Prototyp des OG im Abzug + Reaktionskammer (links).....	86



Abbildung 5-9: Reaktionskammer .....	86
Abbildung 5-10: Eindüsung des erzeugten Ozons .....	86
Abbildung 5-11: Volldiamantelektroden, gummiummantelt .....	86
Abbildung 5-12: Keramikträger mit Gummierung .....	86
Abbildung 5-13: Diamantelektroden auf Ti-Oxid-Träger (links einseitig, rechts doppelseitig beschichtet).....	86
Abbildung 5-14: Prototyp d. Ozongenerator, links: O <sub>3</sub> -Öffnung, rechts: H <sub>2</sub> -Öffnung .....	86
Abbildung 5-15: Weiterentwickelter Ozongenerator, links: Abwasserpumpe, rechts: Elektrolytpumpe .....	87
Abbildung 5-16: Zufuhr des generierten Ozons in die Reaktionssäule .....	87
Abbildung 5-17: Membran .....	87
Abbildung 5-18: Innere des Elektrolyttanks.....	87
Abbildung 5-19: Reaktions-Säule mit Glasperlen, 6 mm.....	87
Abbildung 5-20: Ozonerzeugung mittels Corona-Entladung, Venturi-Injektor.....	88
Abbildung 5-21: Poröse Körper für den Einsatz in einer Blasensäule.....	88
Abbildung 5-22: Einsatz einer porösen Kugel für die Kontaktierung mittels Blasensäule .....	88
Abbildung 5-23: Optischer Vergleich, Vor- und nach der Ozonierung (Bleicheffekte) .....	88
Abbildung 5-24: links: Trockenraum mit Steuerung; rechts: Naßraum mit den Reaktoren ....	89
Abbildung 5-25: links: Netzgeräte von vorne; rechts: Anschlüsse der Netzgeräte hinten; oben: Umpoleinrichtung .....	91
Abbildung 5-26: Netzgeräte-Display mit Soll- und Istwert.....	91
Abbildung 5-27: Schlauchpumpe mit und ohne Schläuche.....	92
Abbildung 5-28: Durchflußmesser mit Schwebekörper (liegend photographiert).....	92
Abbildung 5-29: links: Umpolung; rechts: SPS-Steuerung.....	93
Abbildung 5-30: links: Programmoptionen; rechts: Abfrage der Ein- und Ausgänge der SPS- Steuerung.....	94
Abbildung 5-31: Menü für die Umpolvorrichtung beim Automatikbetrieb .....	95
Abbildung 5-32: links: Zeiteingabe für das Umpolintervall; rechts: Zählereinrichtung für die Anzahl der Umpolungen.....	95
Abbildung 5-33: Bedienbildschirm beim Reinigungsbetrieb .....	96
Abbildung 5-34: links: Auswahlmenü Probenahme; rechts: Vorgabemöglichkeit bei der Stichprobenanzahl .....	97

Abbildung 5-35: links: Zeitvorgabe für die Öffnungsdauer des Probenventils pro Stichprobe; rechts: Zeitvorgabe für die Öffnungsdauer des Ablaufventils nach der Stichprobe .....	97
Abbildung 5-36: Statusbildschirm .....	98
Abbildung 5-37: Aufzeichnungsparameter .....	98
Abbildung 6-1: Übersicht der Versuchsreihen aus der ersten Projektphase .....	99
Abbildung 6-2: Übersicht der Versuchsreihen aus der zweiten Projektphase .....	109
Abbildung 6-3: links BALS-Steuereinheit mit Pumpe und Reaktionskammer, rechts: Reaktionskammer mit beidseitig tangentialem Wassereinlauf unten und Wasseraustritt an der Oberseite (BALS 2009) .....	116
Abbildung 7-1: Kläranlagenablauf .....	120
Abbildung 7-2: Probenahme .....	120
Abbildung 7-3: Mischprobe RHV .....	120
Abbildung 7-4: Probenahme .....	120
Abbildung 7-5: Kanal .....	120
Abbildung 7-6: Mischprobe Krankenhaus .....	120
Abbildung 7-7: Auszug aus dem SPS-Programm zur Ventilsteuerung der Probenentnahme .....	122
Abbildung 8-1: Konzentrationen für Trimethoprim (linke Skala) und Carbamazepin (rechte Skala) in den beprobten Kläranlagenabläufen .....	132
Abbildung 8-2: Konzentrationen für Erythromycin und Josamycin in den beprobten Kläranlagenabläufen .....	133
Abbildung 8-3: Konzentrationen für Coffein in den beprobten Kläranlagenabläufen .....	133
Abbildung 8-4: Vorversuche zur Anodischen Oxidation mit synthetischem Abwasser und EDTA .....	135
Abbildung 8-5: Gemittelte Eliminationsraten für unterschiedliche Durchflußraten bei einer Stromdichte von 45,5 mA/cm <sup>2</sup> .....	136
Abbildung 8-6: Gemittelte Eliminationsraten bei unterschiedlichen Stromdichten (22,7 / 37,5 / 45,5 mA/cm <sup>2</sup> ) und einer Durchflußrate von 2 L/h .....	137
Abbildung 8-7: Behandlungsversuche im Batchbetrieb mit Krankenhausabwasser .....	138
Abbildung 8-8: Behandlungsversuche im kontinuierlichen Betrieb mit Krankenhausabwasser mit unterschiedlichen Stromdichten .....	139
Abbildung 8-9: Behandlungsversuche im kontinuierlichen Betrieb mit Krankenhausabwasser mit unterschiedlichen Durchflußraten .....	139

Abbildung 8-10: Behandlungsversuche im Batchbetrieb mit Krankenhausabwasser mit unterschiedlicher Behandlungsdauer .....	140
Abbildung 8-11: Erzielbare Ozonkonzentration bei unterschiedlichen Einstellungen des Fördergasstromes an Sauerstoff.....	142
Abbildung 8-12: Relativer EDTA-Abbau bei unterschiedlichen Einstellungen des Fördergasstromes an Sauerstoff.....	143
Abbildung 8-13: Unterdruck am Ozoneinlaß des Venturi in Abhängigkeit von der Durchflußrate der Laborpumpe .....	144
Abbildung 8-14: Abbaukurven für EDTA bei unterschiedlichen Durchflußraten.....	145
Abbildung 8-15: Abbaukurven für EDTA bei unterschiedlichen Durchflußraten und unter Einsatz eines statischen Mixers .....	146
Abbildung 8-16: Abbaukurven für Sulfamethoxazol bei unterschiedlichen Durchflußraten..	147
Abbildung 8-17: Abbaukurven für Sulfamethoxazol in realem und synthetischen Abwasser und Batchbehandlung .....	148
Abbildung 8-18: Abbaukurven für Diazepam in realem und synthetischen Abwasser und Batchbehandlung .....	149
Abbildung 8-19: Abbaukurven für Trimethoprim bei einer Kombination beider Verfahren ...	150
Abbildung 8-20: Eliminationsraten für Carbamazepin bei unterschiedlichen Stromdichten und Reaktorgrößen .....	151
Abbildung 8-21: Abhängigkeit der Zellspannung der Reaktoren R01 bis R03 von unterschiedlichen Stromdichten .....	152
Abbildung 8-22: Abhängigkeit der Zellspannung der Reaktoren R01 bis R03 von der variierten Durchflußrate.....	153
Abbildung 8-23: Gehalt an gebundenem Chlor in Abhängigkeit von Stromdichte und Reaktorfläche .....	154
Abbildung 8-24: Parallelschaltung der Reaktoren der Technikumsanlage am Beispiel des Parameters Carbamazepin .....	155
Abbildung 8-25: Vergleich der Schaltung R01-R02-K mit R03-K der Technikumsanlage am Beispiel des Parameters Sulfamethoxazol.....	156
Abbildung 8-26: Vergleich der Schaltung R01-R02-K mit R03-K der Technikumsanlage am Beispiel des Parameters Carbamazepin .....	157
Abbildung 8-27: Untersuchung des Katalysatoreffektes auf der Technikumsanlage am Beispiel des Parameters EDTA (V...Vorlage, R01K...Reaktor 1 mit Kat., SM...Statischer Mischer) .....	157

Abbildung 8-28: Untersuchung des Katalysatoreffektes auf der Technikumsanlage am Beispiel des Parameters Josamycin (V...Vorlage, R01K...Reaktor 1 mit Kat., SM...Statischer Mischer) .....	158
Abbildung 8-29: Untersuchung der Konfiguration Reaktor R01 mit dem statischen Mischer des Ozongenerators auf der Technikumsanlage am Beispiel des Parameters Erythromycin (V...Vorlage, R01K...Reaktor 1 mit Kat., SM...Statischer Mischer) .....	159
Abbildung 8-30: Druckkurven des Ozongenerators auf der Technikumsanlage – vor und nach der Optimierung .....	160
Abbildung 8-31: Behandlung mit Ozon auf der Technikumsanlage, Auswertung am Beispiel Roxithromycin (V...Vorlage, OG...Ozonierung, SM...Statischer Mischer) .....	161
Abbildung 8-32: Behandlung mit Ozon und Statischem Mischer auf der Technikumsanlage, Auswertung am Beispiel EDTA (V...Vorlage, OG...Ozonierung, SM...Statischer Mischer) .....	162
Abbildung 8-33: Behandlung mit Ozon und Statischem Mischer auf der Technikumsanlage, Auswertung am Beispiel Sulfamethoxazol (V...Vorlage, OG...Ozonierung, SM...Statischer Mischer) .....	163
Abbildung 8-34: Kombinationsbehandlung auf der Technikumsanlage, Auswertung am Beispiel Josamycin (ZU...Zulauf, V...Vorlage, R1K...Reaktor 1 mit Katalysator, OG...Ozonierung, SM...Statischer Mischer).....	164
Abbildung 8-35: Abhängigkeit der Kolonie bildenden Einheiten im Kläranlagenablauf von einer nachgeschalteten Behandlung .....	165
Abbildung 8-36: Verringerung der Log-Stufen an KBE durch eine Nachbehandlung des Kläranlagenablaufes .....	166
Abbildung 9-1: Spezifische Ausbaurkosten von elf UV-Anlagen im Einzugsgebiet von Isar und Würm (Bruttoinvestitionskosten einschließlich Nebenkosten in €/EW in Abhängigkeit von der Ausbaugröße in EW (Müller et al. 2009).....	173
Abbildung 10-1: Übersicht der möglichen Einflußfaktoren auf die erzielbaren Eliminationsraten.....	181

## 11.3 Literatur

Apothekerkammer: Apotheke in Zahlen, Ausgaben 2001 bis 2009

- Abegglen, C.; Rosenstiel, R.; Ort, C.; Schärer, M.: Weitergehende Verfahren zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei kommunalen Abwasserreinigungsanlagen – Varianten und Kosten. In: KA Korrespondenz Abwasser, Abfall, Jhg. 65, Nr. 6. 2009, pp 584-592
- Adamant Technologies SA (2009). Specification sheets. <http://www.adamantec.com/>
- ami – Arzneimittelinformation, MedEval GmbH: Tagesaktuelle Arzneimittelinformation auf <http://www.ami-info.at>, Stand: 27.04.2008
- Balcioglu, A.; Ötker, M.: Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. Chemosphere, Vol. 50, Issue 1, 2003; 85-95
- BALS: Informations-Broschüre zum BALS Liquid System, 2009
- Bayrisches Landesamt für Umwelt: Arzneistoffe in der Umwelt. Umweltberatung Bayern. 2005
- Beier, S.; Pinnekamp, J.; Schröder, H. F.; Gebhardt, W. et al.: Untersuchungen zur separaten Erfassung und Behandlung von Krankenhausabwasser mit Membrantechnik und weitergehenden Verfahren. GEWÄSSERSCHUTZ - WASSER - ABWASSER, Aachen 2008, ISBN 978-3-938996-17-1
- Brünemann, H.: Maschinenmarkt, 79, Nr. 10, 1973, S182
- Brooke, L. T.; Thursby, G.: Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria – Nonylphenol. United States Environmental Protection Agency, EPA-822-R-05-005, Washington 2005
- Bundesministerium für Land-und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien Verminderung der Emission schwer abbaubarer Komplexbildner in Österreich; Phase I, Teil 2: Quantitativer Materialfluß in Österreich Ecotecinstitut für chemischtechnische und ökonomische Forschung und Beratung; Endbericht (Textband), 2003
- Bundesrepublik Österreich: AEV Medizinischer Bereich, Abwasseremissionsverordnung medizinischer Bereich – BGBl 268/2003, ausgegeben am 27.05.2003
- Bundesrepublik Österreich: AEV Pharmazeutika, Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Herstellung von Arzneimitteln und Kosmetika und deren Vorprodukten – BGBl 212/2000, ausgegeben am 18.07.2000
- Bundesrepublik Österreich: QZV Chemie OG, Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer – (BGBl. II Nr. 96), 2006
- CONDIAS GmbH: Specification sheets. <http://www.condias.de/>. Abgefragt im September 2009

Cho, Eun-In; Kim, Gyu-Sik; Park, Jong-Eun; et al.: Ozone Generation with Boron-Doped Diamond Electrodes and Its Applications. In: Fujishima, Akira (ed); et al.: Diamond Electrochemistry. Tokyo: BKC Inc., 2005. 502-524 – ISBN 0-444-51908-4

Coca Cola: Produktinformation <http://corporate.coke.at/content/at/corporate/inhaltsstoffe.aspx#C4CB3BDB-59A0-4B20-97A5-096DDB24EEE1>, abgefragt im September 2009

Clara, M.; Strenn, B.; Gans, O.; Kreuzinger, N.; Kroiss, H.: Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. In: Water Research 39 (2005)

CONDIAS GmbH (2009). Specification sheets. <http://www.condias.de/>. 2009

CLUG Chemisches Laboratorium für Umwelt und Gesundheit: Prüfprotokoll Tagesmischprobe Krankenhausablauf. 2004 bis 2007

Craik, S. A.; Smith, D. W.; Chandrakanth, M.; Belosevic, M.: Effect of turbulent gas-liquid contact in a static mixer on *Cryptosporidium parvum* oocyst inactivation by ozone. Water research, 37, pp 3622-3631

DAB 10: Deutsches Arzneibuch. 10. Ausgabe. Deutscher Apothekerverlag Stuttgart. 1991

Das, Sudip K.; Biswas, Manindra N.: Studies on ejector-venturi fume scrubber. Chemical Engineering Journal 119, 2006 pp 153-160

Damm, L.: Information über Projekte zum Thema Diabetes mellitus- bzw. Epilepsie - Umgang mit chronisch erkrankten Schülerinnen und Schülern. Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur. BMBWK-40.000/0044-V/5/2005, 2005

Dsikowitzky, L.: Umweltgeochemische Charakterisierung der niedermolekularen organischen Fracht des Flußsystems Lippe. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften, Aachen 2002

DIN 38406-3: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E), Bestimmung von Calcium und Magnesium, komplexometrisches Verfahren (Teil 3); Ausgabe März 2002

DIN 38408-3: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gasförmige Bestandteile (Gruppe G); Bestimmung von Ozon (G 3); Ausgabe 1997

DIN 38409-43: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarisch Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) Kurzzeitverfahren (H 43); Ausgabe 1981

DIN 38412-48: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L); Bestimmung der nicht giftigen Wir-

kung von Abwasser gegenüber Grünalgen (Scenedesmus-Chlorophyll-Fluoreszenztest) über Verdünnungsstufen (L 33)

DIN EN ISO 11348-1: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der Hemmwirkung von Wasserproben auf die Lichtemission von *Vibrio fischeri* (Leuchtbakterientest) – Teil 3: Verfahren mit gefriergetrockneten Bakterien (ISO 11348-3:1998); Deutsche Fassung EN ISO 11348-3:1998

DIN EN 1484:1997-08: Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Wasseranalytik - Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC); Deutsche Fassung EN 1484-1997

Fohrmann, G.: Untersuchungsergebnisse zur Mobilität und Remobilisierung von Kupfer und Antimon in wasserwirtschaftlich relevanten, porösen Lockergesteinen durch Säulenversuche und mit reaktiver Transportmodellierung. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2002

ECHEM Kompetenzzentrum für angewandte Elektrochemie in:  
<http://www.echem.at/ecre2b.html>, abgefragt am 07.07.09

Egger, A.; Vorbach, S.; Gelbmann, U.; Hermann, R.: Erstellung eines Konzeptes zur Entwicklung der Dienstleistung. - Ozon als Spezialgas. In: Berichte aus Energie- und Umweltforschung. Vol.: 43, Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie, 2007

Element 6: Daten auf der Homepage der Firma unter:  
<http://www.e6cvd.com/cvd/page.jsp?pageid=349#5>, abgefragt September 2009

Europäische Union: Richtlinie zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen. Ausgegeben am 27. Juli 1976

Europäische Union: Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (Wasserrahmenrichtlinie)

Europäische Union: Verordnung (EG) Nr. 648/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 31. März 2004 über Detergentien

Feldmann, D. F.: Modellberechnungen zum Verhalten und Verbleib von Arzneimittelrückständen im Krankenhausabwasser und Beurteilungsmöglichkeiten ihres ökotoxikologischen Gefährdungspotentials. Dissertation. Technische Universität Berlin, Fakultät III - Prozesswissenschaften – Berlin 2005

Fricke, U.; Günther, J.; Zawinell, A.: Anatomisch-therapeutisch-chemische Klassifikation mit Tagesdosen für den deutschen Arzneimittelmarkt Anatomisch-therapeutisch-chemische Klassifikation mit Tagesdosen für den deutschen Arzneimittelmarkt. GKV-Arzneimittelindex, Bonn 2007

Flöser, V.; Ternes, T.: Arzneimittelrückstände und antibiotikaresistente Keime im Abwasser – Zentrale oder dezentrale Vorbehandlung. In: KA Korrespondenz Abwasser Abfall, Vol. 56, Nr. 7, 2008. S732-737

Fenz, R.; Blaschke, A. P.; Clara, M.; Kroiß, H.; Zessner M.; Mascher, D. G.: Quantifizierung der Exfiltration aus undichten Kanalnetzen durch Analyse der Carbamazepin-Konzentrationen in Abwasser und Grundwasser. In: KA Korrespondenz Abwasser Abfall, Jg. 52, Nr. 4, ISSN: 1616-430X, Seite 388-398

Gabriel, F.; Kohler, H. P.: Nonylphenole: Abbau und Östrogenität. EAWAG News 66d, Zürich, 04.2009. ISSN 1420-3979

Gans, O.; Scharf, S.; Sattelberger, R., Uhl, M. et al.: Grundwassergängigkeit und Verhalten von Tensiden und deren Abbauprodukten bei der Klärschlammaufbringung bzw. Klärschlammkompostierung. M 166, Umweltbundesamt GmbH, Wien 2004 - ISBN 3-85457-732-X

Gao, M.-T.; Hirata, M.; Takanashi, H.; Hano T.: Ozone mass transfer in a new gas-liquid contactor – Karman contactor. Separation and Purification Technology 42, 2005, 145-149

GESTIS (Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung): <http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0>, abgefragt im September 2009

Georgopoulos, A.; Buxbaum, A.: Josamycin – das bessere Makrolid? – Antibiotikamonitor (2004) auf [http://www.antibiotikamonitor.at/4\\_04/4\\_04\\_1.htm](http://www.antibiotikamonitor.at/4_04/4_04_1.htm), Stand: 09.04.2008

Greggersen Gasetechnik GmbH: Datenblatt: Kompaktdruckminderer FALKE mit fester Flowtülle – Typ Flow. Stand 2009

Grün, E.; Teichgräber, B.; Jagemann, P.: Maßnahmen zum Aufbau technologischer Kompetenz zum Umgang mit Spurenstoffen. In: KA Korrespondenz Abwasser Abfall, Vol. 56, Nr. 6, 2009. S578-583

Hach-Lange: Applikation A20: Analyse von Oxidationsmitteln mit den Dr. Lange Tests LCK 310 und LCW 510. Stand 01.03.07

Hauptverband der Sozialversicherungsträger: Datenauswertung ausgewählter Substanzen aufgrund Mailanfrage. Abteilung Vertragspartner Medikamente. 20.11.2007



Hembrock-Heger, A.; Bergmann, A.: Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt – Fachbericht 2. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV), Recklinghausen 2007 - ISSN: 1864-3930

Heyouni, A.; Roustan, M.; Do-Quang, Z.: Hydrodynamics and mass transfer in gas-liquid flow through static mixers. *Chemical Engineering Science*, 57, 2002, pp 3325-3333

Hohenblum, P.; Sattelberger, R.; Scharf, S.: Abwasser- und Klärschlammuntersuchungen in der Pilotkläranlage Entsorgungsbetriebe Simmering (EbS). M-121, Umweltbundesamt GmbH, Wien 2000 - ISBN 3-85457-537-8

Hohenblum, P.; Scharf, S.; Gans, O.; Moche, W. & Lorbeer, G.: Monitoring of selected estrogenic hormones and industrial chemicals in ground waters and surface waters in Austria. *Science of the Total Environment*, 333, 2004; 185-193

Huber, M.; Göbel, A.; Joss, A. et al.: Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal wastewater Effluents: A Pilot Study. *Environ. Sci. Technol.*, Vol 39, pp 4290-4299, 2005

Kabasci, S.; Börgers, A.; Vitz, H.; Kiffmeyer, T.; Türk, J.: Oxidative Behandlung von Krankenhausabwasser-Teilströmen zur Beseitigung von persistenten, hochwirksamen Pharmazeutika. - Teil 2: Scale-up des Verfahrens, Aufbau und Optimierung einer Demonstrationsanlage. Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben Nr. 14396 N, Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT, Oberhausen, 2007

Kraft, A.; Stadelmann, M.; et.al.: Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*. 2003; 247-261

Langlais, B.; Reckhow, D. A.; Brink, D. R.: Ozone in water treatment: application and engineering: Cooperative Research Report. AWWA Research Foundation, Compagnie générale des eaux, Lexis Publishers, Paris, 1991 – ISBN: 0873714741

Magara, Y.; Itoh, M.; Morioka, T.: Application of ozone to water treatment and power consumption of ozone generating systems. *Progress in Nuclear Energy*. Vol. 29, pp 175-182, 1995

Menapace, H.; Lorber, K.; Weiß, S.; Diaz, N.: Behandlungsverfahren für den Abbau von Arzneimitteln und Industriechemikalien in Abwässern - Zwischenbericht zur ersten Projektphase. Montanuniversität Leoben. 2007

Mersmann, P.: Transport- und Sorptionsverhalten der Arzneimittelwirkstoffe Carbamazepin, Clofibrinsäure, Diclofenac, Ibuprofen und Propyphenazon in der wassergesättigten und -ungesättigten Zone. Dissertation. Fakultät VI (Bauingenieurwesen und Angewandte Geowissenschaften) , Technische Universität Berlin, 2003

Metzger, S.; Kapp, H.: Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen, VSA-Verbandsbericht Nr.: 586, 2008

Mutschler, E.; Geisslinger, G.; Kroemer, H. K.; Peter, R.; Schäfer-Korting, M.: Mutschler Arzneimittelwirkungen, 8. Auflage, Stuttgart. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 2001 – ISBN 978-3804719521

Müller, K.; Bleisteiner, S.; Prichner, A.; Gnirß, R.; Hübner, M.: Desinfektion von gereinigtem Abwasser. In: KA Korrespondenz Abwasser, Abfall, Jhg. 65, Nr. 6. 2009, pp 593-599

Mündliche Auskunft durch den verantwortlichen Prozeßbeauftragten bei der Betriebsbesichtigung am 22. März 2007

N.N.: Josamycin - ein "neues" Makrolid-Antibiotikum. in: Zeitschrift für Chemotherapie, Heft 4, 1984 (Unveränderter Text inklusive Ergänzungen)  
<http://www.zct-berlin.de/neueinfuehrungen/josamycin.html> Stand: 25.01.2008

Oxy3 Ozongeräte Produktion GmbH: Bedienungsanleitung Oxy3 O-1011. Stand 2009

ÖNORM EN 1485:1996: Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Wasserbeschaffenheit - Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX); Deutsche Fassung 1485:1996

ÖNORM EN ISO 7393-2:2000: Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von freiem Chlor und Gesamtchlor - Teil 2: Kolorimetrisches Verfahren mit N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin für Routinekontrollen (ISO 7393-2:1985)

ÖNORM EN ISO 7027:2000 05 01: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Trübung (ISO 7027:1999)

ÖNORM EN ISO 7887:1995 02 01 Wasserbeschaffenheit - Untersuchung und Bestimmung der Färbung (ISO 7887:1994)

ÖNORM EN 1225-14 Kläranlagen – Teil 14: Desinfektion, Ausgabe 01.04.2004

Österreichische Apothekerkammer: Die Österreichische Apotheke in Zahlen - The Austrian Pharmacy - Facts and Figures. 2001 bis 2009

Österreichische Gesellschaft für Antimikrobielle Chemotherapie: Infektionsnetz Österreich auf <http://www.infektionsnetz.at/AntibiotikaJosamycin.phtml>, Stand: 09.04.2008

Pahl, M. H.; Muschelknautz, E.: Einsatz und Auslegung statischer Mischer. Chemie Ingenieur Technik. Bd. 51 Nr. 5, 1979 S. 347-364

Paumann, R.; Vetter, S.: Hormonwirksame Stoffe in Österreichs Gewässern – Ein Risiko? – ARCEM-Endbericht, 2003 Umweltbundesamt GmbH. Vienna. ISBN 3-85457-695-1. (Endo-

crine disrupters in Austria's waters – a risk? – Austrian research cooperation on endocrine modulators)

Pharmazeutische Zeitung online: <http://www.pharmazeutische-zeitung.de/index.php?id=420&type=0> Stand: 26.02.2008

pro aqua GmbH (2009). Specification sheets. <http://www.proaqua.cc>. 2009

Produktinformation Red Bull Dose, August 2009

Produktinformation S Budget Dose, August 2009

Prösch, J.; Puchert, W.: Coffein: Vorkommen in Fließgewässern Mecklenburg-Vorpommerns. Vom Wasser, 91, 1998 207-214

Sattelberger, R.: Arzneimittelrückstände in der Umwelt – Bestandsaufnahme und Problemdarstellung. Report R-162, Umweltbundesamt GmbH. Wien. 1999. ISBN 3-85457-510-6

Sattelberger, R.; Gans, O.; Martínez, E.: Veterinärantibiotika in Wirtschaftsdünger und Böden. BE-272, Umweltbundesamt, Wien 2005

Scharf, S.; Gans, O.; Sattelberger, R.: Arzneimittelwirkstoffe im Zu- und Ablauf von Kläranlagen. Umweltbundesamt, BE-201, Wien. 2001

Scharf, S.; Sattelberger, R.: Hormonell wirksame Substanzen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen. Berichte; BE-151, Wien, März 1999. ISBN: 3-85457-501-7, 85 S.

Schelch, M; Staber, W; Wesner, W; et al.: Method for the production of a diamond electrode and diamond electrode, Patent: WO 2007/116004 A2 / PCT/EP2007/053337, 18. October 2007

Schramm, C.; Gans, O., Uhl, M.; Grath, J.; Scharf, S. et al.: Carbamazepin und Koffein – Potenzielle Screeningparameter für Verunreinigungen des Grundwassers durch kommunales Abwasser? – Report Re 0061, Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2006. ISBN 3-85457-859-8

Schumacher, J.: Ozonung zur weitergehenden Aufbereitung kommunaler Kläranlagenabläufe. Dissertation, Technische Universität Berlin, Fakultät III – Prozesswissenschaften, D83, Berlin 2006

Smeets, P.; Helmb, A.; Dullemonct, Y.; Rietvelda, L.; van Dijka, J.; Medema, G.: Inactivation of Escherichia coli by ozone under bench-scale plug flow and full-scale hydraulic conditions. In Water Research, Vol. 40, 2006, pp 3239 – 3248

Statistik Austria: Probezählung vom 31.10. 2006 zur Volkszählung. [www.statistik.at/web\\_de/statistiken/bevoelkerung/volkszaehlungen/bevoelkerungsstand/index.html](http://www.statistik.at/web_de/statistiken/bevoelkerung/volkszaehlungen/bevoelkerungsstand/index.html), abgefragt im August 2009

Statistik Austria: Spitalsentlassungsstatistik; vor 1990 BMGF. - Von 1960 bis 1988 sind Verlegungen innerhalb der Krankenanstalten inkludiert. Erstellt am 24.06.2009

Streif, F. A.; Mathys, P.; Fischer, T. U.: New fundamentals for liquid-liquid dispersion using static mixers. *R'ecents progr'es en G'enie des proc'ed'es*, 11(51), 1997, pp 307-314.

Sulzer Chemtech: Statische Mischer für die Wasser- und Abwassertechnik. Im Internet unter: [http://www.sulzerchemtech.com/de/desktopdefault.aspx/tabid-1258/2199\\_read-3474/](http://www.sulzerchemtech.com/de/desktopdefault.aspx/tabid-1258/2199_read-3474/), abgefragt am 04.08.09

Ternes, T.: Occurrence of drugs in sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 32 (11), 1998; 3245-3260

Ternes, T.; Stubera, J.; Herrmann, N.; et al.: Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Research*, Vol. 37, pp 1976-1982, 2003

Ternes, T.A.; Joss, A.: Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances – The challenge of micropollutants in urban water management. IWA Publishing, London, 2006

Tröster, I.; et.al.: Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using Dia-Chem electrodes. *Diamond and Related Materials*. 11, 2002; 640-645

Türk, J.: Entwicklung und Anwendung von LC-MS/MS Multimethoden zur Bestimmung von Antibiotika und Zytostatika bei Arbeitsschutz- und Umweltuntersuchungen. Universität Duisburg-Essen, Fachbereich Chemie, Instrumentelle Analytik. Duisburg 2006

Udert, K.: NoMix beginnt im Badezimmer. *EAWAG News* 63d, 2007, S11-13

Umweltbundesamt: Untersuchungen von Waschmitteln und Haushaltsreinigungsmitteln auf nichttensidische Waschmittelinhaltsstoffe. UBA-89-038. 1989

Umweltbundesamt: Fact Sheet al.kylphenole und Bisphenol A und Bisphenol F. abgerufen aus dem Internet <http://www.umweltbundesamt.at/umweltschutz/gesundheit/schadstoffeges/> am 08.08.09

Umweltbundesamt: Fact Sheet Carbamazepin Stand: 09.10.2007  
[www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/umwelthemen/gesundheit/fact\\_sheets/Fact\\_Sheet\\_Carbamazepin.pdf](http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/umwelthemen/gesundheit/fact_sheets/Fact_Sheet_Carbamazepin.pdf), abgerufen im September 2009

Reinhalteverband Leoben, Anlagenprotokoll, Oktober 2006

Rosenwinkel, K.-H.; Lorey, C.: Gewässerschutz in Deutschland - Viel erreicht? Viel zu tun? In: KA Korrespondenz Abwasser, Abfall, Jhg. 65, Nr. 6. 2009, pp 570-576

Rohweder, U.: Arzneimittel in der Umwelt - Auswertung der Untersuchungsergebnisse. Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC). – Hamburg, JVA Fuhlsbüttel Hamburg (Druck). November 2003

Ward, D.B.; Tizaoui, C.; Slater, M.J.: Wastewater dye destruction using ozone-loaded VolasilTM245 in a continuous flow liquid-liquid/ozone system. Chemical Engineering and Processing 45, 2006 pp 124-139

West Midlands Toxicology Laboratory: Metabolism of Diazepam. <http://www.toxlab.co.uk/diaz-met.htm>, abgerufen im September 2009

Wurster, Bernd: Inaktivierung von Arzneistoffen in Pharmaindustrie und Kläranlagen – Kombinierte UV-Oxidation. In: e.l.b.w. Umwelttechnik, Lisey, Vol. 5, Wien, 2007, pp 8-13

Wiegel, S.; Harms, H.; Stachel; B. et al.: Arzneistoffe in Elbe und Sarle. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe. Potsdam März 2003

Zwiener, C.; Frimmel, F. H.: Oxidative Treatment of Pharmaceuticals in water. Wat. Res. Vol. 34, No. 6, pp 1881-1885, 2000

## 11.4 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
$\alpha$	Thermischer Längenausdehnungskoeffizient
$\beta_{Ca}$	Gehalt an Calcium
$\beta_{EDTA}$	Gehalt an EDTA
$\Delta p$	Differenzdruck
$\rho_F$	Fluiddichte
$\kappa$	Leitfähigkeit
$\varsigma$	Spezifischer Widerstand
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit
$\nu$	Wellenlänge
a	Jahr
A	Ampere
$A_Q$	Querschnittsfläche
abh.	Abhängig
Abw.	Abwasser
AC	alternated current
AEV	Abwasseremissionsverordnung
Al	Aluminium
ami	Arzneimittelinformation
AOP	Advanced oxidation Process

---

AOX	Adsorbierbare Organisch gebundene Halogene
ASS	Acetylsalicylsäure
BDD	Boron doped diamond
BG	Bestimmungsgrenze
C <sub>0</sub>	Ausgangskonzentration
C <sub>B</sub>	Konzentration in der behandelten Probe
CAS	Chemical Abstracts Service
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
Cu	Kupfer
CVD	Chemical vapour deposition
d	Tag
D	Durchmesser
DC	direct current
DOC	Dissolved Organic Carbon
dot.	Dotiert
DPD	Dipropyl-p-phenylendiamin
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
E	Eliminationsgrad
E <sub>0</sub>	Bildungspotential
EAOP	Electrochemical advanced oxidation process
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EG	Europäische Gemeinschaft
EMA	European Medicines Agency
etc.	et cetera
EWG	Europäische Wirtschaftsgemeinschaft
FAU	Formazine Attenuation Units
GESTIS	Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung
Gew.-%	Gewichtsprozent
Gl.	Gleichung
h	Stunde
HNO	Hals-Nasen-Ohren
i	Stromdichte
I	Strom
ICB	International Container-Bureau
IFA	Interuniversitären Department für Agrarbiotechnologie
Kat.	Katalysator
KBE	Koloniebildende Einheiten
K <sub>OW</sub> -Wert	Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
l	Länge

---

L	Liter
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
LC	Flüssigchromatographie
LD	Lethale Dosis
LKH	Krankenhaus
LPH	Leiterplattenhersteller
LR	Laborreaktor
LVA	Laborversuchsanlage
m <sup>3</sup>	Kubikmeter
MBA	Membranbelebungsanlage
MBR	Membranbioreaktor
MEC	measured environmental concentration
MF	Mikrofiltration
m.F.	mit Filtration
mg	Milligramm
MIG	Metall-Inertgas
mL	Milliliter
MM	Molmasse
MM <sub>Ca</sub>	Molmasse Calcium
MM <sub>EDTA</sub>	Molmasse EDTA
MPCVD	Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition
ms	Milisekunde
MS	Massenspektrometrie
MSRT	Meß-, Steuer- und Regeltechnik
NF	Nanofiltration
N.N.	nomen nescio
NaOH	Natronlauge
Nb	Niob
NG	Nachweisgrenze
ng	Nanogramm
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
nm	Nanometer
NOAEL	No observable adverse effect level)
NOEC	No Observed Effect Concentration
norm.	normiert
NTA	Nitilotriessigsäure
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
O <sub>3</sub>	Ozon
OG	Ozongenerator

---

PAK	Pulveraktivkohle
PNEC	Predicted No Effect Concentration
Pt	Platin
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
Q	Durchflußrate
QZV OG	Qualitätszielverordnung Oberflächengewässer
R1K / R01K	Reaktor 1 auf der Technikumsanlage mit nachgeschaltetem Katalysator
R2K / R02K	Reaktor 2 auf der Technikumsanlage mit nachgeschaltetem Katalysator
R3K / R03K	Reaktor 3 auf der Technikumsanlage mit nachgeschaltetem Katalysator
Re	Widerstand Diamantelektrode [ $\Omega$ ]
Rg	Gesamtwiderstand [ $\Omega$ ]
RHV	Reinhalteverband
rpm	revolutions per minute, Drehzahl min <sup>-1</sup>
Rs	Widerstand „Elektrodenabstand“ [ $\Omega$ ]
SHE	Standard Hydrogen Electrode
Si	Silizium
SM	Statischer Mischer
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
syn.	Synthetisch
T	Temperatur
TA	Technikumsanlage
Ti	Titan
t <sub>R</sub>	Reaktionszeit
Ua	Angelegte Spannung [V]
UB	unbehandelter Strang / Vorlage
UF	Ultrafiltration
V	Vorlage
V	Volt
V <sub>P</sub>	Probenvolumen
V <sub>ζ</sub>	Verbrauch an Calciumlösung
v.a.	vor allem
vgl.	vergleiche
vgl.	vergleiche
WIG	Wolfram-Inertgas
z.B.	zum Beispiel
ZMR	Zentrales Melderegister



Zn	Zink
ZU	Zulauf
µg	Mikrogramm

## Anhang 1 – Probenahmen und Anlagentechnik

Auf den folgenden Seiten sind zusätzliche Informationen zu den Probenahmestellen, den verwendeten Laboranlagen und der Technikumsanlage mit ihren unterschiedlichen Konfigurationen für die diversen Versuchsreihen zusammengefaßt.

Weiters werden im Anhang Diagramme mit den Schwankungen der Inputkonzentrationen der unterschiedlichen Medien aufgelistet. Für die Versuche auf der Technikumsanlage sind die zusätzlichen Eliminationskurven dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Kurven normiert dargestellt, d.h. auf die jeweilige Ausgangskonzentration bezogen.

Anhang 1.1 Probenahmestellen und Aufstellplan auf der kommunalen Kläranlage

- Versuchsaufbau in der ersten Projektphase

Anhang 1.2 Fließschemata der LVA (Kombination)

Anhang 1.3 Fließschemata der LVA (Anodische Oxidation)

Anhang 1.4 Fließschemata der LVA (Ozonierung)

Anhang 1.5 Einseitige BDD-Elektrode (Anode) für den Ozongenerator

Anhang 1.6 Doppelseitige BDD-Elektrode (Anode) für den Ozongenerator

Anhang 1.7 Titan-Kathode für den Ozongenerator

- Versuchsaufbau in der zweiten Projektphase

Anhang 1.8 Schematischer Versuchsaufbau der Technikumsanlage

Anhang 1.9 R&I-Schemata der Technikumsanlage

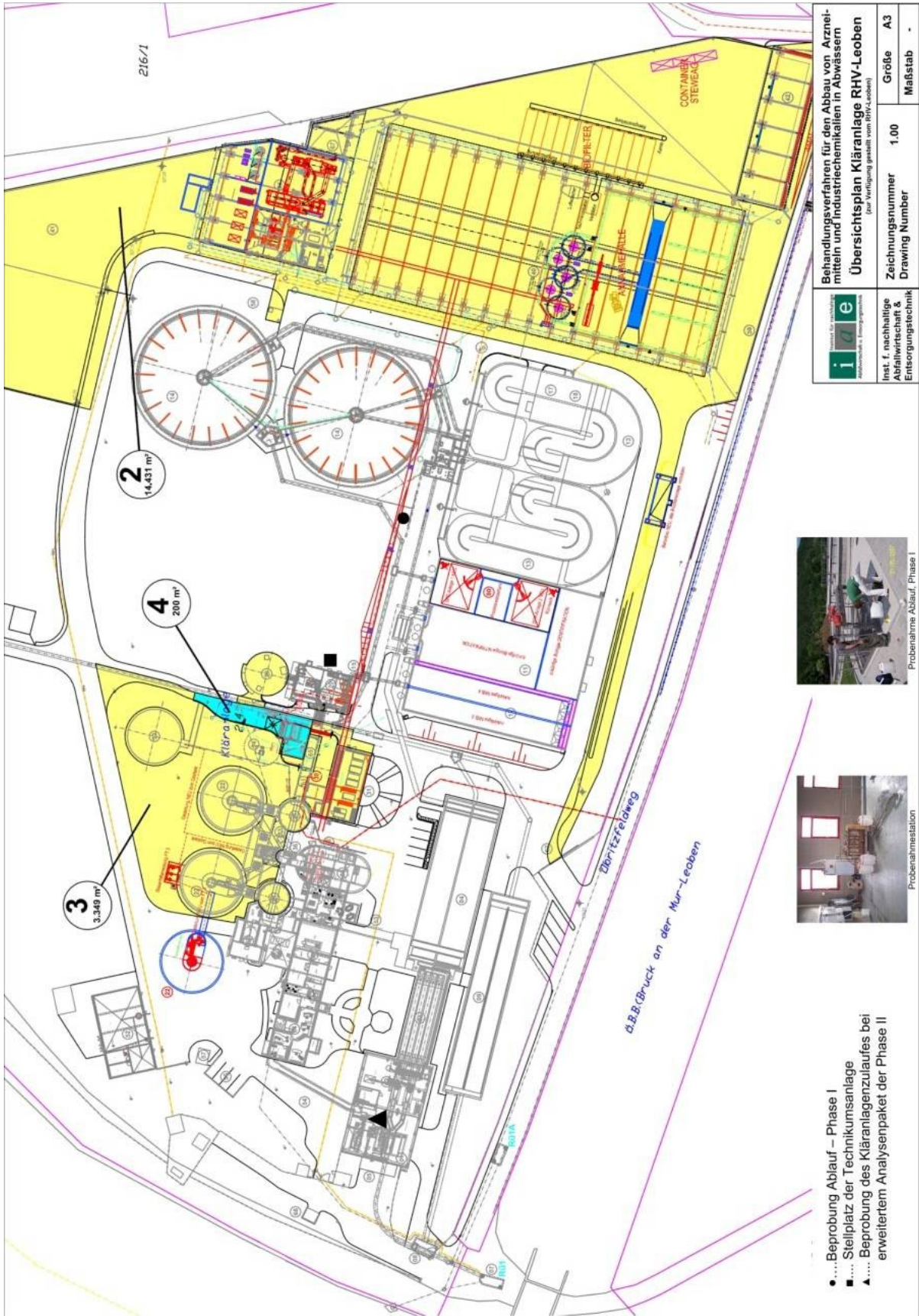
Anhang 1.10 Statischer Mischer für die verbesserte Kontaktierung

Anhang 1.11 Querschnittsverengungen – Betriebsstufen beim Statischen Mischer

### *Anhang 1.1: Probenahmestellen und Aufstellplan auf der kommunalen Kläranlage*

Nachfolgend ist der Anlagenplan der Kläranlage Leoben dargestellt. Im Plan ist die Probenahmestelle der ersten Projektphase für die Laborversuche eingetragen. Für die zweite Projektphase wurde der Aufstellort der Technikumsanlage und die Probenahmestelle für die Beprobung des Kläranlagenzulaufes im Rahmen der des erweiterten Analysenprogrammes zum Ende der zweiten Projektphase eingetragen.

- Übersicht der Probenahmestellen und des Stellplatzes der Technikumsanlage



	Behandlungsverfahren für den Abbau von Arzneimitteln und Industriechemikalien in Abwässern <b>Übersichtsplan Kläranlage RHV-Leoben</b> <small>(nur Verfügung gemäß vom RHV-Leoben)</small>		Größe	A3
	Zeichnungsnummer Drawing Number		1,00	Maßstab

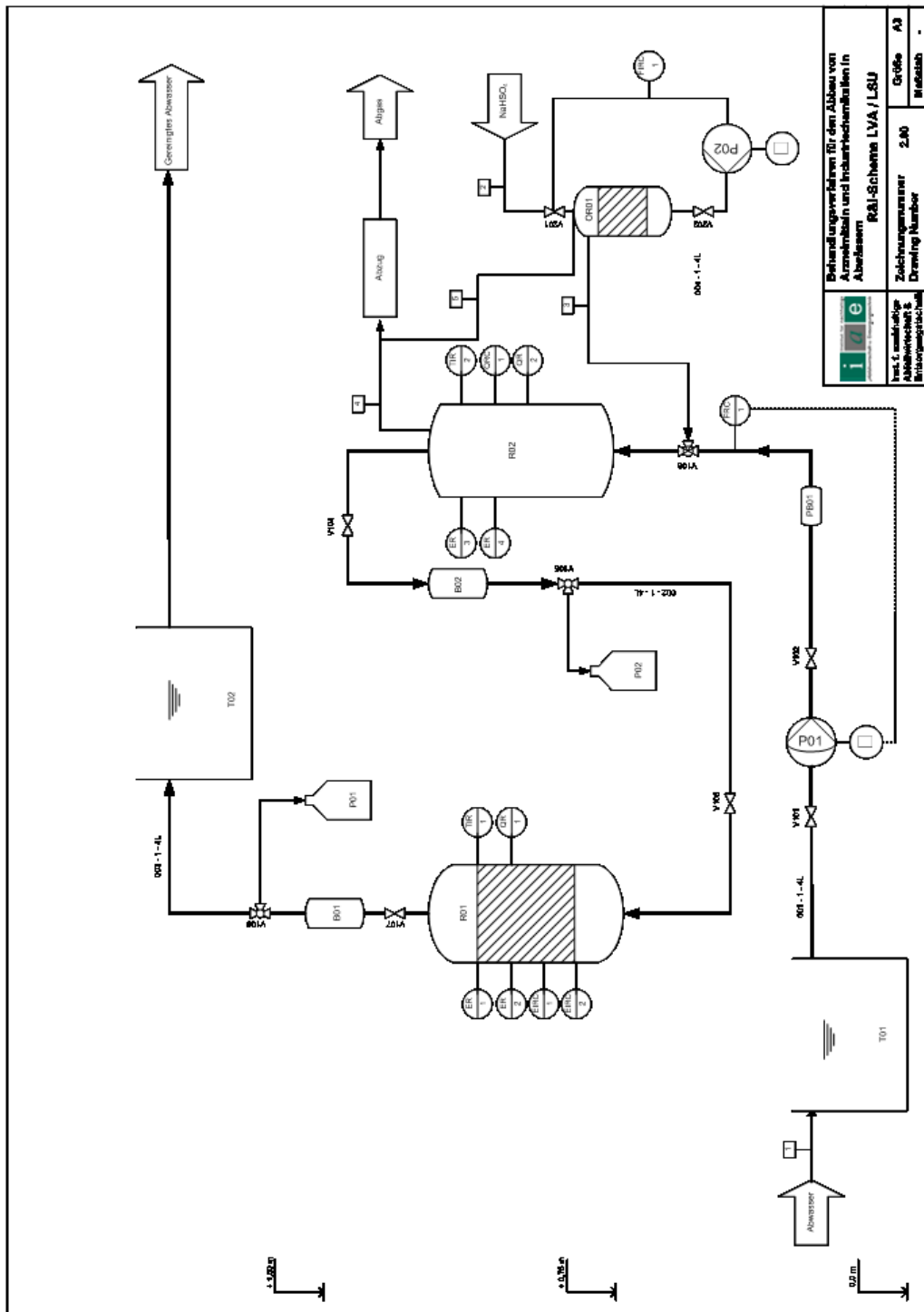


- ... Beprobung Ablauf – Phase I
- ... Stellplatz der Technikumsanlage
- ▲ ... Beprobung des Kläranlagenzulaufes bei erweitertem Analysenpaket der Phase II

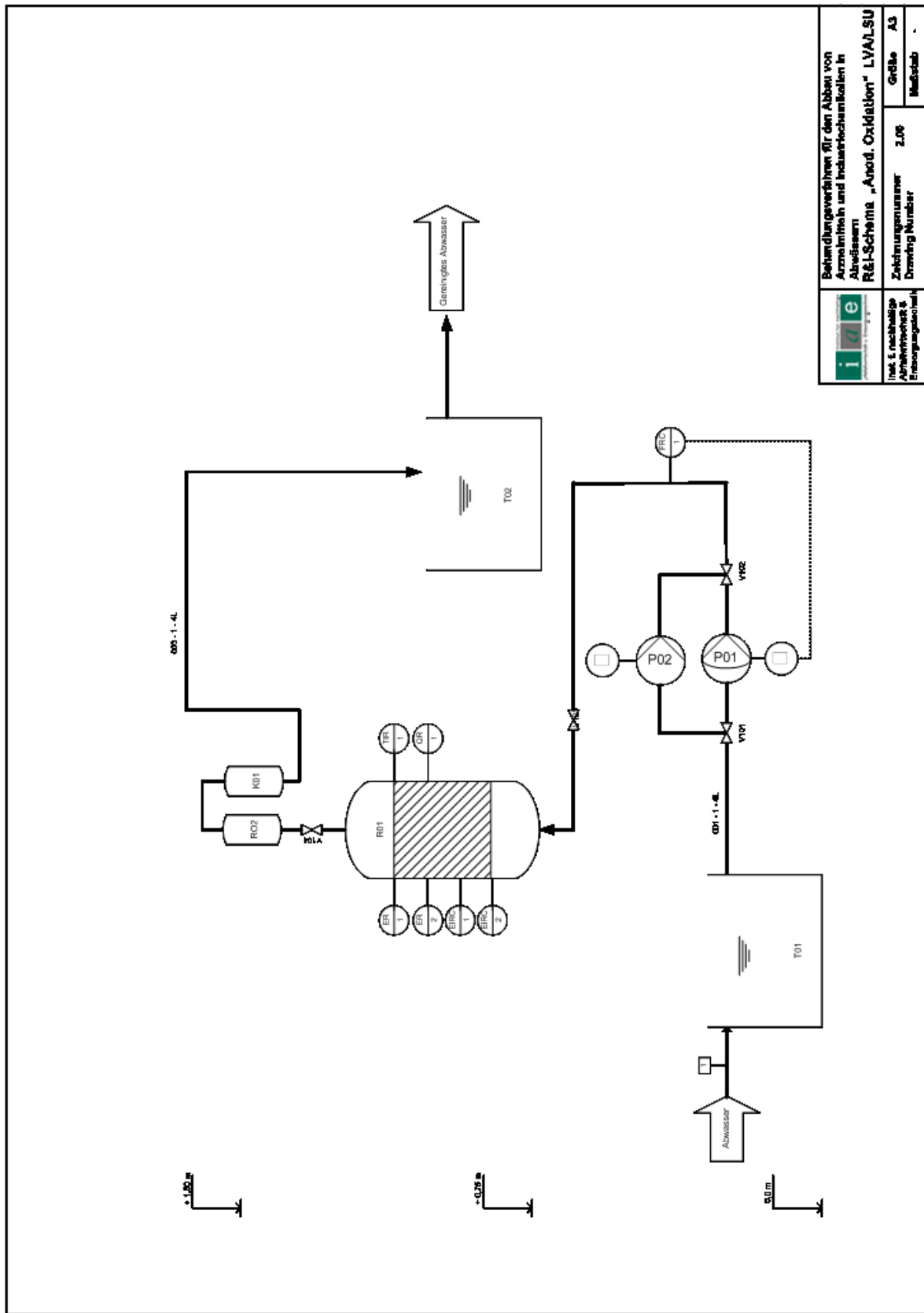
Versuchsaufbauten in der ersten Projektphase

In den folgenden Abbildungen sind die Schemata der Versuchsanlagen dargestellt, die im Rahmen der Laborversuche herangezogen wurden. Zudem werden die Elektrodentypen mit ihren jeweiligen Abmaßen dargestellt.

Anhang 1.2 Fließschemata der LVA (Kombination)

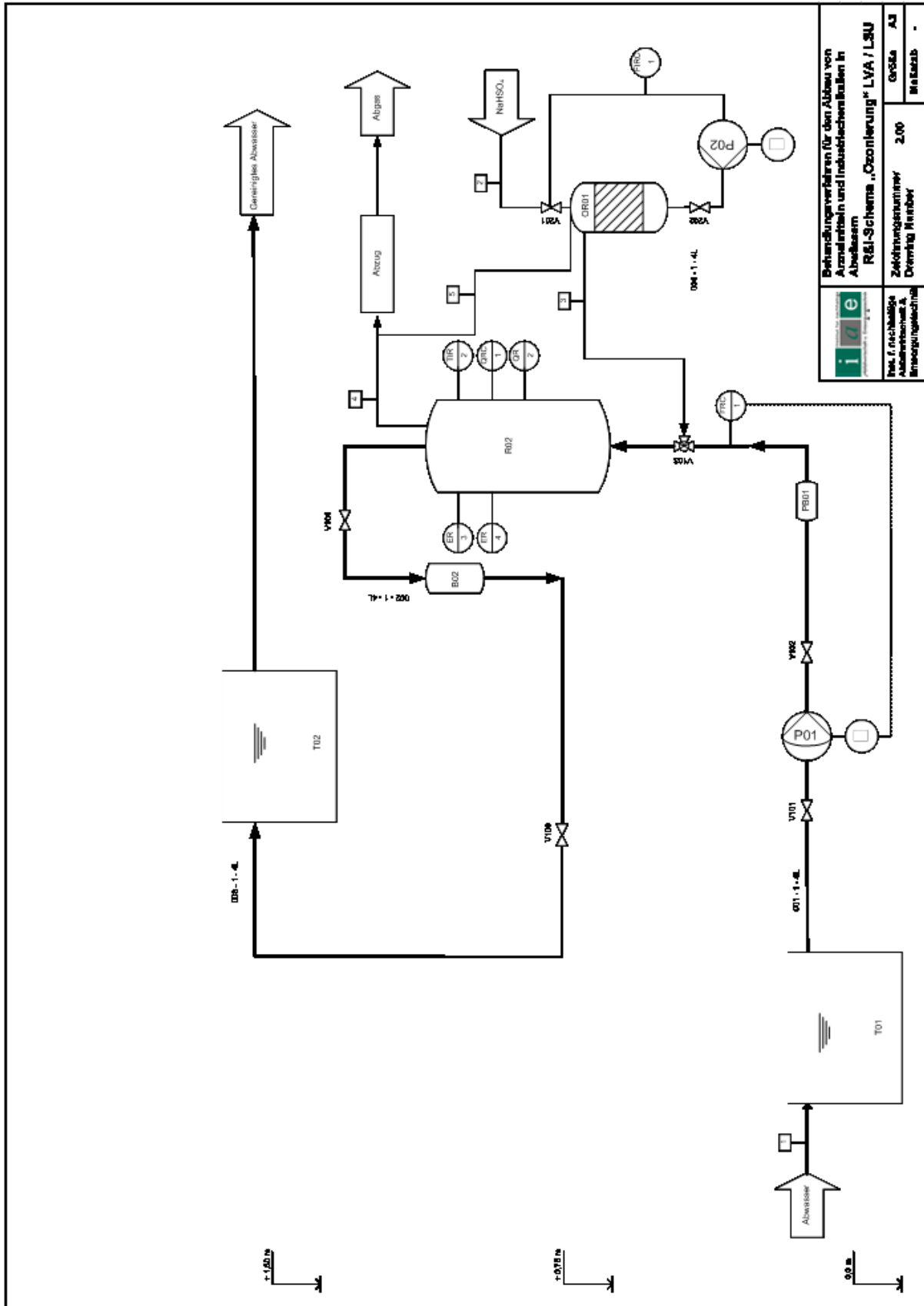


Anhang 1.3 Fließschemata der LVA (Anodische Oxidation)



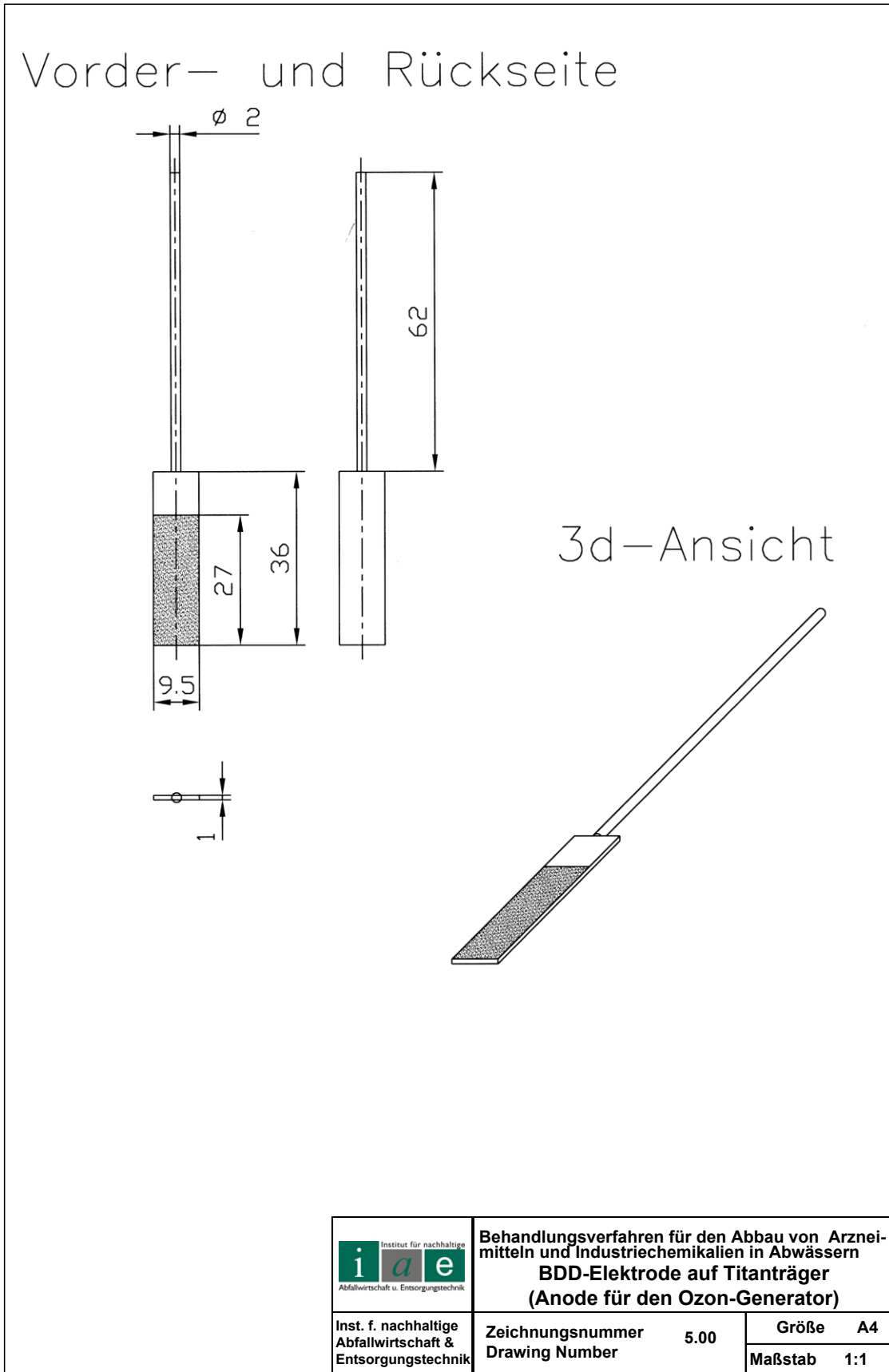
	Behandlungsverfahren für den Abbau von Arzneimitteln und Industriechemikalien in Abwässern R&I-Schema „Anod. Oxidation“ LVA/LSU	
	Zeichnungsnummer Drawing Number	Größe Maßstab
Inst. für nachhaltige Abfallwirtschaft & Entsorgungstechnik	2.06	A3 -

Anhang 1.4 Fließschemata der LVA (Ozonierung)

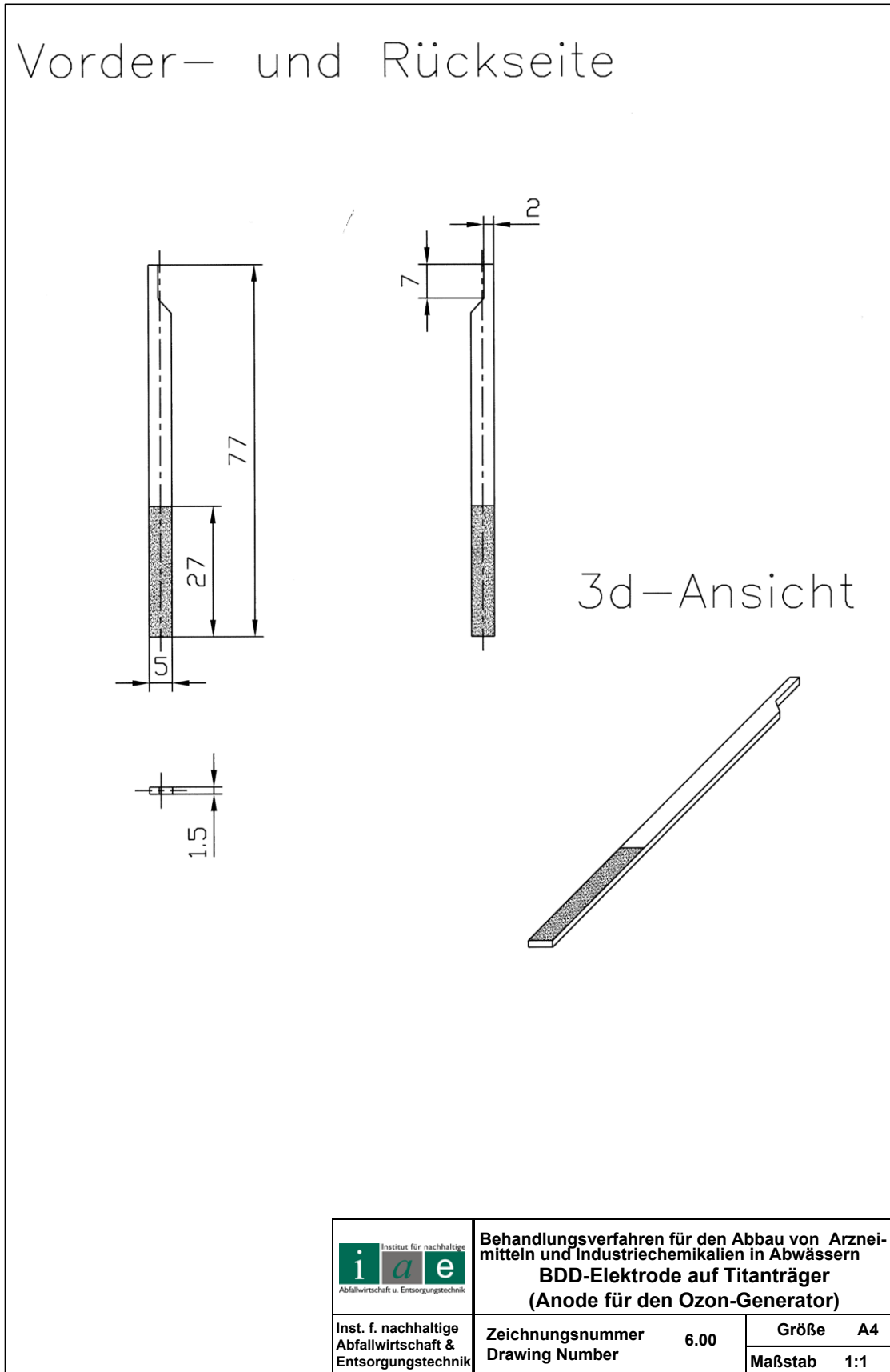


	Behandlungsverfahren für den Abbau von Anzeilmitteln und Industriechemikalien in Abwasser R&I-Schema „Ozonierung“ LVA / LSU		
	Fach f. nachhaltige Abfallwirtschaft & Abwassertechnik	Zukunftsorientierter Durchlauf Hersteller	2,00 GevStk

Anhang 1.5 Einseitige BDD-Elektrode (Anode) für den Ozongenerator

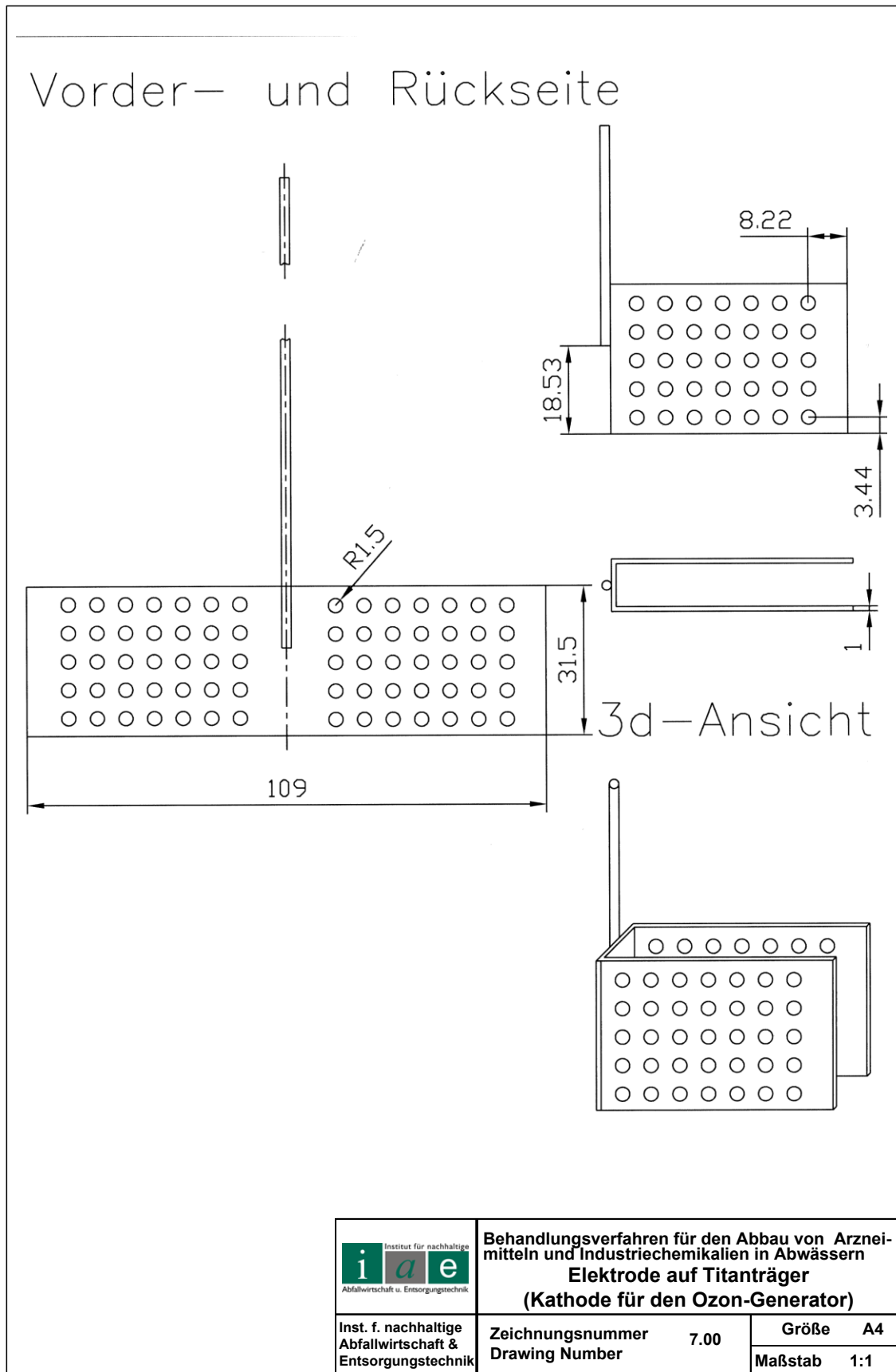


Anhang 1.6 Doppelseitige BDD-Elektrode (Anode) für den Ozongenerator





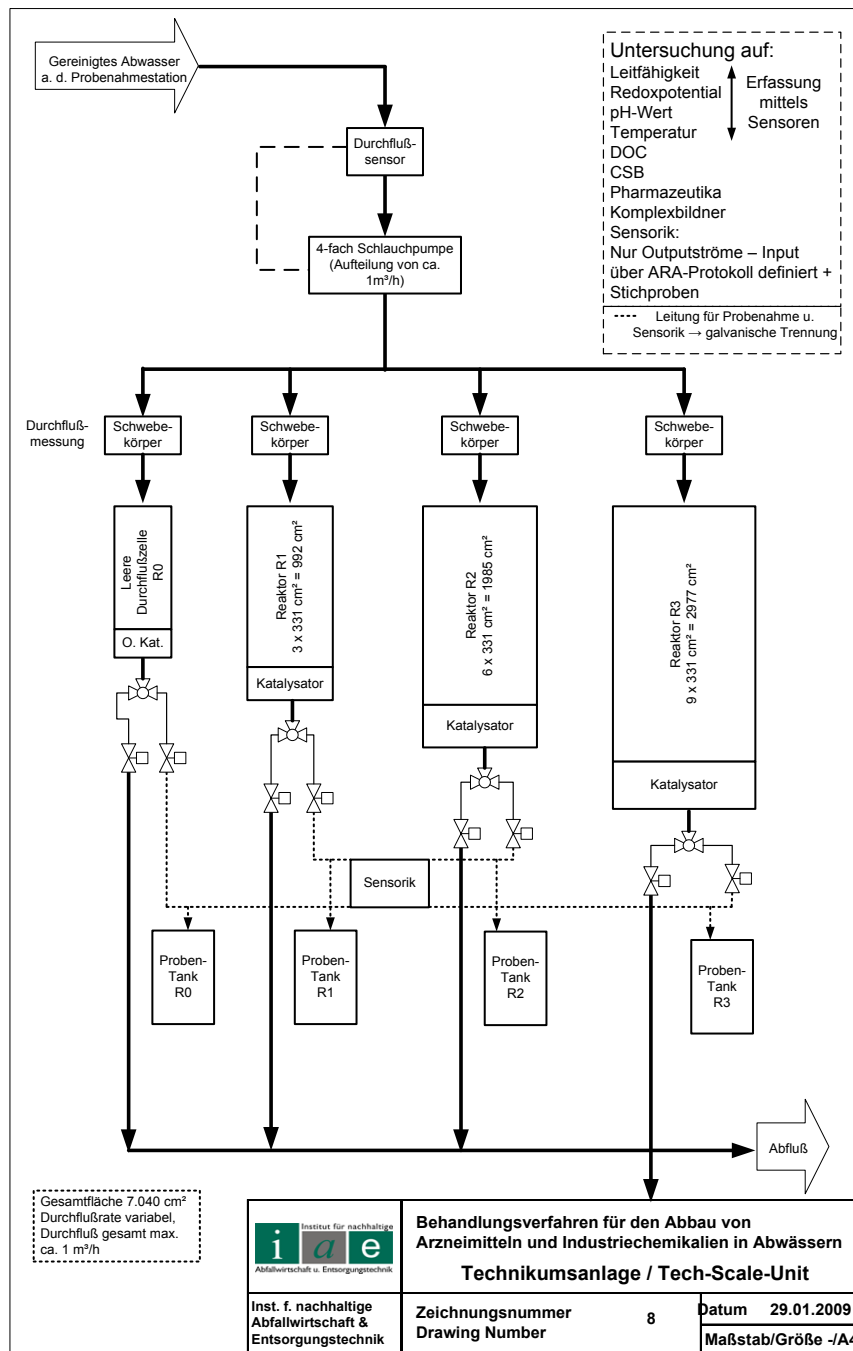
Anhang 1.7 Titan-Kathode für den Ozongenerator



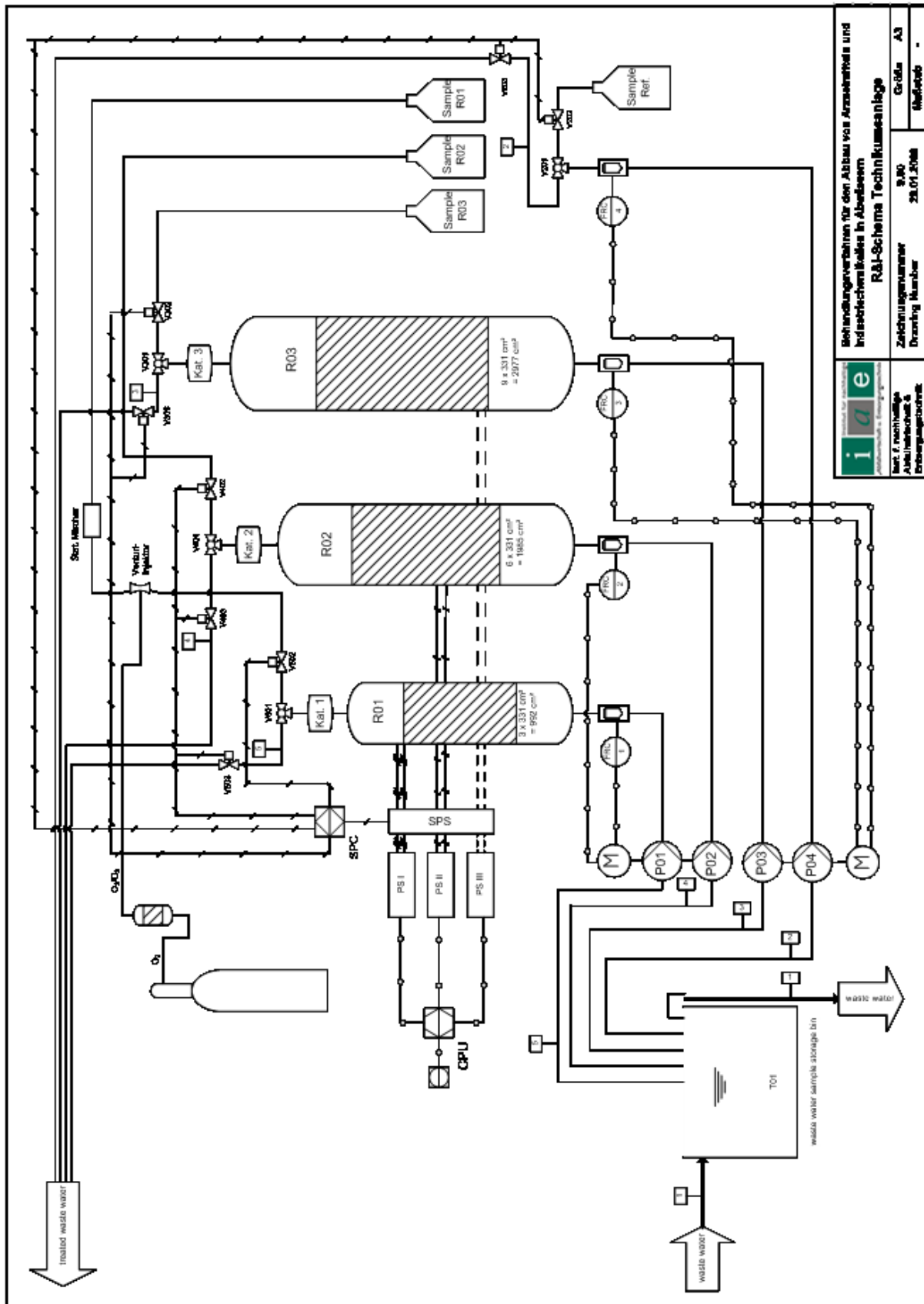
Versuchsaufbauten in der zweiten Projektphase


Für die zweite Projektphase wurden neben den weiterführenden Laborversuchen und der Neukonzeptionierung der Behandlung mittels Ozon auch Versuchsreihen auf der Technikumsanlage durchgeführt. Nachfolgend werden die Versuchsschemata der durchgeführten Versuchsreihen abgebildet. Ebenfalls werden die Abmaße des statischen Mixers und die Veränderungen im Querschnitt bei den unterschiedlichen Einstellungen des Mixers dargestellt.

Anhang 1.8 Schematischer Versuchsaufbau der Technikumsanlage

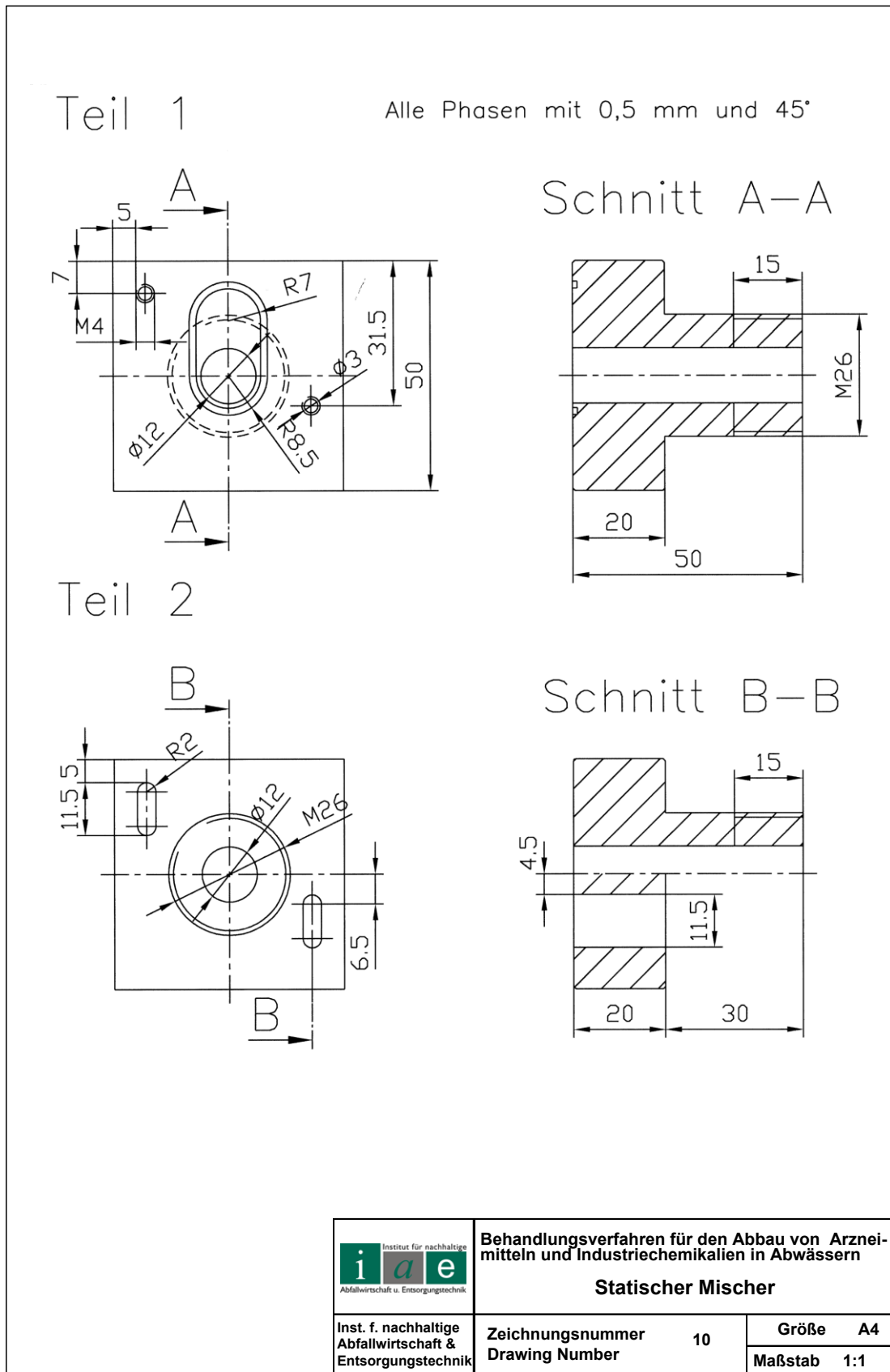


Anhang 1.9 R&I-Schemata der Technikumsanlage

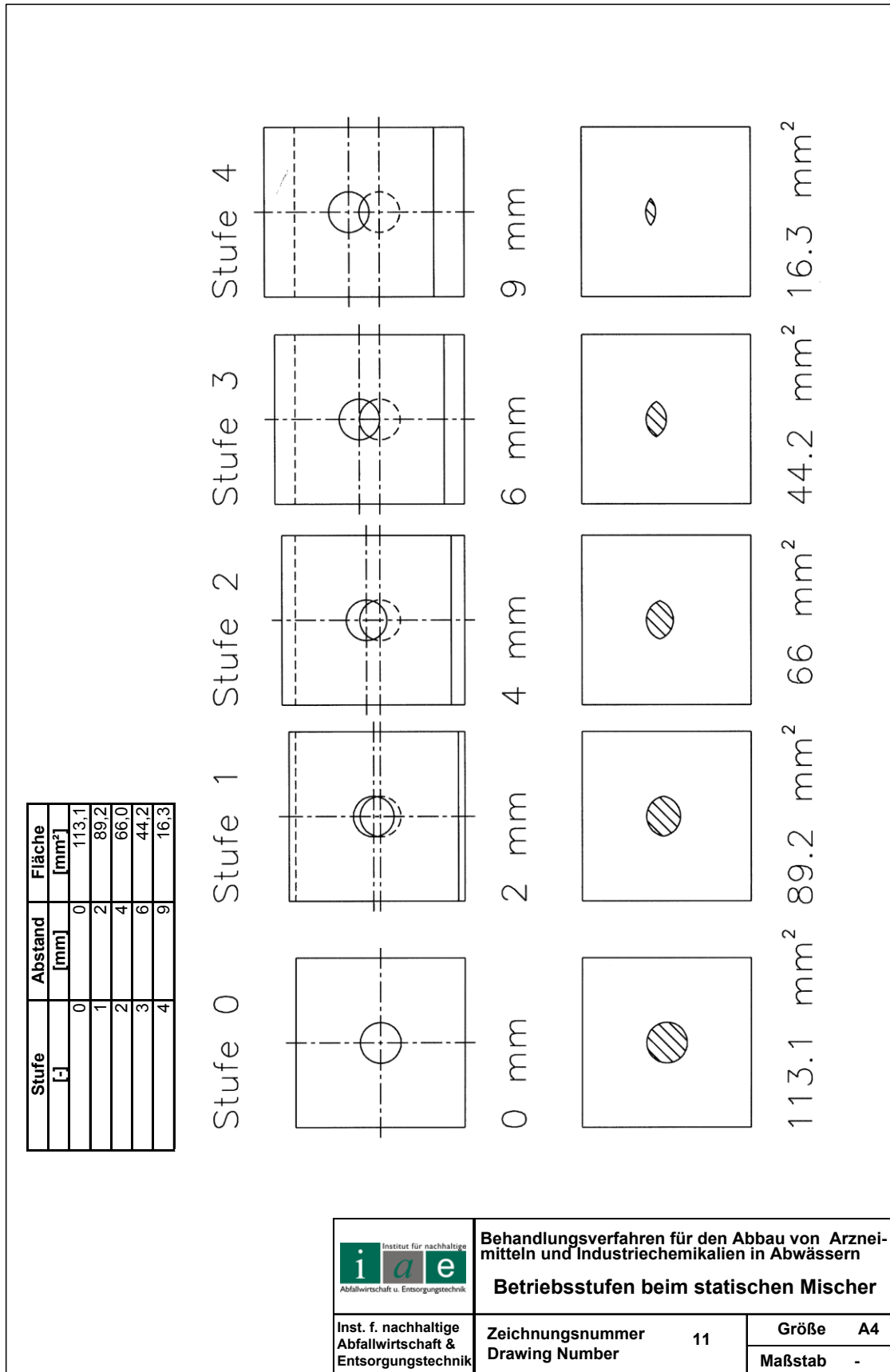


 Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft u. Entsorgungstechnik	Behandlungsverfahren für den Abbau von Arsenmethallen und Indolschwebstoffen in Abwässern		Größe	A3
	R&I-Schema Technikumsanlage		Zeichnungsnummer	R 90
		Drawing Number	28.01.2008	Modifiziert

Anhang 1.10 Statischer Mischer für die Verbesserte Kontaktierung



Anhang 1.11 Querschnittsverengungen – Betriebsstufen beim statischen Mischer



## Anhang 2 – Diagramme und Analysen

Im Folgenden werden die Schwankungen der Konzentrationen in den unbehandelten Vorlagen über die gesamte Projektdauer dargestellt. Des Weiteren werden weiterführende Analyseergebnisse aus den beiden Projektphasen in Diagramm- und Tabellenform dargestellt.

Anhang 2.1 Allgemeine Diagramme

Anhang 2.2 Inputkonzentrationen während des Projektverlaufes

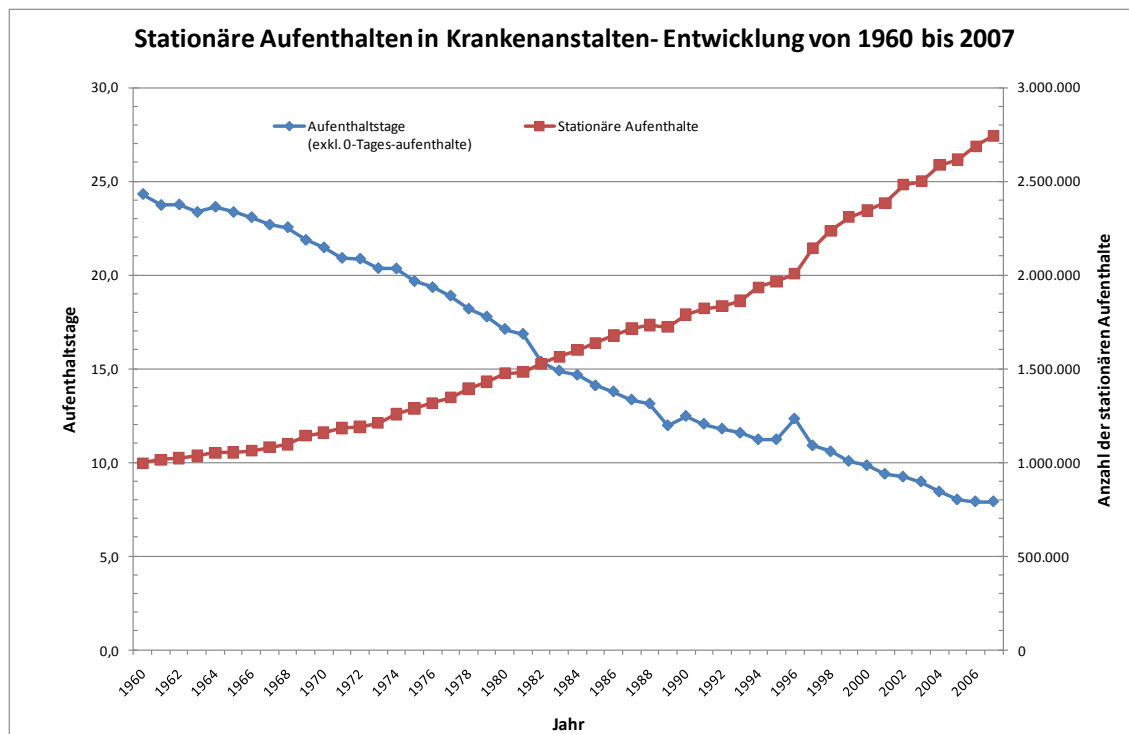
Anhang 2.3 Analysen in der ersten Projektphase

Anhang 2.4 Analysen in der zweiten Projektphase

### Anhang 2.1: Allgemeine Diagramme

In dieser Rubrik sind allgemeine Diagramme zum Arzneimittelaufkommen und zur Entwicklung in den letzten Jahren aufgeführt.

Entwicklung der stationären Aufenthaltsdauern und der Anzahl der Spitalsaufenthalte in Österreich von 1960 bis 2007 – Statistik Austria

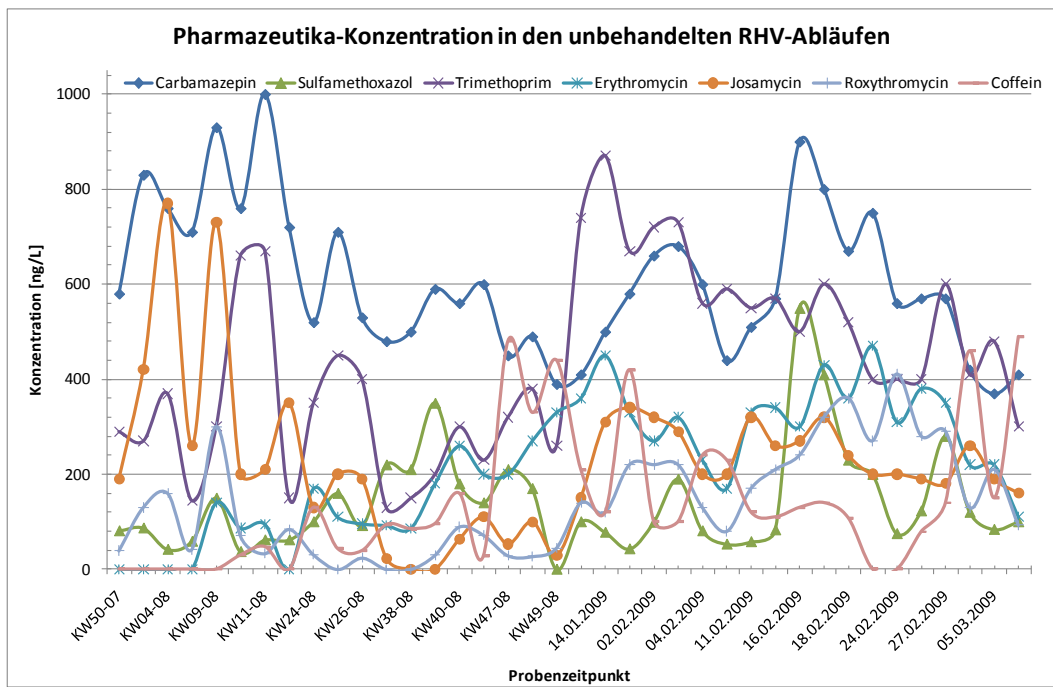


Quelle: STATISTIK AUSTRIA, Spitalsentlassungsstatistik; vor 1990 BMGF. - Von 1960 bis 1988 sind Verlegungen innerhalb der Krankenanstalten inkludiert. Erstellt am 24.06.2009.

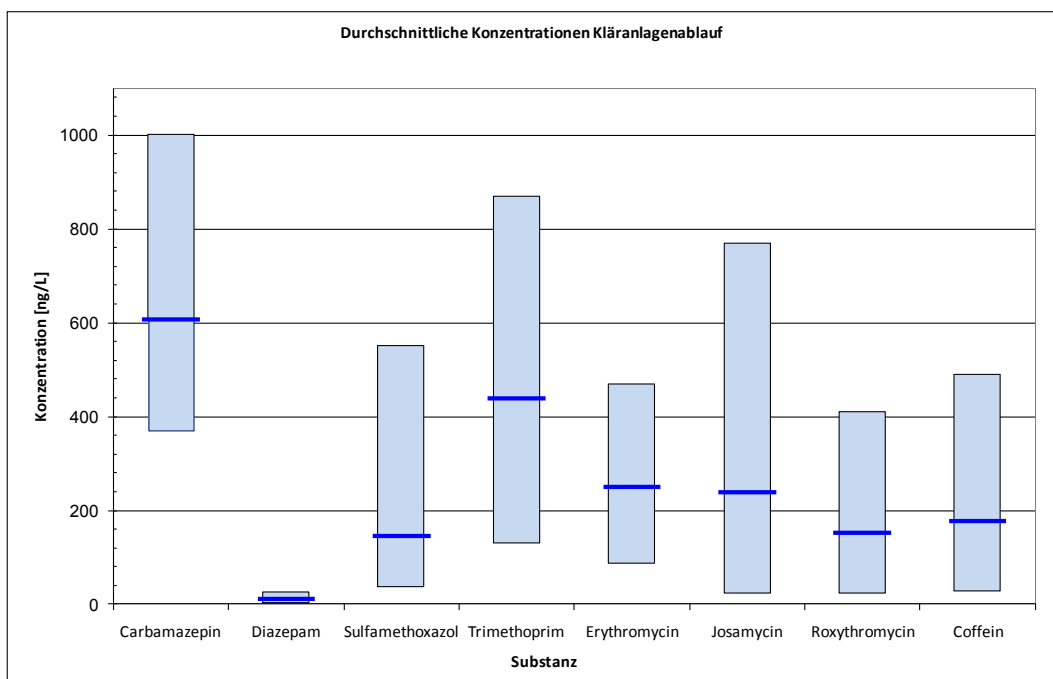
11.4.1 Anhang 2.2: Inputkonzentrationen während des Projektverlaufes

Für die unbehandelten Proben des Kläranlagenablaufes, der Krankenhausabwässer und der Spülabwässer aus der Oberflächenbehandlung erfolgte eine Auswertung auf eine mögliche saisonale Schwankungen der untersuchten Substanzen.

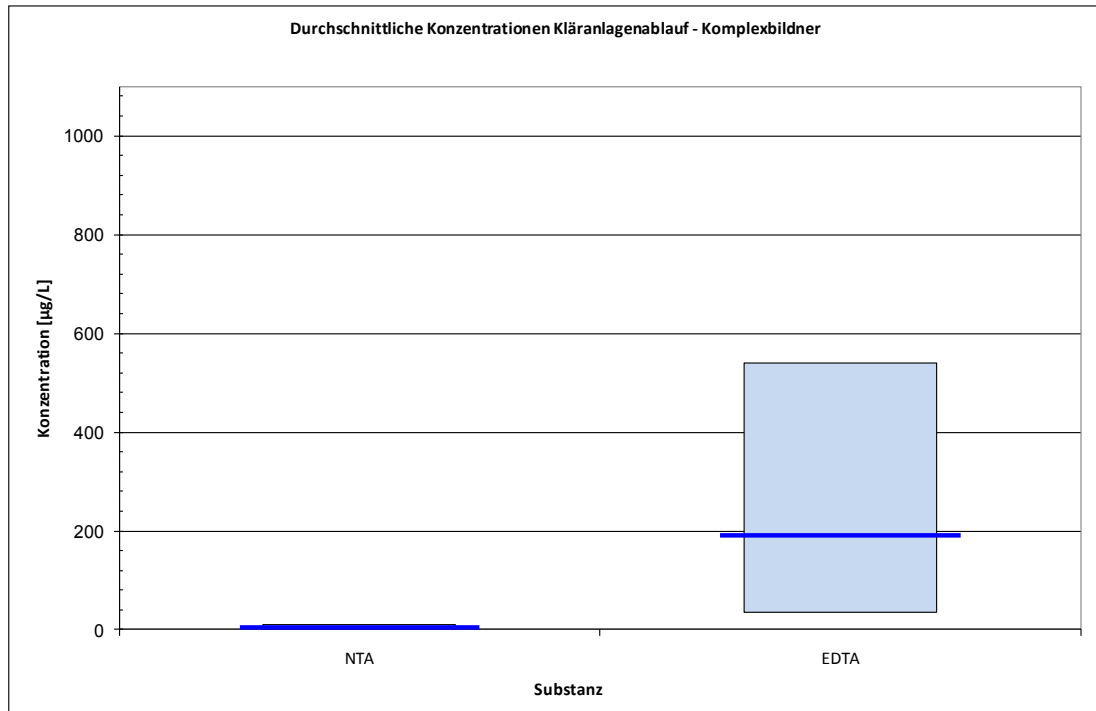
Arzneimittel der unbehandelten Vorlage - Kläranlagenablauf



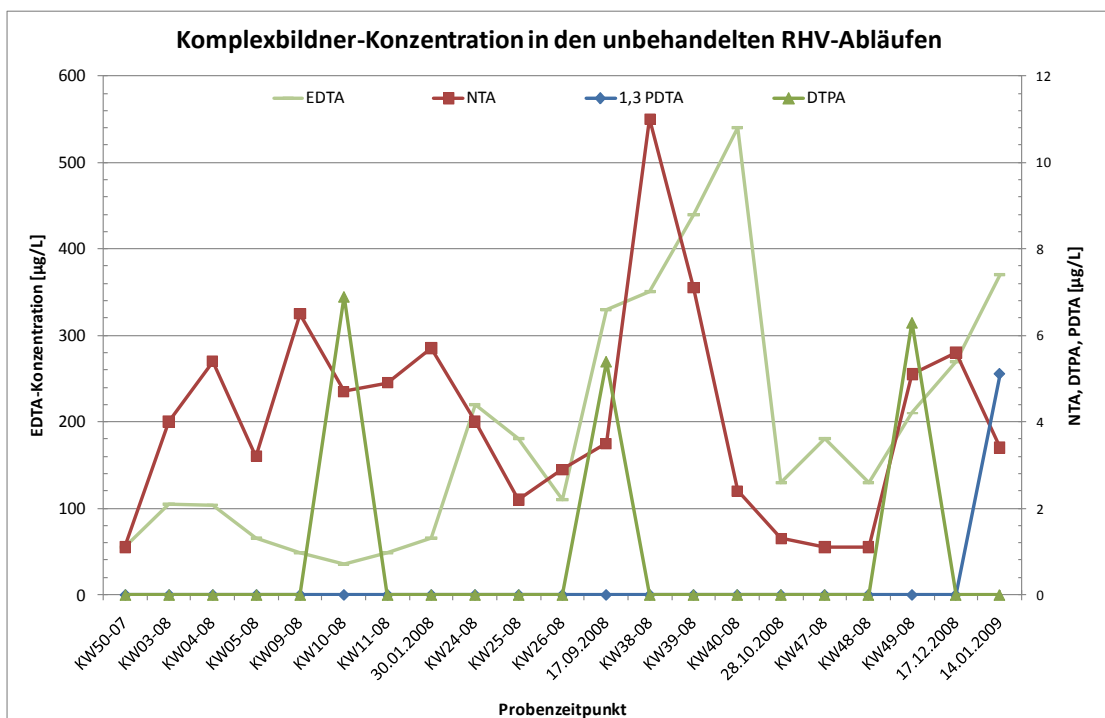
Konzentrationschwankungen Arzneimittel der unbehandelten Vorlage - Kläranlagenablauf



Konzentrationschwankungen Komplexbildner der unbehandelten Vorlage - Kläranlagenablauf

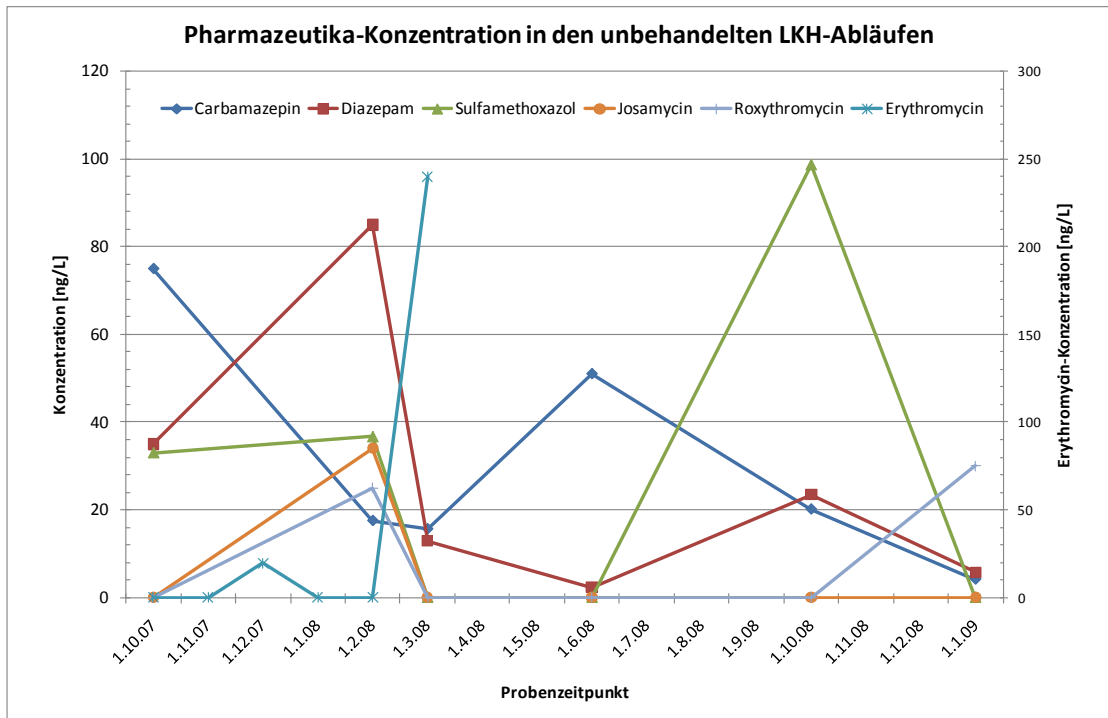


Komplexbidnern in der unbehandelten Vorlage – Kläranlagenablauf

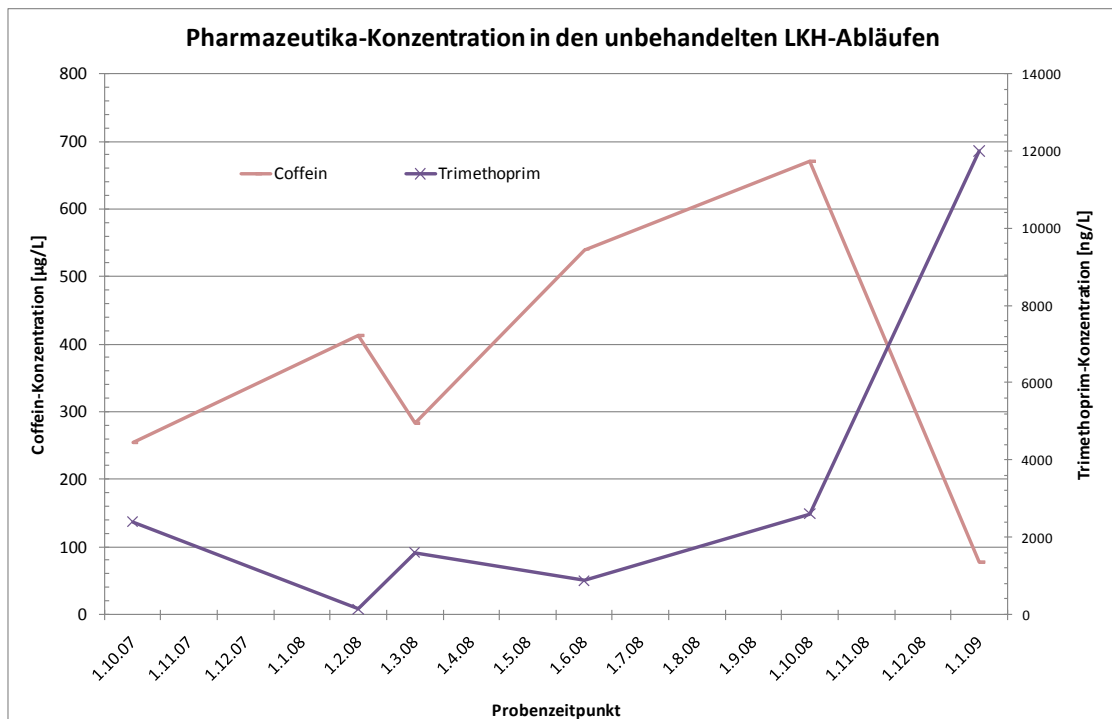




Arzneimittel der unbehandelten Vorlage – Krankenhaus



Coffein und Trimethoprim in der unbehandelten Vorlage – Krankenhaus



## Komplexbildner in der unbehandelten Vorlage – Spülabwasser Industriebetrieb

Spül- abwasser	NTA	EDTA	1,3 PDTA	DTPA
	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]
<b>NG</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>2,5</b>
<b>BG</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>5</b>
12.12.2007	2,4	n.n.	<1	n.n.
15.02.2008	27	< 4	n.n.	n.n.
12.03.2008	n.n.	1,7	n.n.	n.n.
11.04.2008	1	2	n.n.	<5
01.07.2008	<1	<1	n.n.	n.n.

*Anhang 2.3: Analysen in der ersten Projektphase*

Für die erste Projektphase wurden Versuche im Labormaßstab durchgeführt. Auf den folgenden Seiten ist eine Übersicht an wichtigen Versuchsreihen – und die dabei erzielten Abbauergebnissen – dargestellt.

Ergebnisübersicht VR „50 µg/L – Anodische Oxidation“

Behandlung mittels Anodischer Oxidation 1.65A, reales und synthetisches Abwasser, gespickt 50 µg/L		Einheit	BG	NG	1. Durchgang synthetisches Abwasser		Abbau [%]	2. Durchgang synthetisches Abwasser		Abbau [%]	1. Durchgang reales Abwasser		Abbau [%]	2. Durchgang reales Abwasser		Abbau [%]		
Parameter	Parameter				synthetisches Abwasser Behandelt	synthetisches Abwasser Vorlage		synthetisches Abwasser Behandelt	synthetisches Abwasser Vorlage		synthetisches Abwasser Behandelt	synthetisches Abwasser Vorlage	reales Abwasser Behandelt	reales Abwasser Vorlage		reales Abwasser Behandelt	reales Abwasser Vorlage	
Carbamazepin	Carbamazepin	µg/L	0,002	0,001	7	44	84,09	43	13	69,77	44	< 0,002	< 0,002	44	100,00	43	< 0,002	100,00
Coffein	Coffein	µg/L	0,02	0,01	3,1	50	93,80	46	4,1	91,09	48	0,085	0,14	48	99,82	50	0,14	99,72
Diazepam	Diazepam	µg/L	0,02	0,01	16	46	65,22	43	22	48,84	41	< 0,002	0,0086	41	100,00	43	0,0086	99,98
Erythromycin	Erythromycin	µg/L	0,02	0,01	0,2	36	99,44	38	0,12	99,68	48	< 0,002	n.n.	48	99,96	45	n.n.	99,98
Josamycin	Josamycin	µg/L	0,02	0,01	n.n.	65	99,98	65	n.n.	99,98	75	n.n.	n.n.	75	99,99	80	n.n.	99,99
Roxithromycin	Roxithromycin	µg/L	0,02	0,01	0,3	49	99,39	48	0,16	99,67	47	< 0,02	< 0,02	47	99,96	48	< 0,02	99,96
Sulfomethoxazol	Sulfomethoxazol	µg/L	0,002	0,001	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---
Trimethoprim	Trimethoprim	µg/L	0,02	0,01	n.n.	35	99,97	38	n.n.	99,97	38	n.n.	n.n.	38	99,97	44	n.n.	99,98
1,3-PDTA	1,3-PDTA	µg/L	0,2	0,1	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---
DTPA	DTPA	µg/L	1	0,5	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---
EDTA	EDTA	µg/L	0,2	0,1	23	50	54,00	57	34	40,35	94	n.n.	36	100	77,66	100	< BG	64,00
NTA	NTA	µg/L	0,2	0,1	27	51	47,06	54	42	22,22	60	30	42	57	50,00	42	30	26,32

Parameter	Einheit	BG	NG	Behandlung von synthetischem Abwasser Mittel bei 1,65A		Behandlung von realem Abwasser Mittel bei 1,65A	
				synth. Abwasser Behandelt	synth. Abwasser Vorlage	reales Abwasser Behandelt	reales Abwasser Vorlage
Carbamazepin	µg/L	0,002	0,001	10	43,5	76,93	43
Coffein	µg/L	0,02	0,01	3,6	48	92,44	50
Diazepam	µg/L	0,02	0,01	19	44,5	57,03	43
Erythromycin	µg/L	0,02	0,01	0,16	37	99,56	45
Josamycin	µg/L	0,02	0,01	n.n.	65	99,98	80
Roxithromycin	µg/L	0,02	0,01	0,23	48,5	99,53	48
Sulfomethoxazol	µg/L	0,002	0,001	n.n.	n.n.	---	n.n.
Trimethoprim	µg/L	0,02	0,01	n.n.	36,5	99,97	44
1,3-PDTA	µg/L	0,2	0,1	n.n.	n.n.	---	n.n.
DTPA	µg/L	1	0,5	n.n.	n.n.	---	n.n.
EDTA	µg/L	0,2	0,1	28,5	53,5	47,18	100
NTA	µg/L	0,2	0,1	34,5	52,5	34,64	57

Ergebnisübersicht VR „Stromdichten“

Behandlung mittels Anodischer Oxidation 1A/1,65A/2A, reales Abwasser, gespickt 1µg/L				Behandlung mit 1 A				Behandlung mit 1,65 A				Behandlung mit 1,65 A			
Parameter	Einheit	BG	NG	1. Durchgang		2. Durchgang		1. Durchgang		2. Durchgang		1. Durchgang		2. Durchgang	
				reales Abwasser Behandelt 1A	reales Abwasser Vorlage	reales Abwasser Behandelt 1A	reales Abwasser Vorlage	reales Abwasser Behandelt 1,65 A	reales Abwasser Vorlage	reales Abwasser Behandelt 1,65 A	reales Abwasser Vorlage	reales Abwasser Behandelt 1,65 A	reales Abwasser Behandelt 1,65 A	reales Abwasser Vorlage	
Carbamazepin	ng/L	2	1	150	1200	87,50	1200	83,33	1200	50	1200	95,83	1200	40	1200
Coffein	ng/L	20	10	70	420	83,33	420	73,81	420	n.n.	420	97,62	420	18	420
Diazepam	ng/L	2	1	130	18	---	18	---	18	54	18	94,44	18	41	18
Erythromycin	ng/L	20	10	n.n.	460	97,83	n.n.	97,83	460	n.n.	460	97,83	460	n.n.	460
Josamycin	ng/L	20	10	n.n.	550	98,18	n.n.	98,18	550	n.n.	550	98,18	550	n.n.	550
Roxithromycin	ng/L	20	10	n.n.	400	97,50	n.n.	97,50	400	n.n.	400	97,50	400	n.n.	400
Sulfomethoxazol	ng/L	20	10	n.n.	1600	99,38	n.n.	99,38	1600	n.n.	1600	99,38	1600	n.n.	1600
Trimethoprim	ng/L	20	10	n.n.	1200	99,17	n.n.	99,17	1200	n.n.	1200	99,17	1200	n.n.	1200
1,3-PDTA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	0,6	58,33	< 2,5	58,33	< 2,5	< 0,5	0,6	58,33	< 2,5	< 0,5	0,6
DTPA	µg/L	2,5	1,25	n.n.	49	50,00	n.n.	50,00	49	15	49	60,39	49	7,4	49
EDTA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	22	55,10	n.n.	55,10	22	2,6	22	84,90	22	6,1	22
NTA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	4,5	0,00	n.n.	0,00	4,5	2,6	4,5	42,22	4,5	1,1	4,5

Behandlung mit 2A				Behandlung mit 2A							
Parameter	Einheit	BG	NG	1. Durchgang		2. Durchgang		1. Durchgang		2. Durchgang	
				reales Abwasser Behandelt 2A	reales Abwasser Vorlage	reales Abwasser Behandelt 2A	reales Abwasser Vorlage	reales Abwasser Behandelt 2A	reales Abwasser Vorlage		
Carbamazepin	ng/L	2	1	n.n.	1200	99,92	1200	n.n.	1200	99,92	1200
Coffein	ng/L	20	10	n.n.	420	97,62	420	n.n.	420	97,62	420
Diazepam	ng/L	2	1	n.n.	18	94,44	18	n.n.	18	94,44	18
Erythromycin	ng/L	20	10	n.n.	460	97,83	460	n.n.	460	97,83	460
Josamycin	ng/L	20	10	n.n.	550	98,18	550	n.n.	550	98,18	550
Roxithromycin	ng/L	20	10	n.n.	400	97,50	400	n.n.	400	97,50	400
Sulfomethoxazol	ng/L	20	10	n.n.	1600	99,38	1600	n.n.	1600	99,38	1600
Trimethoprim	ng/L	20	10	n.n.	1200	99,17	1200	n.n.	1200	99,17	1200
1,3-PDTA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	0,6	16,67	0,6	n.n.	0,6	58,33	0,6
DTPA	µg/L	2,5	1,25	n.n.	49	50,20	49	n.n.	49	2,2	49
EDTA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	4,4	91,02	4,4	n.n.	4,4	95,51	4,4
NTA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	0,54	88,00	0,54	n.n.	0,54	85,78	0,54

Anodische Oxidation 1A				Anodische Oxidation 1,65A				Anodische Oxidation 2A					
Parameter	Einheit	BG	NG	Mittelung		Mittelung		Mittelung		Mittelung		Mittelung	
				reales Abwasser Behandelt 1A	reales Abwasser Vorlage	reales Abwasser Behandelt 1,65A	reales Abwasser Vorlage	reales Abwasser Behandelt 2A	reales Abwasser Vorlage	reales Abwasser Behandelt 2A	reales Abwasser Vorlage		
Carbamazepin	ng/L	2	1	175	1200	85,42	1200	45	1200	96,25	1200	99,92	1200
Coffein	ng/L	20	10	90	420	78,57	420	n.n.	420	97,62	420	97,62	420
Diazepam	ng/L	2	1	92	18	---	18	41	18	---	18	94,44	18
Erythromycin	ng/L	20	10	n.n.	460	97,83	460	n.n.	460	97,83	460	97,83	460
Josamycin	ng/L	20	10	n.n.	550	98,18	550	n.n.	550	98,18	550	98,18	550
Roxithromycin	ng/L	20	10	n.n.	400	97,50	400	n.n.	400	97,50	400	97,50	400
Sulfomethoxazol	ng/L	20	10	n.n.	1600	99,38	1600	n.n.	1600	99,38	1600	99,38	1600
Trimethoprim	ng/L	20	10	n.n.	1200	99,17	1200	n.n.	1200	99,17	1200	99,17	1200
1,3-PDTA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	0,6	58,33	< 0,5	< 0,5	0,6	58,33	0,6	58,33	0,6
DTPA	µg/L	2,5	1,25	n.n.	49	50,00	49	n.n.	49	3,3	49	60,10	49
EDTA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	18,5	62,24	18,5	6,75	18,5	86,22	18,5	93,27	18,5
NTA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	3,55	21,11	3,55	1,15	3,55	74,44	3,55	86,89	3,55

Ergebnisübersicht VR „Durchfluß“

Parameter	Einheit	BG	NG	Behandlung mit 10 L/h				Behandlung mit 26 L/h				
				1. Durchgang		2. Durchgang		1. Durchgang		2. Durchgang		
				reales Abwasser Behandelt 2A DG1	Abbau [%]	reales Abwasser Behandelt 2A DG2	Abbau [%]	reales Abwasser Behandelt 2A DG1	Abbau [%]	reales Abwasser Behandelt 2A DG2	Abbau [%]	
Behandlung von realem Abwasser, gespickt 1000 ng/L, 2A Anode, Durchflußraten von 10L/h und 26L/h												
Carbamazepin	ng/L	2	1	n.n.	99,80	510	99,80	n.n.	99,80	510	99,80	99,80
Coffein	ng/L	20	10	49	72,78	180	78,33	39	180	180	110	38,89
Diazepam	ng/L	2	1	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Erythromycin	ng/L	20	10	n.n.	85,51	69	85,51	n.n.	69	69	n.n.	85,51
Losartan	ng/L	20	10	n.n.	72,97	37	72,97	n.n.	37	37	n.n.	72,97
Roxithromycin	ng/L	20	10	25	60,00	25	60,00	n.n.	25	25	n.n.	60,00
Sulfamethoxazol	ng/L	20	10	<2	99,87	1500	99,87	n.n.	1500	1500	<20	99,87
Trimethoprim	ng/L	20	10	n.n.	98,70	770	98,70	n.n.	770	770	n.n.	98,70
1,3-PDTA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	<5	<5	75,00	n.n.	<5	<5	n.n.	<5
DTPA	µg/L	2,5	1,25	n.n.	40	60	33,33	43	60	60	50	16,67
EDTA	µg/L	0,5	0,25	7	6,4	6,4	-9,38	6,8	6,4	6,4	9,4	-46,88
NTA	µg/L	0,5	0,25									
Komplex-blecher												
				Behandlung mit 10L/h				Behandlung mit 26L/h				
				Mittelwert	Abbau [%]	Mittelwert	Abbau [%]	Mittelwert	Abbau [%]	Mittelwert	Abbau [%]	
Carbamazepin	ng/L	2	1	n.n.	99,80	510	99,80	n.n.	510	510	99,80	
Coffein	ng/L	20	10	44	75,56	180	19,44	145	180	180	19,44	
Diazepam	ng/L	2	1	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	
Erythromycin	ng/L	20	10	n.n.	85,51	69	85,51	n.n.	69	69	85,51	
Losartan	ng/L	20	10	n.n.	72,97	37	72,97	n.n.	37	37	72,97	
Roxithromycin	ng/L	20	10	25	60,00	25	60,00	n.n.	25	25	60,00	
Sulfamethoxazol	ng/L	20	10	n.n.	99,80	1500	99,87	<2	1500	1500	99,87	
Trimethoprim	ng/L	20	10	n.n.	98,70	770	98,70	n.n.	770	770	98,70	
1,3-PDTA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	<5	<5	75,00	n.n.	<5	<5	75,00	
DTPA	µg/L	2,5	1,25	n.n.	41,5	60	30,83	51,5	60	60	14,17	
EDTA	µg/L	0,5	0,25	6,9	6,4	6,4	<5	8,85	6,4	6,4	<5	
NTA	µg/L	0,5	0,25									

Ergebnisübersicht VR „Verdünnung & ohne Katalysator“

Behandlung von realem Abwasser, gespickt 1000 ng/L, ZA Anode, 26L/h und Rückverdünnung, Behandlung ohne Kat			Behandlung mit 26L/h, Verdünnung 1:3				Behandlung mit 26L/h, Verdünnung 1:3				Behandlung mit 26L/h, Verdünnung 1:3						
Parameter	Einheit	BG	NG	Unverdünnt		Verdünnung 1:3		Abbau		Unverdünnt		Verdünnung 1:3		Abbau			
				reales Abwasser Behandelt ZA DG1	reales Abwasser Vorlage	Abbau [%]	Rückverdünnung im Verhältnis 1:3	unverdünnt	Abbau [%]	reales Abwasser Behandelt ZA DG2	reales Abwasser Vorlage	Rückverdünnung im Verhältnis 1:3	unverdünnt	Abbau [%]			
Pharmazeutika	Carbamazepin	ng/L	2	1	630	860	26,74	750	630	-19,05	530	860	36,37	780	530	-47,17	
	Coffein	ng/L	20	10	81	150	46,00	130	150	-60,49	84	150	44,00	170	84	-102,38	
	Diazepam	ng/L	2	1	26	34	23,53	16	26	38,46	18	34	47,06	10	18	44,44	
	Erythromycin	ng/L	20	10	30	160	81,25	59	30	-96,67	20	160	87,50	63	20	-215,00	
	Josamycin	ng/L	20	10	29	160	81,88	160	29	-451,72	n.n.	160	93,75	180	n.n.	-1700,00	
	Roxithromycin	ng/L	20	10	61	65	6,15	72	61	-18,03	37	65	43,08	76	37	-105,41	
	Sulfamethoxazol	ng/L	20	10	53	1.700	96,88	1.100	53	-1975,47	56	1.700	96,71	1.000	56	-1685,71	
	Trimethoprim	µg/L	20	10	230	630	63,49	640	230	-178,26	160	630	74,60	560	160	-250,00	
	Komplex- bildner	1,3-PDTA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	n.n.	---	n.n.	---	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---	---
		DTPA	µg/L	2,5	1,25	< 5	10	50,00	8,6	< 5	-72,00	n.n.	10	87,50	n.n.	n.n.	---
EDTA		µg/L	0,5	0,25	51	62	17,74	60	51	-17,65	52	62	16,13	58	52	-11,54	
NITA		µg/L	0,5	0,25	1,5	1,1	-36,36	4,6	1,5	-206,67	3	1,1	-172,73	1,6	3	46,67	

Behandlung mit 26L/h ohne Kat			Behandlung mit 26L/h ohne Kat				Behandlung mit 26L/h ohne Kat						
Parameter	Einheit	BG	NG	Mittelung		Unverdünnt		Abbau		Unverdünnt		Abbau	
				reales Abwasser Behandelt ZA	reales Abwasser Vorlage	Abbau [%]	reales Abwasser Behandelt ZA DG1	reales Abwasser Vorlage	Rückverdünnung im Verhältnis 1:3	unverdünnt	Abbau [%]		
Pharmazeutika	Carbamazepin	ng/L	2	1	3.700	5.600	33,93	580	860	32,56	665	860	-33,11
	Coffein	ng/L	20	10	4.400	4.700	6,38	83	150	45,00	160	83	-81,44
	Diazepam	ng/L	2	1	3.800	4.500	15,56	22	34	35,29	13	22	41,45
	Erythromycin	ng/L	20	10	1.600	10.500	84,76	25	160	84,38	61	25	-155,83
	Josamycin	ng/L	20	10	980	5.200	81,15	29	160	87,81	170	29	-1075,86
	Roxithromycin	ng/L	20	10	2.000	7.100	71,83	49	65	24,62	74	49	-61,72
Komplex- bildner	Sulfamethoxazol	ng/L	20	10	36	1.600	97,75	55	1.700	96,79	1.050	55	-1830,59
	Trimethoprim	µg/L	20	10	2.100	5.900	64,41	195	630	69,05	600	195	-214,13
	1,3-PDTA	µg/L	0,5	0,25	7,4	n.n.	---	n.n.	---	n.n.	n.n.	---	---
	DTPA	µg/L	2,5	1,25	n.n.	7,4	83,11	n.n.	10	68,75	7	n.n.	-72,00
Komplex- bildner	EDTA	µg/L	0,5	0,25	56	72	22,22	52	62	16,94	69	52	-14,59
	NITA	µg/L	0,5	0,25	6,6	7,6	13,16	2	1	-104,55	3	2	-80,00

Ergebnisübersicht VR „50 µg/L - Ozonierung“

Behandlung mittels Ozonierung 4A, reales und synthetisches Abwasser, gespickt 50 µg/L		Einheit	BG	NG	1. Durchgang		Abbau	2. Durchgang		Abbau	1. Durchgang		Abbau	2. Durchgang		Abbau
Parameter					synthetisches Abwasser Behandelt	synthetisches Abwasser Vorlage	[%]	synthetisches Abwasser Behandelt	synthetisches Abwasser Vorlage	[%]	reales Abwasser Behandelt	reales Abwasser Vorlage	[%]	reales Abwasser Behandelt	reales Abwasser Vorlage	[%]
Carbamazepil	µg/L	0,002	0,001		40	41	2,44	40	42	41	42	41	-2,44	41	41	0,00
Coffein	µg/L	0,02	0,01		39	52	25,00	39	53	26,42	33	32	-3,13	35	32	-9,38
Diazepam	µg/L	0,002	0,001		40	40	0,00	41	44	6,82	41	46	10,87	41	46	10,87
Erythromycin	µg/L	0,02	0,01		59	56	-5,36	57	61	6,56	49	48	---	46	48	4,17
Josamycin	µg/L	0,02	0,01		76	74	-2,70	73	78	6,41	71	92	22,83	75	92	18,48
Roxithromycin	µg/L	0,02	0,01		62	61	-1,64	60	64	6,25	65	67	2,99	63	67	5,97
Sulfamethoxa	µg/L	0,002	0,001		45	53	15,09	44	48	8,33	42	45	6,67	39	45	13,33
Trimethoprim	µg/L	0,02	0,01		51	48	-6,25	47	48	2,08	< BG	54	---	53	53	0,00
1,3-PDPA	µg/L	0,2	0,1		n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---	< BG	< BG	---	n.n.	< BG	---
DTPA	µg/L	1	0,5		n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---	3,8	3,9	2,56	4	3,9	-2,56
EDTA	µg/L	0,2	0,1		42	41	-2,44	39	40	2,50	69	70	1,43	79	70	---
NTA	µg/L	0,2	0,1		52	50	-4,00	48	48	0,00	53	55	3,64	57	55	---

Behandlung von synthetischem Abwasser		Einheit	BG	NG	Mittel bei 4A		Abbau	Behandlung von realem Abwasser		Abbau
Parameter					synth. Abwasser Behandelt	synth. Abwasser Vorlage	[%]	reales Abwasser Behandelt	reales Abwasser Vorlage	[%]
Carbamazepil	µg/L	0,002	0,001		40	41,5	3,60	41,5	41	-1,22
Coffein	µg/L	0,02	0,01		39	52,5	25,71	34	32	-6,25
Diazepam	µg/L	0,002	0,001		40,5	42	3,41	41	46	10,87
Erythromycin	µg/L	0,02	0,01		58	58,5	0,60	47,5	48	4,17
Josamycin	µg/L	0,02	0,01		74,5	76	1,85	73	92	20,65
Roxithromycin	µg/L	0,02	0,01		61	62,5	2,31	64	67	4,48
Sulfamethoxa	µg/L	0,002	0,001		44,5	50,5	11,71	40,5	45	10,00
Trimethoprim	µg/L	0,02	0,01		49	48	-2,08	53,5	53	0,00
1,3-PDPA	µg/L	0,2	0,1		n.n.	n.n.	---	n.n.	< BG	---
DTPA	µg/L	1	0,5		n.n.	n.n.	---	3,9	3,9	0,00
EDTA	µg/L	0,2	0,1		40,5	40,5	0,03	74	70	1,43
NTA	µg/L	0,2	0,1		50	49	-2,00	55	55	3,64

Ergebnisübersicht VR „Kombination“

Parameter		Behandlung mit Anode Ozon						Behandlung mit Anode Ozon					
		1. Stufe Anode			2. Stufe Ozon			1. Stufe Anode			2. Stufe Ozon		
		reales Abwasser Behandelt 1A	reales Abwasser Vorlage	Abbau [%]	reales Abwasser Behandelt 4,5A	Zwischenstufe	Abbau [%]	reales Abwasser Behandelt 1A	reales Abwasser Vorlage	Abbau [%]	reales Abwasser Behandelt 4,5A	Zwischenstufe	Abbau [%]
Carbamazepin	ng/L	200	1300	84,92	<2	200	99,00	n.h.	1300	99,92	n.h.	n.h.	
Cofein	ng/L	360	760	52,63	360	18,67	6,67	300	810	62,96	280	3,00	
Diazepam	ng/L	610	1400	56,43	n.h.	610	95,36	380	1100	65,45	430	-16,42	
Erythromycin	ng/L	n.h.	1300	89,23	n.h.	n.h.	n.h.	n.h.	1300	89,23	n.h.	n.h.	
Josamycin	ng/L	n.h.	1300	89,23	n.h.	n.h.	n.h.	n.h.	1300	89,23	n.h.	n.h.	
Roxithromycin	ng/L	n.h.	2000	89,30	n.h.	n.h.	n.h.	n.h.	2100	89,09	n.h.	n.h.	
Sulfamethoxazol	ng/L	n.h.	2000	89,30	n.h.	n.h.	n.h.	n.h.	860	89,52	n.h.	n.h.	
Trimethoprim	ng/L	n.h.	1600	89,38	n.h.	n.h.	n.h.	n.h.	1600	89,38	n.h.	n.h.	
LS-PDPA	µg/L	23	n.h.	75,00	n.h.	n.h.	n.h.	n.h.	n.h.	n.h.	n.h.	n.h.	
EDTA	µg/L	32	60	46,67	40	32	24,00	24	35	31,43	25	4,17	
NTA	µg/L	3,4	6,4	46,88	7	3,4	-105,88	1,8	1,9	-12,50	1,4	22,22	
Behandlung mit Ozon Anode													
Parameter		1. Stufe Ozon			2. Stufe Anode			1. Stufe Ozon			2. Stufe Anode		
		reales Abwasser Behandelt 4,5A	reales Abwasser Vorlage	Abbau [%]	reales Abwasser Behandelt 1A	Zwischenstufe	Abbau [%]	reales Abwasser Behandelt 4,5A	reales Abwasser Vorlage	Abbau [%]	reales Abwasser Behandelt 1A	Zwischenstufe	Abbau [%]
		Carbamazepin	ng/L	920	1300	29,23	n.h.	920	99,89	720	1300	44,62	4,6
Cofein	ng/L	970	1400	30,71	n.h.	970	98,97	820	1100	25,45	470	820	35,33
Diazepam	ng/L	610	1300	53,08	n.h.	610	95,36	520	1300	60,00	n.h.	520	42,69
Erythromycin	ng/L	500	1300	61,54	n.h.	500	95,00	430	1100	60,91	n.h.	430	95,09
Josamycin	ng/L	1000	2000	50,00	n.h.	1000	99,00	810	2100	60,91	<20	810	97,67
Roxithromycin	ng/L	430	2000	78,50	n.h.	430	99,77	410	820	50,00	<20	410	94,98
Sulfamethoxazol	ng/L	1000	1600	37,50	n.h.	1000	99,00	880	1600	45,00	<20	880	97,75
Trimethoprim	ng/L	n.h.	n.h.	75,00	n.h.	n.h.	n.h.	n.h.	n.h.	n.h.	n.h.	n.h.	n.h.
LS-PDPA	µg/L	5	60	91,67	40	5	95,79	35	35	0,00	24	35	31,43
EDTA	µg/L	60	60	1483,33	3,8	60	95,79	35	35	0,00	24	35	31,43
NTA	µg/L	5,8	6,4	12,30	3,8	5,8	33,71	1,7	1,9	-6,25	1,4	1,7	17,58
Behandlung mit Ozon Anode													
Parameter		1. Stufe Ozonierung 4,5A			2. Stufe Ozonierung 4,5A			1. Stufe Ozonierung 4,5A			2. Stufe Ozonierung 4,5A		
		reales Abwasser Behandelt	reales Abwasser Vorlage	Abbau [%]	reales Abwasser Behandelt	reales Abwasser Vorlage	Abbau [%]	reales Abwasser Behandelt	reales Abwasser Vorlage	Abbau [%]	reales Abwasser Behandelt	reales Abwasser Vorlage	Abbau [%]
		Carbamazepin	ng/L	820	1300	36,92	4,6	820	99,63	640	1300	50,00	4,6
Cofein	ng/L	640	765	16,71	480	23,81	640	23,81	480	18,71	480	640	23,81
Diazepam	ng/L	895	1230	28,06	895	70,83	895	70,83	470	895	95,22	895	70,83
Erythromycin	ng/L	585	1300	56,54	n.h.	585	95,22	565	565	0,00	565	95,22	
Josamycin	ng/L	465	1200	61,25	n.h.	465	97,84	465	97,84	465	95,27	465	97,84
Roxithromycin	ng/L	905	2050	55,71	n.h.	905	95,27	905	95,27	905	95,27	905	95,27
Sulfamethoxazol	ng/L	420	775	45,55	21	420	97,32	420	97,32	420	97,32	420	97,32
Trimethoprim	ng/L	940	1600	41,25	n.h.	940	95,36	940	95,36	940	95,36	940	95,36
LS-PDPA	µg/L	0,5	0,25	---	n.h.	0,5	---	n.h.	0,5	---	n.h.	0,5	---
EDTA	µg/L	482,5	47,5	75,00	32	482,5	63,61	482,5	47,5	75,00	32	482,5	63,61
NTA	µg/L	3,65	4	3,13	2,3	3,65	26,68	3,65	4	3,13	2,3	3,65	26,68



*Anhang 2.4: Analysen in der zweiten Projektphase*

In der zweiten Projektphase wurden Behandlungsversuche sowohl im Labor als auch auf der Technikumsanlage durchgeführt. Auf den nachfolgend ist eine Übersicht über relevante Versuchsergebnisse dargelegt.



[lebensministerium.at](http://lebensministerium.at)