

## Dissertation

# Oxidative Behandlungsverfahren für Pharmazeutika und Industrie- chemikalien in Abwässern

erstellt am

Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik,  
Montanuniversität Leoben

**Vorgelegt von:**

Dipl.-Ing. Hannes Menapace  
Mat.-Nr.: 9935046

**Betreuer:**

O. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Karl E. Lorber  
O. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Werner L. Kepplinger

**Gutachter:**

O. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Karl E. Lorber  
O. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Werner Kepplinger

Leoben, Juni 2010

Diese Arbeit ist meiner Frau  
Lydia Menapace  
gewidmet.

## Veröffentlichte Teilergebnisse

Die vorliegende Dissertation beruht auf einem gleichnamigen Forschungsprojekt, welches am Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik (IAE) vom Juni 2006 bis zum Dezember 2009 durchgeführt wurde. Die Finanzierung erfolgte dabei aus Bundesmitteln (Kommunalkredit KPC bzw. BMLFUW) und Mitteln des Landes Steiermark. Im Rahmen der Projektbearbeitung wurden zwei Forschungsberichte für den Fördergeber erstellt.

Teile der Dissertation wurden zudem in einigen fach einschlägigen Journalen und Tagungsbänden publiziert bzw. auf Konferenzen in Form von Vorträgen und Postern präsentiert.

### Forschungsberichte und Studien:

**Menapace, H.:** Behandlungsverfahren für Arzneimittel und Industriechemikalien in Abwässern – Antragsnummer A600760. Lebensministerium, Wien, 2009.

**Menapace, H.; Lorber, K.E.; Weiß, S.; Diaz, N.:** Behandlungsverfahren für Arzneimittel und Industriechemikalien in Abwässern – Zwischenbericht zur ersten Projektphase, Montanuniversität Leoben, 2007.

**Menapace, H.; Fellerer, M.; Treschnitzer, M.; Weiß, S.; Adam, J.:** Usability of boron doped diamond electrodes in the field of waste water treatment and tap water disinfection. In: Fluid Waste Disposal; Nova Science Publishers, in press, 2009 - ISBN-10: 1607419157.

**Menapace, H.; Fellerer, M.; Treschnitzer, M.; Weiß, S.:** Verfahren für den Abbau von Arzneimitteln und Industriechemikalien. - in: Lorber et al. (Hrsg.): Tagungsband zur 9. Depo-Tech-Konferenz. VGE-Verlag Essen, 2008, S. 367 – 372 - ISBN: 978-3-86797-028-0.

**Menapace, H.; Treschnitzer, M. J.; Fellerer, M. A.; Weiß, S.:** Electrochemical treatment of pharmaceutical and industrial wastewater by anodic oxidation. - in: Sastre Conde et al. (Hrsg): Third International Meeting on Environmental Biotechnology and Engineering. 2009, S. 39 - ISBN: 978-84-692-4948-2.

**Menapace, H.; Diaz, N.; Weiß, S.:** Electrochemical treatment of pharmaceutical wastewater by combining anodic oxidation with ozonation. - in: Journal of environmental science and health / A (Part A, Toxic : hazardous substances & environmental engineering), 43, 8, 2008, S. 961 – 968.

**Menapace, H.; Diaz, N. ; Weiß, S.:** Electrochemical treatment of pharmaceutical wastewater by combining electrochemical oxidation with ozonation. - in: Cameselle et al. (Hrsg.): 6th Symposium on electrokinetic remediation, University of Vigo, Vigo, 2007, S. 89 – 90.

## Vorträge:

**Menapace, H.; Treschnitzer, M.; Weiß, S.:** Elektrochemische Behandlung von Pharmazeutika und Industriechemikalien in Abwasser. - in: DepoTech 2008. Leoben, am: 13.11.2008.

**Menapace, H.; Treschnitzer, M.; Fellerer, M.:** Electrochemical treatment of pharmaceutical and industrial wastewater by anodic oxidation. - in: Third International Meeting on Environmental Biotechnology and Engineering (3IMEBE). Palma de Mallorca, am: 21.09.2008.

**Menapace, H.; Diaz, N.; Weiß, S.:** Electrochemical treatment of pharmaceutical wastewater by combining electrochemical oxidation with ozonation. - in: 6th Symposium on elektrokintetic remediation. Vigo, am: 12.06.2007.

## Poster:

**Menapace, H.; Fellerer, M.; Treschnitzer, M.; Hartl, M.:** Technikumsanlage zur elektrochemischen Nachbehandlung von Kläranlagenabläufen. - in: ÖWAV Abfallwirtschaftstagung 2008. Villach, am: 02.04.2008.

**Menapace, H.:** Behandlungsverfahren für den Abbau von Arzneimitteln und Industriechemikalien in Abwässern. - in: Österreichische Abfallwirtschaftstagung. Linz, am: 29.03.2007.

## DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen herzlich bedanken, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser vorliegenden Dissertation beigetragen haben.

Ich bedanke mich allen voran bei Herrn Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Karl E. Lorber, Leiter des Instituts für Nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, für die Möglichkeit an seinem Institut arbeiten und forschen zu dürfen. Weiters möchte ich ihm für die stets gute Betreuung und insbesondere seinen fachlichen Rat bei chemischen Fragestellungen während meiner Arbeit an dieser Dissertation, recht herzlich danken.

Mein Dank geht auch an alle Beschäftigten des Instituts, erwähnt seien hier stellvertretend Herr DI Peter Müller, Frau Bettina Hirska und natürlich die Mitarbeiter im Labor (allen voran Frau Carina Tauterer).

Ausdrücklich möchte ich mich auch bei Herrn Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Werner Kepplinger, Leiter des Instituts für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes, für die ausgezeichnete Betreuung und Unterstützung, sowie die Bereitschaft zur Begutachtung meiner Dissertation, auf das herzlichste bedanken.

Bei allen externen Partnern aus Forschung und Industrie möchte ich mich für das entgegengebrachte Vertrauen bedanken. Im Besonderen gilt dieser Dank Herrn Mag. Dr. Wolfgang Staber von der pro aqua Diamantelektrodenproduktions GmbH, Herrn Mag. Andreas Egger von der oxy 3 Ozongeräteproduktions GmbH und Herrn DI Dr. Johann Laber von der Kommunalkredit. Herrn Mag. Dr. Staber möchte ich im speziellen auch für die Bereitschaft danken, meine Arbeit kritisch zu begutachten. Für die Bereitstellung der Analytik zur Untersuchung der Leitsubstanzen und der fachlichen Expertise möchte ich mich beim Umweltbundesamt – insbesondere bei Frau Dr. Sigrid Scharf und Herrn Dr. Stefan Weiß – recht herzlich bedanken.

Im Rahmen meiner Dissertation wurde ich auch von Herrn DI Martin Treschnitzer, Herrn Manuel Hartl und Herrn Markus Fellerer im Rahmen Ihrer Projekte am Institut unterstützt. Ihnen auch dafür ein herzliches Danke!

Außerdem möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden für ihre Unterstützung bedanken. Neben einem herzlichen Danke an meine Mutter geht mein Dank vor allem an meine Frau Lydia, die mich insbesondere während der Endphase der Dissertation moralisch unterstützt und meine Launenhaftigkeit geduldig ertragen hat.

## EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

## Kurzfassung

Dank Fortschritte in der Spurenanalytik können Arzneimittelwirkstoffe mittlerweile bis in den ng/L-Bereich nachgewiesen werden, Komplexbildner (Einsatz etwa bei Spülwässern) liegen in kommunalen Abwässern im µg/l-Bereich vor. Einschlägige Studien zeigten in den letzten Jahren, daß kommunale Kläranlagen Arzneimittel und deren Rückstände sowie Komplexbildner (wie etwa EDTA und NTA) teilweise nur sehr unvollständig mit konventionellen Anlagen behandeln können. Eine Haupteintragsquelle dieser anthropogenen Stoffe stellen menschliche und tierische Fäkalien dar, der Eintrag erfolgt dabei welche über die Kanalisation in die Kläranlagen. Da für Komplexbildner bereits einschlägige Grenzwerte existieren – EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure) und NTA (Nitrilotriessigsäure) werden in der Wasserrahmenrichtlinie als prioritäre Substanzen definiert – und für den Bereich der Arzneimittelrückstände rechtliche Vorgaben für die Zukunft zu erwarten sind, wurde in der gegenständlichen Arbeit der praktische Einsatz einer oxidativen Behandlung von - durch die oben angeführten Schadstoffe – belasteten Abwässern untersucht. Neben kommunalem Abwasser erfolgten Versuchsreihen mit Wässern aus einer Krankenanstalt und einem Industriebetrieb. Für die Versuche wurden Behandlungsanlagen im Labor- und Technikumsmaßstab konstruiert und eingesetzt. Anhand der durchgeführten Analysen konnten die Abhängigkeiten der erzielbaren Eliminationsraten von Betriebsparametern wie Stromdichte (27,5 bis 45,5 mA/cm<sup>2</sup>) und Durchfluß (2 L/h bis 1 m<sup>3</sup>/h) erfaßt und graphisch dargestellt werden. Wie die Ergebnisse zeigen, konnten die Arzneimittelrückstände nach der Behandlung nicht mehr nachgewiesen werden (Eliminationsraten > 99 %), für die Komplexbildner wurden im Durchschnitt Eliminationsraten bis zu 60 % erzielt. Anhand der Ergebnisse erfolgte eine Abschätzung der spezifischen Behandlungskosten und eine umfassende Bewertung der Eignung oxidativer Behandlungsmethoden auf Basis von Ozonierung und Anodischer Oxidation für eine zentrale und eine dezentrale Abwasserbehandlung.

## Abstract

Due to the improvement in organic trace analysis of pharmaceutical substances and residues, detection rates down to the ng/L range are possible today. Case relevant research studies show that treatment of pharmaceuticals and complexing agents in municipal waste water treatment plants is insufficient. A main source of these contaminations are human and animal faeces, which enters the treatment plant through the sewer system. For complexing agents already relevant threshold limits exist - EDTA and NTA are defined for instance in the EU water framework guideline as priority substances. Regulations for the residue of pharmaceuticals in water are expected for the near future. Therefore the feasibility of an oxidative treatment for waste water from different sources (municipal waste water treatment effluents, as well as waste water from hospitals and manufacturing companies) was investigated in these PhD-Thesis. Treatment facilities in laboratory and technical scale were constructed and used for test runs with different operating parameters. On the basis of these results together with an estimation of specific operating and treatment costs, an evaluation for the practical application of the oxidative treatment method by means of ozonation and anodic oxidation for central and decentralized waste water treatment has been carried out.

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1 Problemstellung .....	1
1.2 Zielsetzung .....	2
<b>2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER EINGESETZTEN VERFAHREN .....</b>	<b>4</b>
2.1 Anodische Oxidation .....	4
2.1.1 Stromdichte $j$ und Zellspannung $U$ .....	9
2.1.2 Elektrodenabstand vs. Leitfähigkeit $\kappa$ .....	10
2.1.3 Kontaktierungselektroden .....	11
2.1.4 Polaritätswechsel .....	12
2.2 Ozonierung .....	12
2.2.1 Elektrolytische Ozonerzeugung .....	13
2.2.2 Ozonerzeugung über stille elektrische Entladung .....	18
2.2.3 Vor- und Nachteile der Ozonproduktion mittels Corona-Entladung und BDD-Elektroden .....	22
2.3 Kontaktierung .....	23
<b>3 BETRACHTETE LEITSUBSTANZEN UND DEREN EINTRAGSPFADE IN DIE UMWELT .....</b>	<b>34</b>
3.1 Verteilungskoeffizienten .....	35
3.2 Eintragspfade und mögliche Risiken .....	36
3.3 Arzneimittelverbrauch und saisonale Schwankung .....	39
<b>4 VERSUCHSAUFBAUTEN .....</b>	<b>44</b>
4.1 Laborversuchsanlagen .....	44
4.1.1 Anodische Oxidation .....	44
4.1.2 Versuche zur Ozonierung .....	45
4.2 Technikumsanlage .....	47
4.2.1 Netzgeräte .....	48
4.2.2 Pumpen und Durchflußmessung .....	50
4.2.3 Reaktoren .....	50
4.2.4 Umpolung und Probenahmestation .....	50
4.2.4.1 Automatikbetrieb .....	51
4.2.4.2 Reinigungsbetrieb .....	51
4.2.4.3 Probenentnahme .....	52

4.2.4.4	Software Easy-Power .....	52
<b>5</b>	<b>BESCHREIBUNG DER VERSUCHSREIHEN .....</b>	<b>53</b>
5.1	Projektphase I (Laborversuche) .....	53
5.1.1	Anodische Oxidation.....	53
5.1.2	Ozonierung .....	58
5.1.3	Kombinierter Ansatz (Anodische Oxidation & Ozonierung).....	60
5.2	Projektphase II (Weiterführende Labor- & Technikumsversuche).....	60
5.2.1	TA - Anodische Oxidation.....	61
5.2.2	Industrielle Branchenabwässer .....	63
5.2.3	Optimierung der Ozonierung .....	64
5.2.4	Kombinierter Ansatz (Anodische Oxidation & Ozonierung).....	64
<b>6</b>	<b>ANALYTIK.....</b>	<b>68</b>
6.1	Probenahme .....	68
6.1.1	Proben (Vorlagen).....	68
6.1.1.1	Laboranlage.....	71
6.1.1.2	Technikumsanlage .....	71
6.2	Probenstabilisierung .....	72
6.3	Analytik auf diverse Summenparameter .....	72
6.4	Komplexometrische Titration zur EDTA-Bestimmung .....	73
6.5	Photometrische Bestimmungen der Oxidationsmittel.....	74
6.5.1	Ozonanalytik.....	74
6.5.2	Chlorbestimmung .....	74
6.5.3	Färbung und Trübung.....	75
6.6	Untersuchung der Leitparameter .....	75
6.6.1	Pharmazeutika.....	75
6.6.2	Komplexbildner.....	76
6.6.3	Erweiterte Analysen im Rahmen des Feldversuches .....	76
6.6.3.1	Estrogene Steroide.....	76
6.6.3.2	Xenohormone.....	76
6.7	Bestimmungen zur Toxizität und Desinfektionsleistung .....	77
<b>7</b>	<b>DARSTELLUNG DER VERSUCHSERGEBNISSE .....</b>	<b>78</b>
7.1	Arzneimittelkonzentrationen.....	78
7.2	Laborversuchsanlage.....	82
7.2.1	Anodische Oxidation.....	82
7.2.2	Ozonierung.....	88

7.2.3	Kombinierte Versuche (Anodische Oxidation & Ozonierung).....	96
7.3	Technikumsanlage.....	97
7.3.1	Anodische Oxidation.....	97
7.3.2	Ozonierung.....	104
7.3.3	Kombinierter Einsatz beider Verfahrensstufen.....	107
7.3.4	Weiterführende Untersuchungen (Desinfektion und Ökotoxizität).....	108
<b>8</b>	<b>WIRTSCHAFTLICHE BETRACHTUNGEN .....</b>	<b>112</b>
8.1	Fallbeispiel 1 – Dezentrale Behandlung.....	112
8.2	Fallbeispiel 2 – Zentrale Behandlung.....	115
8.2.1	Abschließende Betrachtung .....	117
<b>9</b>	<b>ERGEBNISDISKUSSION .....</b>	<b>120</b>
9.1	Zusammenfassung wichtiger Ergebnisse .....	120
9.2	Einflußfaktoren auf den Behandlungserfolg .....	121
9.3	Wirtschaftliche Betrachtungen .....	125
9.4	Zentrale vs. dezentrale Behandlung .....	125
9.4.1	Medienzusammensetzung.....	126
9.4.2	Frachten .....	127
9.4.3	Vorbehandlung .....	128
9.4.4	Abschließende Bewertung.....	129
<b>10</b>	<b>WEITERER FORSCHUNGSBEDARF .....</b>	<b>134</b>
<b>11</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>137</b>
<b>12</b>	<b>VERZEICHNISSE .....</b>	<b>140</b>
12.1	Tabellen.....	140
12.2	Abbildungen.....	142
12.3	Literatur.....	147
12.4	Abkürzungsverzeichnis.....	153
<b>ANHANG 1 – PROBENAHMEN UND ANLAGENTECHNIK .....</b>	<b>I</b>	
Anhang 1.1:	Probenahmestellen und Aufstellplan auf der kommunalen Kläranlage .I	
Versuchsaufbauten in der ersten Projektphase.....	III	
Anhang 1.2	Bilder der LVA (Anodische Oxidation).....	III
Anhang 1.3	Bilder der LVA (Ozonierung).....	IV
Anhang 1.4	Fliebschemata der LVA (Kombination) .....	VII
Anhang 1.5	Fliebschemata der LVA (Anodische Oxidation) .....	VIII
Anhang 1.6	Fliebschemata der LVA (Ozonierung).....	IX

Anhang 1.7	Einseitige BDD-Elektrode (Anode) für den Ozongenerator.....	X
Anhang 1.8	Doppelseitige BDD-Elektrode (Anode) für den Ozongenerator .....	XI
Anhang 1.9	Titan-Kathode für den Ozongenerator .....	XII
Versuchsaufbauten in der zweiten Projektphase .....		XIII
Anhang 1.10	Schematischer Versuchsaufbau der Technikumsanlage .....	XIII
Anhang 1.11	R&I-Schemata der Technikumsanlage .....	XIV
Anhang 1.12	Statischer Mischer für die verbesserte Kontaktierung.....	XV
Anhang 1.13	Betriebsstufen beim statischen Mischer.....	XVI
<b>ANHANG 2 - BETRACHTETE LEITSUBSTANZEN.....</b>		<b>XVII</b>
Anhang 2.1	Carbamazepin.....	XVIII
Anhang 2.2	Diazepam .....	XIX
Anhang 2.3	Coffein.....	XX
Anhang 2.4	Josamycin .....	XXI
Anhang 2.5	Erythromycin .....	XXII
Anhang 2.6	Trimethoprim .....	XXIII
Anhang 2.7	Sulfamethoxazol.....	XXIV
Anhang 2.8	Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA).....	XXV
Anhang 2.9	Nitrilotriessigsäure (NTA).....	XXV
Anhang 2.10	Nonylphenol .....	XXVI
Anhang 2.11	Bisphenol A.....	XXVI
<b>ANHANG 3 – DIAGRAMME UND ANALYSEN .....</b>		<b>XXVII</b>
Anhang 3.1:	Allgemeine Diagramme .....	XXVII
Anhang 3.2:	Auswertungen der Arzneimittelverbräuche.....	XXIX
Anhang 3.3:	Inputkonzentrationen während des Projektverlaufes.....	XXXII
Anhang 3.4:	Analysen in der ersten Projektphase.....	XXXV
Anhang 3.5:	Analysen in der zweiten Projektphase.....	XLII

# 1 Einleitung

Noch vor einigen Jahren befaßten sich umweltrelevante Problemstellungen vorwiegend mit einem klar abgegrenzten Medium (Abluft, Boden, Abwasser). Bedingt durch den Fortschritt in der analytischen Erfassung von Schadstoffen (z.B.: Methodenentwicklung, niedrige Bestimmung- und Nachweisgrenzen) kam es zu einer Sensibilisierung und ganzheitlichen Betrachtungsweise der Eintragspfade, welchem auch der Gesetzgeber in einem medienübergreifenden Ansatz (vgl. etwa die IPPC-Richtlinie) Rechnung trägt.

Besonderes Augenmerk ist auf das aquatische Ökosystem zu richten. Die Kontaminierung von Oberflächen- und Grundwässern durch anthropogene Einflüsse (z.B.: Eintrag von Industriechemikalien, Arzneimitteleintrag aus diffusen Quellen) kann einerseits direkt zu einer Gefährdung der Trinkwasserversorgung führen (dies ist vor allem in Ballungsräumen und Regionen mit generell begrenzten Wasserressourcen problematisch). Zum anderen kann der Eintrag dieser persistenten Schadstoffe über die Nahrungskette zur Bioakkumulation führen. Im Sinne des Vorsorgeprinzips sollten daher Schadstoffeinträge in aquatische Systeme nach Möglichkeit vermieden werden. Dies kann durch eine Substitution dieser Substanzen erfolgen; wo dies nicht möglich oder aufgrund gesellschaftlicher Anforderungen (etwa im Medizinbereich) nicht vertretbar ist, müssen effiziente Reinigungstechnologien bereitgestellt werden, um den Schadstoffeintrag zu verhindern.

## 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, wodurch es in weiterer Folge zum Eintrag dieser Substanzen in die Kläranlagen kommt. [Berthold et al., 1998; Sattelberger, 1999]

Aufgrund ihrer komplexen chemischen Struktur werden manche dieser pharmazeutischen Substanzen – wie z.B. Carbamazepin aber auch 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, 1998; Scharf et al., 1999 & 2002; Carballa et al., 2004; Hohenblum et al., 2004]. Der Schritt einer chemischen Oxidation als zusätzliche Verfahrensstufe ist zwar technisch möglich, der Einsatz auf kommunalen Kläranlagen allerdings noch nicht praxisreif. [Bode et al., 2009, S. 61]

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 & Vetter, 2003]. Andererseits kann es durch den Eintrag von Komplexbildnern in Oberflächengewäs-

sen zu einer Remobilisierung von im Flußsediment abgelagerten Schwermetallen kommen [Fohrmann, 2002]. Hierdurch können sich Schwermetalle in aquatische Lebewesen anreichern, wodurch letztlich über die Nahrungsketten 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 Vorgaben (sogenannte Umweltqualitätsnormen) eingeführt wurden, steht eine gesetzliche Grenzwertregelung für Arzneimittelrückstände in Abwässern noch aus. [Menapace et al., 2008a, S. 367] Zum gegenwärtigen Zeitpunkt existieren in Österreich im Rahmen der Abwasseremissionsverordnung noch Branchen-Verordnungen für den medizinischen und pharmazeutischen Bereich (z.B.: 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) begrenzt. Eine Grenzwertregelung kann für die Zukunft allerdings nicht ausgeschlossen werden.

## 1.2 Zielsetzung

Anhand der vorliegenden Dissertation soll geklärt werden, ob eine Behandlung von mit Arzneimittelrückständen und Komplexbildnern kontaminierten Abwässern über neue, innovative Verfahren möglich ist.

Zur Anwendung sollen dabei die Anodische Oxidation über bordotierte Diamantelektroden und die Ozonierung kommen. Hierbei erfolgt eine Untersuchung, ob diese beiden Technologien allein für sich betrachtet praktikabel (bzw. gegebenenfalls vielleicht sogar ausreichend) sind, oder ob eine Kombination beider Verfahren zielführender erscheint. Als Bewertungskriterium wird in erster Linie die Konzentrationsminderung von vordefinierten Leitsubstanzen (idealerweise bis unter die jeweilige analytische Nachweisgrenze) als erste Bewertungsgrundlage herangezogen.

- Auf Basis von Versuchen unter variierten Bedingungen sollen sowohl in einem Labor- als auch im Technikumsmaßstab für beide ausgewählte Verfahren relevante Einflußfaktoren auf den Behandlungserfolg erfaßt werden.
- Anhand der für die Labor- und Technikumsanlage getätigten Investitionen (Reaktor- und Anlagenbau) und den Betriebskosten während der Versuchsreihen soll eine erste Abschätzung der zu erwartenden Gesamtkosten für die beiden Verfahren (bzw. für eine Verfahrenskombination) erfolgen. Zur Prüfung der Plausibilität der hierdurch erhaltenen Kennzahlen soll zusätzlich auf facheinschlägige Abschätzungen für alternative Verfahren zur Behandlung von Mikroverunreinigungen zurückgegriffen werden.

- Neben der Untersuchung dieser zwei Behandlungsverfahren erfolgt auch eine Prüfung, wo eine Implementierung dieser neuartigen Reinigungsstufen am sinnvollsten erscheint, da beim Eintrag von Arzneimittelrückständen und Komplexbildnern zwischen Kläranlagen (zentrale Bündelung von diffusen Einträgen über die Kanalisation) und Punktquellen wie Krankenanstalten und Betrieben aus der Pharmazeutischen Industrie, unterschieden werden kann. Über einen Vergleich der Medienzusammensetzungen (kommunales Abwasser, Krankenhausabwasser, Abwasser aus einem Industriebetrieb), der Frachten, allenfalls vorzuschaltender Behandlungsstufen und der erzielbaren Behandlungserfolge soll unter Berücksichtigung der prognostizierten Behandlungskosten eine dezentrale mit einer zentralen Behandlung verglichen und bewertet werden.

## 2 Theoretische Grundlagen der eingesetzten Verfahren

Auf den nachfolgenden Seiten soll auf die beiden eingesetzten Technologien (Anodische Oxidation durch bordotierte Diamantelektroden, Ozonierung) 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 relativ kurzer Zeit eingesetzt, es handelt sich also um eine relativ neue Technologie. Dementsprechend wurde das Hauptaugenmerk bis dato auf die Entwicklung von Modellen zur Anlagendimensionierung und auf Abbauversuche mit synthetischen Lösungen gelegt (vgl. [Panizza et al., 2001]), ein praktischer Einsatz im Bereich der kommunalen Abwasserbehandlung ist – angesichts von hohen zu behandelnden Volumenströmen – derzeit noch nicht gegeben. Erfolgreiche Behandlungen konnten bereits auf dem Gebiet der Prozeßwasseraufbereitung (vgl. [Schmalz et al., 2008]) und Abwasserdesinfektion (vgl. [Menapace 2008 & 2009]) durchgeführt werden.

Da für die Produktion der zur Behandlung eingesetzten Oxidationsmittel von außen Strom zugeführt werden muß, gehört die Anodische Oxidation zu den elektrochemischen Behandlungsverfahren. Bedingt durch die kompakte Bauweise der Reaktoren und der einfachen Steuerung des Behandlungsprozesses im Durchflußreaktor über die beiden Betriebsparameter Stromdichte und Durchflußrate durch den Reaktor stellt das Verfahren eine mögliche Nachreinigung im Rahmen einer bestehenden konventionellen Reinigungsstufe dar. Aufgrund der Nutzung von hochreaktiven Oxidationsmitteln kann die Anodische Oxidation zudem auch als Vorstufe für weitere Behandlungsschritte einer Verfahrensabfolge zwischengeschaltet sein. So kann etwa durch den Einsatz von OH-Radikalen ein Aufspalten von langkettigen organischen Verbindungen im zu behandelnden flüssigen Medium erzielt werden. Hierdurch läßt sich etwa die Bioverfügbarkeit von biologisch schwer abbaubare Substanzen erhöhen und die Effizienz einer nachgeschalteten biologischen Behandlungsstufe anheben [Kraft et al., 2003]).

Bei der oxidativen Behandlung diverser Schadstoffe kommen zumeist Sauerstoff, Wasserstoff, Peroxide, Ozon, Permanganate und Persulfate zum Einsatz. Generell kann die Wirksamkeit der jeweils genutzten Oxidantien über die Bestimmung des Redoxpotentials quantifiziert werden. Das stärkste bekannte Oxidationsmittel in Wasser ist das Hydroxylradikal, in der Literatur (vgl. [Tröster et al., 2002]) wird hierfür bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode ein Potential von 2,8 V angegeben (vgl. Tabelle 2-1). In der Tabelle wurden zudem in einer zweiten Spalte die Oxidationspotential relativ zum Potential von Chlor angegeben.

Tabelle 2-1: Oxidationspotential verschiedener Oxidationsmittel nach [Tröster et al., 2002]

Oxidationsmittel	Symbol	el.-chem. Potential (V)	Potential bezogen auf 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

Bei der Behandlung von organischen Schadstoffen über Oxidationsprozesse kann – je nach den zu behandelnden Substanzgruppen und der zugeführter Menge an Oxidationsmittel – zwischen einer unvollständigen und einer vollständigen Reaktion (der sogenannten Mineralisierung) unterschieden werden. Während etwa bei einer vollständigen Umsetzung die Bildung von H<sub>2</sub>O (Wasser) und CO<sub>2</sub> (Kohlendioxid) aus der organischen Matrix erfolgt, kommt es bei der unvollständigen Reaktion zur Spaltung langkettiger Molekülgruppen unter Bildung von Metaboliten. Da die Behandlungsdauer und die zugeführte Oxidationsmitteldosis pro Volumen an zu behandelnden Medium einen wichtigen Kostenfaktor im Rahmen einer Behandlung darstellt, ist jedenfalls anhand von Zielvorgaben (d.h. nachfolgende Behandlungsstufen, Grenzwertunterschreitungen etc.) abzuwägen, ob eine möglichst vollständige Umsetzung anzustreben ist (vgl. [Wurster, 2007]). Generell geht beim Einsatz von Oxidationsverfahren zur Abwasserbehandlung eine Desinfektionswirkung einher. Dies läßt sich entsprechend auch beim Einsatz der Anodischen Oxidation beobachten [Menapace 2008 & 2009; Menapace et al., 2010]

Da beim Einsatz der Anodischen Oxidation unter anderem auch Hydroxylradikale gebildet werden, kann das Verfahren dem sogenannten „electrochemical Advanced Oxidation Process“ (eAOP) zugerechnet werden. Unter diesem Begriff lassen sich alle oxidativen Behandlungsmethoden zusammenfassen, welche hauptsächlich Hydroxylradikale als Oxidationsmittel einsetzen. Dabei wird allerdings nicht unterschieden, ob die Radikale über eine Prozeßstufe (wie eben bei der Anodischen Oxidation der Fall) erzeugt werden, oder ob die Produktion durch eine Kombination einzelner Verfahren erfolgt (etwa Ozonierung mit nachgeschalteter Zugabe von Wasserstoffperoxid). [Andreozzi et al., 2002; Ternes et al., 2003; Jekel, 2004, S. 9]

Bedingt durch die Produktion von starken Oxidationsmitteln und die hierzu notwendigen Betriebsparameter werden an die für den Reaktorbau verwendeten Materialien hohe Anforderungen gestellt. So weisen die eingesetzten Diamantelektroden gegenüber zu früheren Elektrodenmaterialien (wie z.B. Graphit und Stahl) eine höhere mechanische und chemische Beständigkeit aus. Während beim Einsatz dieser konventionellen Elektrodenmaterialien die

Wassermoleküle in Sauerstoff und Wasserstoff aufgespalten werden, kommt es beim Einsatz von bordotierten Diamantelektroden – bedingt durch die hierdurch realisierbare hohe Überspannung – zur Bildung von hochreaktive Oxidationsmittel wie z.B. OH-Radikale [Kraft et al., 2003].

Beim Einsatz von konventionellen Graphitelektroden kommt es über die Bildung von O<sub>2</sub> (Sauerstoff) und CO<sub>2</sub> (Kohlendioxid) zu einem sukzessiven Verbrauch von Elektrodenmaterial, wodurch auch die mechanische Stabilität verringert wird. In einer Studie von [Tröster et al., 2002] zeigte sich, daß selbst Elektroden aus PbO<sub>2</sub> (Bleioxid), SnO<sub>2</sub> (Zinnoxid) oder Pt (Platin) nicht den notwendigen Arbeitsbereich für die Produktion von Hydroxylradikale erreichen und vorallem für einen Dauerbetrieb mangelnde chemische und mechanische Stabilitäten (PbO<sub>2</sub>) aufweisen. In Abbildung 2-1 sind die Arbeitsbereiche in Abhängigkeit des erzielbaren Oxidationspotentials für unterschiedliche Elektrodenwerkstoffe aufgetragen.

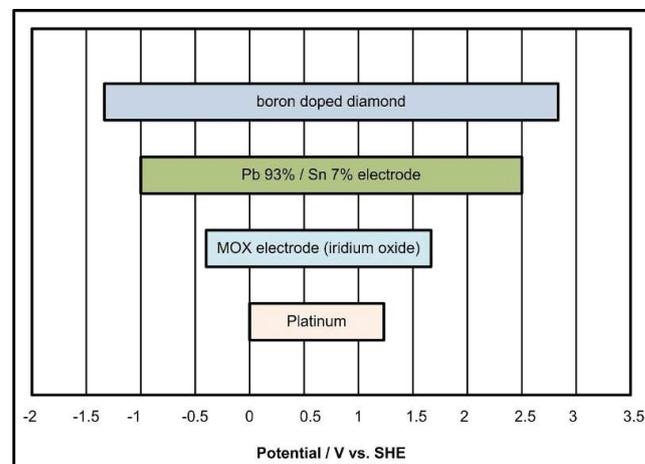


Abbildung 2-1: Arbeitsbereich für unterschiedliche Elektrodenmaterialien bezogen auf das Potential der Standardwasserstoffelektrode nach [Tröster et al., 2002, S. 643]

Beim Einsatz von bordotierten Diamantelektroden für den eAOP kommt es zur Produktion von OH-Radikalen im Rahmen der anodischen Reaktion direkt aus dem zu behandelnden flüssigen Medium. [Kraft et al., 2003, S. 248]



Im Gegensatz zu den konventionellen Elektroden arbeiten bordotierte Diamantelektroden (BDD) mit einer Effizienz von über 90 %. So werden die für die Behandlung benötigten Oxidationsmittel direkt aus der zu behandelnden Matrix heraus gebildet.

Da für die Produktion der Oxidationsmittel das zu behandelnde Fluid (beziehungsweise die darin befindliche organische Matrix) herangezogen wird, ist im Regelfall keine gesonderte Zufuhr von Oxidationsmittel(n) nötig, wodurch Kosten für einen Chemikalienbedarf entfallen. Die Steuerung des Behandlungsprozesses erfolgt somit rein über die Regulierung der Parameter Stromdichte und Durchfluß. Im Falle einer stark veränderlichen Stoffzusammensetzung im zu behandelnden Fluid ergeben sich dementsprechend allerdings auch Schwankun-

gen in der Konzentration und Zusammensetzung der produzierten Oxidationsmittel. Um die Einhaltung von Grenzwertvorgaben garantieren zu können, ist die Installation einer Online-Messung des Redoxpotentials möglich; das Meßsignal könnte dann mit der Steuerung der Netzgeräte gekoppelt werden und selbsttätig die Stromdichte anpassen.

Eine Sonderform der Anodischen Oxidation stellt die Chlorelektrolyse dar, hierbei wird dem Elektrolysereaktor von außen neben dem Fluid auch eine Kochsalzlösung zugeführt, über die angelegte Stromdichte erfolgt dann die Produktion von Natriumhypochlorit [Wricke, 2005]. Bei konstanter Zudosierung einer Kochsalzlösung mit bekannter Konzentration kann somit eine Mindestoxidationsmittelproduktion garantiert werden. Einsatzmöglichkeiten dieser Sonderform der Anodischen Oxidation ergeben sich etwa bei der Brauchwasseraufbereitung und Desinfektion [Staber 2009a, Menapace 2008 & 2009].

Der Einsatz von Diamantelektroden für die Behandlung von Arzneimittelrückständen und Industriechemikalien erfolgte zum einen bei der Anodischen Oxidation – hier wurden Elektroden auf einem Kunststoffträger genutzt – zum anderen bei der elektrolytischen Ozonerzeugung für die ausgewählte Verfahrenskombination. Hierbei wurden sowohl sogenannte Volldiamantelektroden als auch Elektroden mit metallischem Träger eingesetzt. Bedingt durch die konstruktiven Unterschiede wird auf die Elektroden für die Ozonerzeugung separat unter Kapitel 2.2.1 näher eingegangen.

Für die Anodische Oxidation der zu behandelnden Leitsubstanzen wurden Elektroden der Fa. pro aqua Diamantelektrodenproduktions GmbH genutzt, da die Firma die Entwicklung eines Behandlungsverfahrens als Industriepartner begleitete. Die von der Firma bereitgestellten plattenförmigen Elektroden unterscheiden sich von Elektroden anderer Hersteller durch die Nutzung eines chemikalienbeständigen Polymerkunststoffes (z.B. etwa aus Polytetrafluorethylen - PTFE) als Trägermaterial und die mechanische Aufbringung der bordotierten Diamantpartikel an diesen Träger (vgl. [Schelch et al., 2007]). Die applizierten Diamantpartikel variieren in ihrer Korngröße von 180 bis 350 µm. In Tabelle 2-2 ist eine Übersicht gängiger Bauformen diverser Hersteller angeführt.

Tabelle 2-2: Übersicht gängiger Elektroden [Adamant, 2009; Condias, 2009; pro aqua, 2009; Schelch et al., 2007]

Eigenschaft	Gängige Bauformen
Type	Monopolare und bipolare Bauweise
Dotierungsmittel	Bor
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

In Abbildung 2-2 ist der schematische Aufbau der verwendeten Plattenelektroden dargestellt.

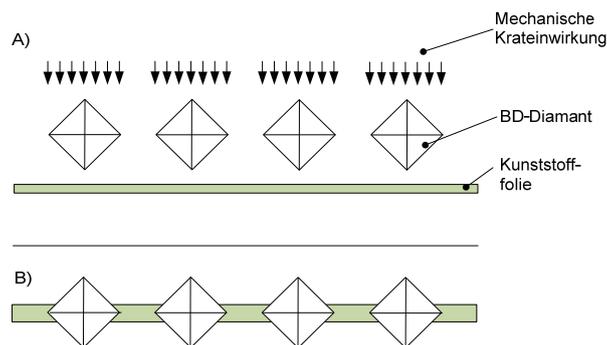


Abbildung 2-2: Herstellung von BDD-Elektroden auf einem Kunststoffträger

Die Diamantpartikel ragen dabei nach der Fixierung auf beiden Seiten des Kunststoffträgers heraus (vgl. Punkt B in Abbildung 2-2). Zur Steigerung der mechanischen Stabilität und für die Gewährleistungen konstanter Abstände zwischen den parallel verbauten Plattenelektroden wurden zudem gitterförmige Abstandshalter in den genutzten Durchflußzellen eingebaut.

Bei der Anordnung und Kontaktierung der Elektroden in der Durchflußzelle kann zwischen einer mono- und einer bipolaren Schaltung unterschieden werden. Bei der monopolaren Ausführung werden die Elektroden einpolig geschaltet, d.h. jede Anode und Kathode bilden gemeinsam ein abgeschlossenes Zellenpaar. Im Gegensatz dazu erfolgt beim bipolaren Aufbau der Elektroden die Ausführung einer Elektrodenseite als Anode, während die andere Seite als Kathode verwendet wird. Die Kontaktierung der einzelnen Elektrodenpakete erfolgt dann über separate Kontaktierungselektroden (vgl. Abbildung 2-3).

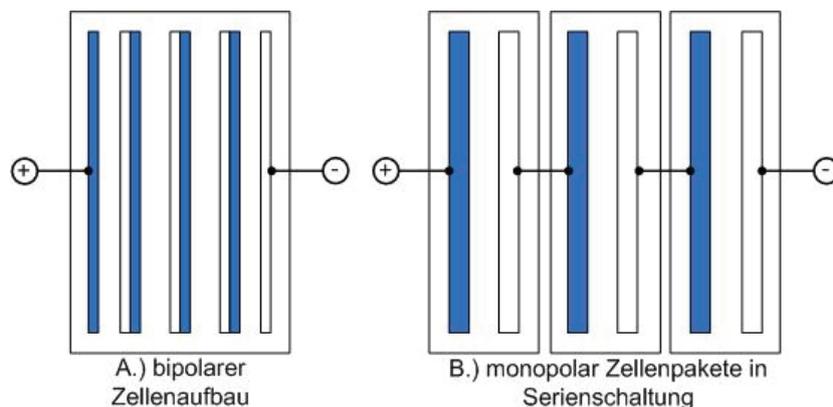


Abbildung 2-3: Mono- und bipolare Schaltungsmöglichkeit

Da diese nur für die Anlegung einer vorgegebenen Stromdichte erforderlich sind, deren Ausführung (Oberflächenbeschaffenheit, Material) aber keine primären Auswirkungen auf die Art und Menge der generierten Oxidationsmittel haben, ist die Nutzung von billigeren Werkstoffen (z.B. Kontaktierungselektroden aus Mischoxid) möglich. Bedingt durch die zweifache Nutzung der Elektrodenfläche ermöglichen bipolare Ausführungen platzsparendere Bauformen und höhere Reaktorspannungen [Schmidt, 2003]

Nachfolgend erfolgt eine Beschreibung wichtiger Kenngrößen und Parameter für den Betrieb der Durchflußreaktoren zur Behandlung fluider Medien (Desinfektion, Elimination diverser organischer Schadstoffe).

### 2.1.1 Stromdichte $j$ und Zellspannung $U$

Einen wichtigen Parameter bei der Reaktorauslegung stellt die Stromdichte  $j$  dar. Diese erhält man, wenn man den an die Elektroden angelegten Strom  $I$  auf die Querschnittsfläche einer der eingesetzten Elektroden bezieht. Bedingt durch das 1. Kirchhoff'sche Gesetz (Knotenregel: In einem Knotenpunkt eines elektrischen Netzwerkes muß die Summe der zufließenden Ströme gleich der Summe der wegfließenden Ströme sein) ergibt sich – unabhängig von der Anzahl und Ausführung der Elektroden – der Gesamtstrom gleich dem Strom durch die Einzelelektroden (vgl. Gl. 2.2 und Abbildung 2-4). [Schmidt, 2003, S. 17]

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

$j$  ..... Stromdichte [mA/cm<sup>2</sup>]

$I$  ..... angelegter Gesamtstrom [A]

$A_Q$  ..... aktive Elektrodenoberfläche in Querschnitt der Plattenelektrode [cm<sup>2</sup>]

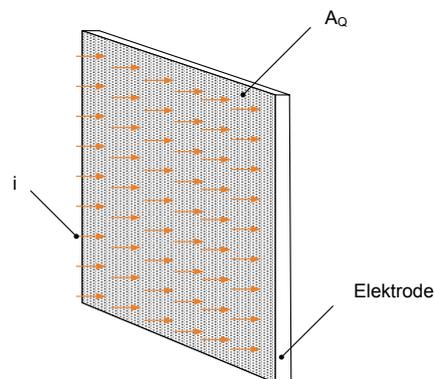


Abbildung 2-4: Stromdichte bei einer Plattenelektrode

Die gesamte Reaktorspannung  $U_R$  (vgl. Gleichung 2.3), setzt sich aus den Spannungen der einzelnen Elektrodenpaketen (also jeweils Anode und Kathode) zusammen. Diese sind dabei vom jeweiligen Elektrodenmaterialien und der Spaltweite zwischen den Paketen abhängig. Neben diesen konstruktiven Vorgaben ist auch die Leitfähigkeit des zu behandelnden Fluides für die Spannung zwischen den Elektrodenpaketen von Bedeutung. Im Falle von identen Elektrodenpaketen und einer konstanten Spaltweite für alle Pakete kann die Reaktorspannung über den Spannungsabfall an einem Elektrodenpaket und einem Multiplikator (Paketanzahl) ausgedrückt werden [Schmidt, 2003, S. 296 ff].

$$U_R = \sum_{i=1}^n U_{EPi} = s \cdot U_{EP} \quad (2.3)$$

$U_R$  .... Reaktorspannung [V]

$s$  ..... Anzahl der in Serie geschalteten Elektrodenpakete [-]

$U_{EP}$  ... spezifischer Spannungsabfall pro Elektrodenpaket [V]

### 2.1.2 Elektrodenabstand vs. Leitfähigkeit $\kappa$

In Abhängigkeit vom jeweiligen Anwendungsfall 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 Mindestabstand der einzelnen Plattenelektroden einzuhalten, um ein Verstopfen des Durchflußreaktors zu vermeiden. Je größer der Elektrodenabstand gewählt wird, desto stärker fällt der innere Widerstand des Systems aus, wodurch es zu einem Anstieg der Zellspannung bei konstanter Stromdichte kommt (vgl. Abbildung 2-5).

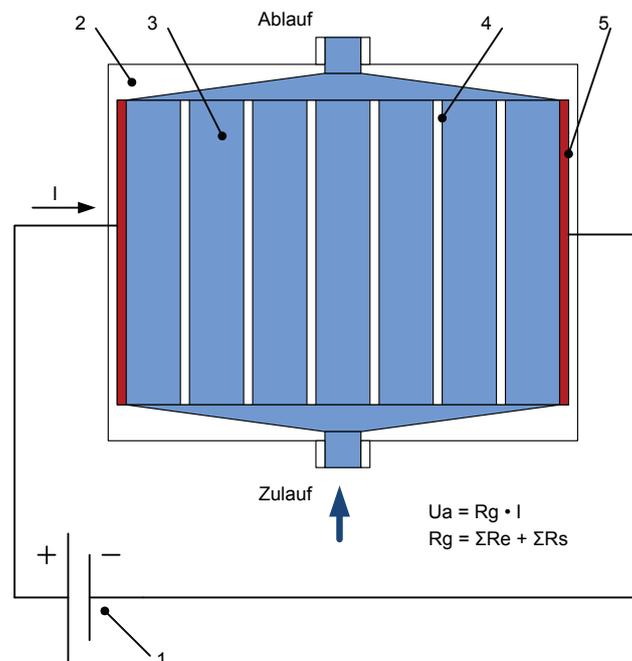


Abbildung 2-5: Schema einer Reaktorzelle mit sechs plattenförmigen Diamantelektroden – Spannungsquelle (1), Gehäuse (2), zu behandelndes Fluid (3), Diamantelektrode (4), Kontaktierungselektroden (5)

Über das Ohm'sche Gesetz ergibt sich daher bei einer galvanostatischen (konstante Stromdichte) Betriebsweise ein hoher Spannungsabfall pro Abstand (vgl. 2. Kirchhoff'sches Gesetz – Maschenregel: Die Summe der Teilspannungen in der Masche eines elektrischen Netzwerkes muß 0 ergeben). Hierdurch ergeben sich höhere Kosten für die Behandlung (sowohl Anschaffungskosten für entsprechend leistungsfähige Netzgeräte als auch höhere Betriebskosten bedingt durch einen höheren Stromverbrauch). Daher ist wiederum bei der Behandlung von Flüssigkeiten mit einer geringen Leitfähigkeit  $\kappa$  (z.B.  $< 500 \mu\text{S/cm}$ ) eine Ver-

ringerung des Plattenabstandes anzuraten. In den Gleichungen 2.3 bis 2.6 ist der Zusammenhang zwischen Spannung  $U$ , Plattenabstand  $l$  und der Leitfähigkeit  $\kappa$  mathematisch dargestellt. [Tkotz, 2009, S. 36-38]

$$\kappa = \frac{1}{\zeta} \quad (2.4)$$

$\kappa$  ..... Leitfähigkeit [mS/cm]

$\zeta$  ..... spezifischer Widerstand [ $\Omega \text{ cm}^2/\text{cm}$ ]

$$R = \frac{\zeta \cdot l}{A_Q} = \frac{l}{\kappa \cdot A_Q} \quad (2.5)$$

$R$  ..... Widerstand [ $\Omega$ ]

$l$  ..... Länge (Abstand) [cm]

$A_Q$  ..... Querschnittsfläche [ $\text{cm}^2$ ]

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

$$U = R \cdot I = \frac{l}{\kappa \cdot A_Q} \cdot I = \frac{l}{\kappa} \cdot j \quad (2.6)$$

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.

### 2.1.3 Kontaktierungselektroden

Da die Diamantelektroden auf einem Kunststoffträger nicht direkt kontaktiert werden können (vgl. Abbildung 2-5) erfolgt die Stromzufuhr über eigene Elektroden (Kontaktierungs- bzw. sogenannte Randlektroden). 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 selbst bei kurzen Umpolintervallen 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. [Staber, 2009]

### 2.1.4 Polaritätswechsel

Mittels eines automatischen Polaritätswechslers können Ablagerung von Wasserinhaltsstoffen (z.B. Härtebildner wie Calcium und Magnesium) auf der Elektrodenoberfläche vermieden werden. Hierdurch bleibt die aktive Elektrodenoberfläche während des gesamten Behandlungsprozesses konstant, wodurch eine gleichbleibende Behandlungsleistung garantiert werden kann. Das optimale Umpolungsintervall ist entsprechend dem Gehalt an Härtebildnern im zu behandelnden Fluid anzupassen und kann daher von einigen Minuten bis zu einigen Stunden variieren. Speziell bei hohen Gehalten an Härtebildnern und einem geringen Umpolintervall ist daher einer automatischen Umpoleinrichtung gegenüber einem manuellen Polwechsel der Vorzug zu geben.

## 2.2 Ozonierung

O<sub>3</sub> (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 zur Entwicklung eines Behandlungsverfahrens 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 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  $\lambda = 140$  bis  $190$  nm) angewendet werden. Die Produktion über die stille elektrische Entladung stellt aber die derzeit am verbreiteteste Methode dar. [Langlais et al., 1991, S. 109 ff]

Da die Produktion des Ozons und die Reaktion des Oxidationsmittels mit dem zu behandelnden Medium (hier: Lösungen mit Komplexbildnern und pharmazeutische Leitsubstanzen, synthetisches und reales Abwasser) räumlich voneinander getrennt sind und alle eingesetzten Reaktionskammern (Kontaktierung) für die Ozonbehandlung zu den unterschiedlichen Produktionsverfahren kompatibel sind, werden die zur Behandlung eingesetzten Kontaktierungsreaktoren getrennt davon beschrieben. In Abbildung 2-6 sind die zur Ozonproduktion verwendeten Verfahren graphisch dargestellt. Die Ozonerzeugung mittels Corona-Entladung wurde erst in späteren Versuchsreihen eingesetzt.

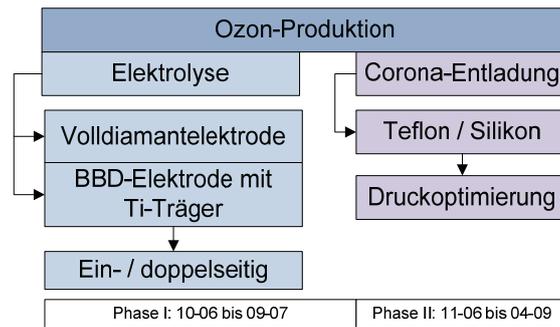


Abbildung 2-6: Im Projekt eingesetzte Produktionsverfahren für Ozon

Bei beiden untersuchten Verfahren wurden unterschiedliche Herangehensweisen für eine Optimierung der Produktionsmöglichkeiten untersucht. 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 Materialien die Betriebsdauer zu erhöhen.

### 2.2.1 Elektrolytische Ozonerzeugung

Bei der elektrolytischen Ozonerzeugung wurde aus einem Elektrolyten – im Rahmen der Versuchstätigkeiten kam eine 0,5 bis 1 molare  $\text{NaHSO}_4$ -Lösung (Natriumhydrogensulfat) zum Einsatz – und einer angelegten Gleichspannung zwischen Kathode und Anode Ozon erzeugt. Hierbei kommt es an der Anode zur  $\text{O}_3$ -Bildung, während an der Kathode simultan  $\text{H}_2$  (Wasserstoff) freigesetzt wird. Nachfolgend sind die bei der Produktion relevanten chemischen Reaktionen dargelegt. [Eun-In et al., 2005]



Durch die Überspannung wird Ozon generiert. 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 Generierung 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 zusätzliche Peripherieaggregate 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 in weiterer Folge die Verbindung dieser 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 (bzw. im Medium gelöste Ozon) über einen Rest-Ozonvernichter zu führen. Dieser Verfahrensschritt kann zum Beispiel (wie bei den Versuchsreihen praktiziert) aus einer Schüttung dampfaktivierter Aktivkohle (Körnung ca. 3 mm) bestehen. Durch das Durchleiten des Restozons über die Schüttung kommt es in Folge zu einer katalytischen Zersetzung des Ozonmoleküls in  $O_2$  und  $O$  sowie die Bildung von  $CO_2$ , wobei die Kohle verbraucht wird. Eine verfahrenstechnische Alternative stellt eine Ozonvernichtung über eine thermische Zersetzung ( $T > 350^\circ C$ ,  $t_R > 2$  Sekunden) oder eine katalytische Ozonvernichtung unter Einsatz von Palladium/Kupferoxid-Manganoxid dar, wobei allerdings Temperaturen im Bereich von 60 bis  $80^\circ C$  benötigt werden. Jedenfalls ist gemäß ÖNORM EN 12225-14 bei Verwendung von Ozongeneratoren sicherzustellen, daß das Abgas nach dem Ozonvernichter einen  $O_3$ -Gehalt  $< 0,02 \text{ mg/m}^3$  aufweist. Bei einer Überschreitung des Vorgabewertes an  $O_3$  muß sich der Ozongenerator zudem automatisch abschalten. Nachfolgend sind alle benötigten und optionalen Aggregate für den Betrieb eines Ozongenerators auf Elektrolysebasis dargestellt (vgl. Abbildung 2-7).

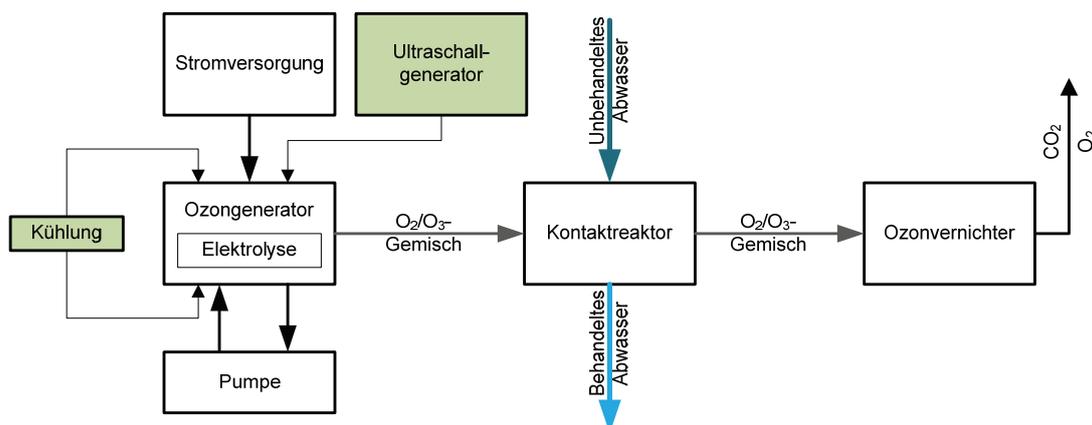


Abbildung 2-7: Komponenten für den Betrieb eines auf Elektrolyse basierenden Ozongenerators und nachgeschaltete Aggregate

In Abbildung 2-7 ist zudem noch ein optionaler Ultraschallgenerator eingezeichnet. Dieser kann am Boden des in Abbildung 2-8 schematisch dargestellten Generators angebracht werden. Über dieses 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 Forschungsvorhaben vorgelagerten, Versuchen konnte damit eine bis zu 9,8 % verbesserte Ausgasung (Ozonkonzentration) erzielt werden. Im Durchschnitt ergab die Verbesserung der Ausgasung aber nur 4,9 %, wodurch sich der erhöhte Aufwand für den Einsatz des Generators (Material-, Energie-, Wartungskosten) letztlich als nicht lohnend erwies. [Egger, 2009a]

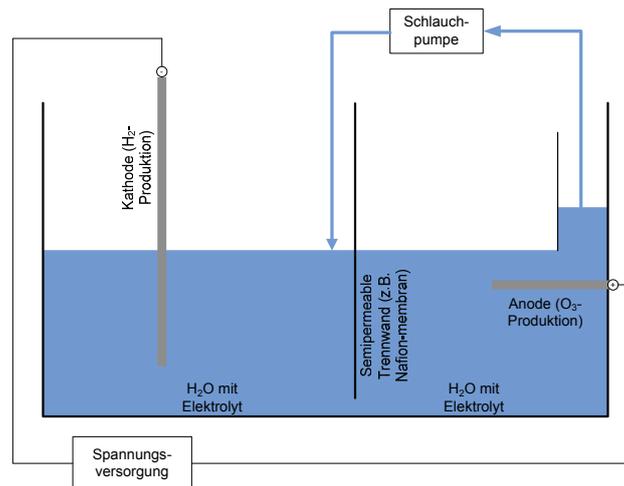


Abbildung 2-8: Schematischer Aufbau des Generators zur elektrolytischen Ozongewinnung, adaptiert von [Egger, 2009a]

Der in Abbildung 2-8 dargestellte Generator setzt sich primär aus dem Reaktorraum mit einer Teilung in ein Anoden- und ein Kathodenkompartiment zusammen. Weiters sind mehrere Peripheriegeräte (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.

Die Stromdichten lagen für die Ozonproduktion bei den Versuchsreihen mit Ozonierung im Bereich von 1,5 bis 2 A/cm<sup>2</sup> [Menapace et al. 2007; 2007a & 2008]. Über die angelegte Gleichspannung wird dabei die benötigte Überspannung für die Ozonproduktion (vgl. Tabelle 2-1) generiert.

Über die Schlauchpumpe kommt es zu einer kontinuierlichen Umwälzung des Elektrolyten zwischen den beiden beschriebenen Kompartimenten. Durch den Wärmeeintrag der Elektroden über den angelegten Strom erfolgt als Nebeneffekt eine Erwärmung des Elektrolyten. Da sich das Ozon bei höheren Temperaturen wieder zu O<sub>2</sub> zu zersetzen beginnt, ist eine Kühlung im Sinne einer möglichst effizienten Ozonerzeugung sinnvoll. Bei kleinen Baugrößen – wie im Laborbetrieb der Fall – ist die Kühlung durch eine Elektrolytumwälzung mittels Pumpe 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.

- **Volldiamantelektroden**

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. Abbildung 2-1).
- 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 „Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition“-Prozeß (MPCVD) 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 konventionellen – z.B. PVD-Diamant-Elektroden auf einem Metallträger – möglich ist. Durch das Anlegen von höheren Stromdichten kann die Ozonausbeute gesteigert werden, wodurch sich die möglichen Einsatzbereiche des Ozongenerators erweitern. Bedingt durch ihren homogenen Aufbau weist diese Elektroden-Bauform eine gute Haltbarkeit auf. Als nachteilig ist neben dem hohen Preis (500 € pro Stück vgl. [Egger et al., 2007, S. 64]) 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 Tabelle 2-4 sind die Wärmeleitfähigkeiten diverser Werkstoffe aufgeführt, die Wärmeleitfähigkeit von Titan und Stahl fällt dabei bedeutend geringer aus, als jene von Diamant.

Tabelle 2-4: Wärmeleitfähigkeit unterschiedlicher Materialien [Czichos, 2000, S. D54]

<b>Wärmeleitfähigkeit <math>\lambda</math></b>	<b>W / m K</b>
Diamant	140
Platin	70
Blei	35
Titan	22
Stahl (Ferrit)	30-60
Stahl (Austenit)	13-17
Titan	8,5
Titanlegierung	7-20
Polytetrafluorethylen (PTFE)	0,25

Durch lokale Temperaturspitzen ergaben sich beim Einsatz von Volldiamantelektroden technische Schwierigkeiten bei der notwendigen Isolierung für die Kontaktierung der Elektroden. Die Isolierung übernahm dabei mehrere wichtige Aufgaben. So sollte hierdurch der Austritt von Elektrolytflüssigkeit aus dem Reaktorinneren über die Elektrodenhalterung verhindert werden. Weiters ist es notwendig, daß die stromführenden Zuleitungen isoliert werden, zudem hatten sie auch eine Halterungsfunktion für die Elektrode (Anode). 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 (Kautschuk, Kautschuk mit Keramik-Kern) auf ihre Eignung hin untersucht (vgl. [Menapace et al., 2007]).

Während die vollends aus Kautschuk gefertigten Isolierungen eine mangelnde thermische Beständigkeit aufwiesen, versprach eine mehrschichtige Ausführung mit Keramik-Kern eine höhere Stabilität. Letztlich kam es aber auch hier zur Materialermüdung, da bedingt durch Aufheiz- und Abkühlkurven beim Betrieb des Generators temperaturbedingte Spannungsrisse auftraten. Durch Lockerung der Elektrodenhalterung wurde zudem mehrmals ein Bruch der Elektrode verursacht.

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

Durch die dargelegten Nachteile der Volldiamantelektrode 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 Kautschukisolierungen ausreichend. Zudem weist dieser Elektrodentypus nicht die Sprödigkeit der Volldiamantelektroden auf, ein Ein- und Ausbau der Elektroden zu Wartungszwecken ist leicht möglich. In Abbildung 2-9 sind die Bauformen der Diamantelektroden dargestellt, die während der Laborversuche eingesetzt wurden.

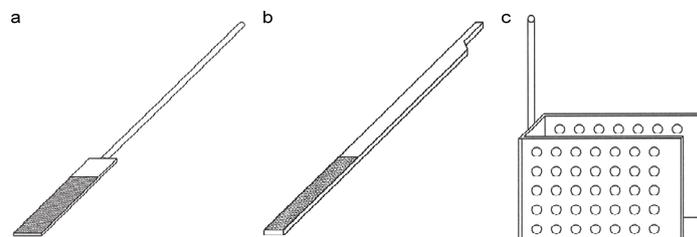


Abbildung 2-9: Eingesetzte Anodentypen (a) einseitig beschichtet, (b) beidseitig beschichtet, (c) Kathode

Wie in Abbildung 2-9 ersichtlich, wurden insgesamt zwei unterschiedliche Varianten der Anode zur Ozonproduktion eingesetzt. In der ersten Version wurde die aktive BDD-Fläche

(2,5 cm<sup>2</sup>) einseitig aufgebracht (a in Abbildung 2-9), die Elektrode bestand aus einem quaderförmigen Träger aus Titan (Ti), mit der beschichteten, aktiven Fläche und einem zylinderförmigen Steg, über den die Kontaktierung erfolgte. Beide Komponenten waren 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 2-9) 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 ausgeführt. Die Detailzeichnungen für die in Abbildung 2-9 dargestellten Elektroden sind in Anhang 1.7 bis 1.9 angeführt. Im Lauf der Projektphase I kam daher eine adaptierte Variante der Elektrode (b in Abbildung 2-9) zum Einsatz. Dabei ist der Träger aus einem Stück gefertigt, was der Elektrode eine höhere Stabilität verleiht. Die BDD-Schicht ist sowohl auf der Ober- als auch auf der Unterseite aufgebracht, um die aktive Fläche konstant zu halten. 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 die eingesetzten Materialien eine stark unterschiedliche Wärmeausdehnung (vgl. Tabelle 2-5) haben, wodurch es zu einem Abplatzen der aufgetragenen Schicht kommt.

Tabelle 2-5: Thermische Längenausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  unterschiedlicher Materialien [Czichos, 2000, S. D56]

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

Durch diesen Effekt 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.

## 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 reinem O<sub>2</sub>) Ozon erzeugt. Diese Methode wird vor allem bei der Bereitstellung von großen Mengen an O<sub>3</sub> (z.B. > 100 g/h) angewendet. In Abbildung 2-10 ist der schematische Aufbau einer Entladungsröhre für die Ozonproduktion dargestellt.

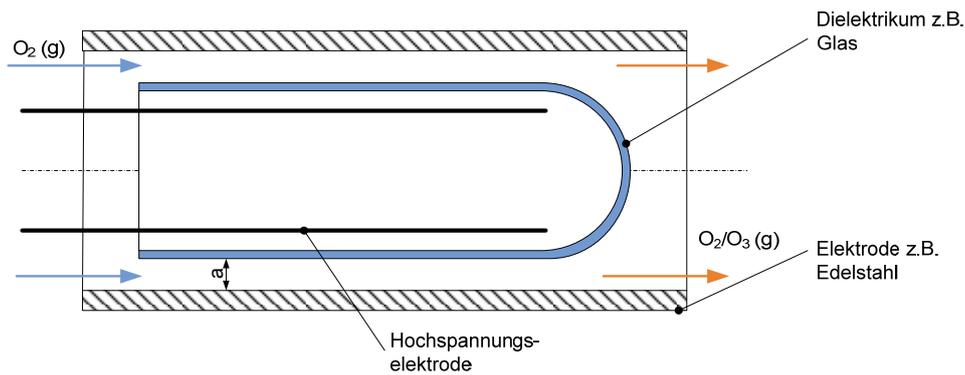
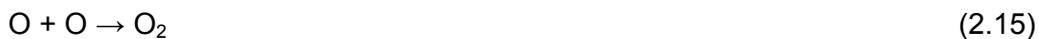
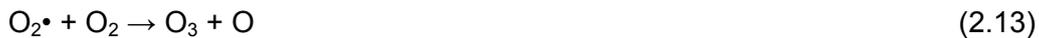


Abbildung 2-10: Schematischer Aufbau, Corona-Entladung zur Ozonerzeugung [Langlais et al., 1991, S. 106]

Nach [Magara et al., 1995, S. 176] 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 Aufspaltung in Sauerstoffatome und O-Radikale. (Gl. 2.9 & 2.10). Diese beiden können dann unter Anwesenheit eines „Chapperons“ (wie z.B.  $\text{N}_2$ ) 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  $\text{O}_3$  und die Bildung von  $\text{O}_2$  bei erhöhten Temperaturen beschleunigt ablaufen. Um die Ozonerzeugung möglichst effizient zu gestalten, sollten daher die Temperatur des eingeleiteten Rohgases ( $\text{O}_2$  oder Luft) niedrig gehalten werden.

In Abbildung 2-11 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 Aufbereitung des Luftstromes – zusätzlich zur eigentlichen Produktionseinheit – benötigt werden. Ein weiterer Nachteil ergibt sich daraus, daß vom gesamt bereitgestellten Volumenstrom an Umluft nur max. 21 % (Anteil an  $\text{O}_2$ ) für die Ozonproduktion genutzt werden können. Zudem besteht die Möglichkeit der Anwesenheit von Verunreinigungen oder sonstigen Nebenreaktionen in der Kathodenröhre beim Einsatz von Umgebungsluft. Während beim Einsatz von Sauerstoff in einem für den Betrieb mit Umgebungsluft ausgelegten Generator eine Steige-

rung 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]

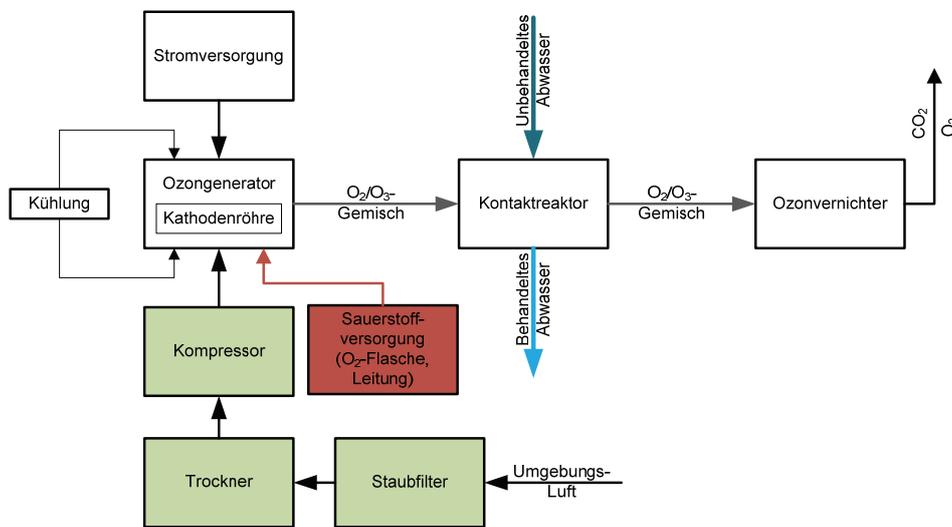


Abbildung 2-11: Ozonerzeugung mittels stiller elektrischer Entladung – Ozongenerator inklusive Hilfsaggregate und Reaktionskammer

Bei der Verwendung von Sauerstoff (rote Route) kann der Verfahrensaufbau deutlich vereinfacht werden. Der Einsatz von Sauerstoff über Leitungen bzw. 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:

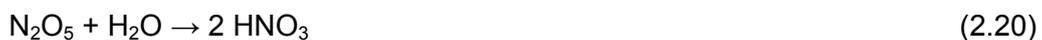
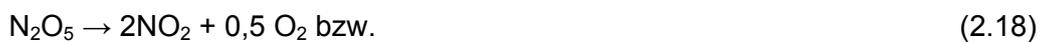
Da es bei der Corona-Entladung zu Energieverlusten aus dem System in Form von Abwärme kommt, ist der Kühlung des Prozeßgases eine entsprechende Bedeutung beizumessen. Am effizientesten ist hierbei eine Flüssig-Kühlung beider Elektroden (also sowohl der Hochspannungs- als auch der Grundelektrode). Da 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 2-10) 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 bis 3,2 mm, bei der Nutzung von Sauerstoff wird die Spaltbreite auf 1 bis 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]

Beim Einsatz von Umgebungsluft als Rohgas für den OG (Ozongenerator) kommt es ohne vorgeschaltetem Staubabscheider zu einer beständigen Ablagerung von Staub und Schmutz in der Kathodenröhre, worunter die Effizienz der Ozonproduktion leidet. Über einen vorgelagerten Filter können diese Ablagerungen vermieden werden, auch kann hierdurch die Le-

bensdauer der Röhre erhöht werden. Ein Tausch des Filters ist zudem in der Regel leichter durchzuführen als ein Wechsel der Kathodenröhre.

Feuchtigkeit ist aus zwei Gründen beim OG problematisch. Zum einen wird durch die Feuchtigkeit die Ausbeute der Ozonerzeugung herabgesetzt, zum anderen kann sich unter Anwesenheit von Stickstoff aus der Umgebungsluft und Feuchtigkeit im OG 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  $\text{HNO}_3$  (Salpetersäure) pro kg  $\text{O}_3$  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.

In Abbildung 2-12 ist der Aufbau des Ozongenerators dargestellt, wie er für die Versuchsreihen in der zweiten Projektphase eingesetzt wurde.

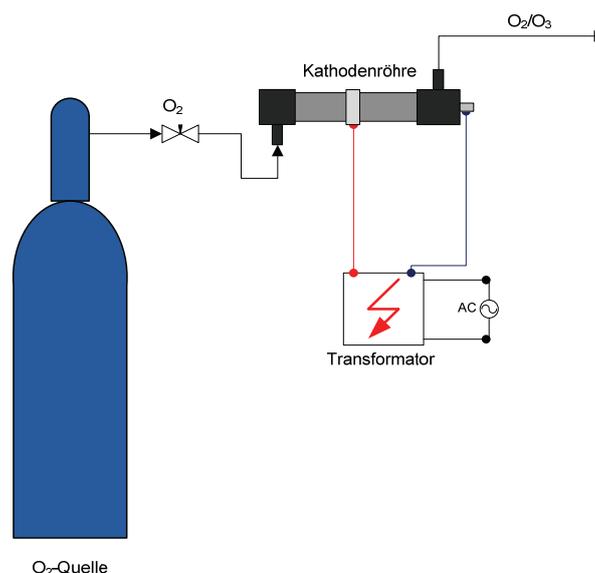


Abbildung 2-12: Ozonerzeugung mittels Kathodenröhre – Versuchsaufbau im Projekt

In Tabelle 2-6 sind die technischen Daten für den auf der Technikumsanlage eingesetzten Ozongenerator aufgelistet.

Tabelle 2-6: Technische Daten OG Oxy3 O-1011 [Oxy3, 2008]

Parameter	Wert
Spannung	230 V
Frequenz	50 Hz
Sicherung	0,5 A (träge)
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 Labormaßstab zunächst eine 5 L-O<sub>2</sub>-Flasche verwendet, in späteren Versuchsreihen 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 [Greggersen, 2009] geführt. 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 gasführenden 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 OG vor Beginn der Technikumsversuche (siehe Kapitel 5) auf beständigere Schläuche.

### 2.2.3 Vor- und Nachteile der Ozonproduktion mittels Corona-Entladung und BDD-Elektroden

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 NaHSO<sub>4</sub>-Lösung als Elektrolyt, Elektrodenabstand 2,1 mm, durchlässige Trennwand) sind rund 80 Stunden möglich [Egger, 2009a]. In der einschlägigen Literatur wird beim Einsatz von Volldiamantelektroden von einer maximalen Elektrodenlebensdauer von 4.000 Stunden ausgegangen (vgl. [Eun-In et al., 2005, S. 509]).

Beim Einsatz der stillen elektrischen Entladung ist zudem der Wegfall an Chemikalien und der damit verbundenen Sorgfaltspflichten 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 stil-

len elektrischen Entladung ebenfalls wegfällt (mit Ausnahme der Dichtheitsprüfung). In Tabelle 2-7 sind die Vor- und Nachteile beider Produktionsverfahren gegenübergestellt.

Tabelle 2-7: 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 der Elektroden
Höhere Konzentrationen	Höhere Anforderungen an den Benutzer

## 2.3 Kontaktierung

Unter dem Begriff „Kontaktierung“ können unterschiedliche Aggregate zusammengefaßt werden, die eine intensive Durchmischung des Oxidationsmittels mit dem zu behandelnden Fluid gewährleisten sollen. Eine wichtige Kenngröße stellt hierbei der Parameter der Kontaktzeit dar, welcher die Zeitspanne wiedergibt, in der das Fluid mit den Oxidationsmitteln in Kontakt steht. In dieser Zeit können die Abbaureaktionen ablaufen, eine ausreichende Zeitspanne ist also vorzusehen, um einen Behandlungserfolg gewährleisten zu können. Eine optimale Kontaktierung ist sowohl für die Anodische Oxidation als auch für die Ozonierung von Relevanz. Bedingt durch die in-situ Produktion der Oxidationsmittel bei der Anodischen Oxidation und die Konzeption der kompakten Reaktoren im Durchflußbetrieb durch den Hersteller, wurden allerdings Eingriffsgrenzen vorgegeben und häufig ein Katalysator zur Erhöhung des Umsatzes der Abbaureaktionen nachgeschaltet (vgl. Kapitel 4). Da für das zweite Behandlungsverfahren – die Ozonierung – eine Aufteilung in die Ozongenerierung und Kontaktierung erfolgte, waren hier die Eingriffsmöglichkeiten ungleich höher. Generell können allerdings alle nachfolgenden Aggregate auch der Anodischen Oxidation nachgeschaltet werden (vgl. hierzu etwa die Versuche mit dem statischen Mischer). So ist etwa eine Nachreaktionskammer denkbar, weiters kann auch eine Behandlung eines Teilstromes erfolgen, wobei hierbei die Produktion von Oxidationsmitteln im Überschuß im Vordergrund steht. Dieser Teilstrom kann dann über eines der nachfolgenden Kontaktierungsverfahren zur Behandlung eines größeren Behandlungstromes herangezogen werden.

Für eine optimale Behandlung der untersuchten Abwässer mittels des erzeugten Ozons kam der Kontaktierung in den beiden Phasen der Verfahrensentwicklung eine große Bedeutung zu. Nach [Langlais et al., 1991, S. 389 ff] können für die Dispergierung von Ozon in Wasser unterschiedliche Verfahren herangezogen werden. Ein Überblick über die gängigen Methoden wird in Tabelle 2-8 gegeben.

Tabelle 2-8: Verfahren für die Dispergierung von Gasen in Wasser [Langlais et al., 1991, S. 389 ff]

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

Allen angeführten Verfahren ist gemein, daß sie eine möglichst feine Verteilung der Gas- in der Flüssigphase anstreben, um so eine hohe Effizienz der Behandlungsstufe (Trinkwasseraufbereitung, Brauchwasserdesinfektion, Behandlung von Spurenverunreinigungen) zu erzielen. Bei den genannten Verfahren soll diese Zielvorgabe 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 einziger Verfahrensschritt für die Kontaktierung nicht ausreichend ist, bzw. Versuche gezeigt haben, daß durch eine Kombination einer oder mehrerer unterschiedlicher Stufen insgesamt eine Wirkungssteigerung erzielt werden kann, erfolgte im Rahmen der Verfahrensentwicklung eine Serienschaltung mehrerer Aggregate (vgl. Kapitel 5.2.4).

Die Blasensäule stellt eine gängige Kontaktierungsvariante dar, da abgesehen vom Energieaufwand für die Komprimierung des Rohgases für den Ozongenerator (Luft, O<sub>2</sub>) kein weiterer Energieaufwand vonnöten ist. In der Literatur zu einschlägigen Laborversuchen war dieser Aufbau daher recht häufig vertreten (vgl. Schumacher, 2006; Smeets et al., 2006). 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 et al., 1991, S. 397] dar, der aus einer Kombination aus Gasinjektor in eine Flüssigkeit und Blasensäule besteht. Weiters ist hier der Karman-Contactor [Gao et al., 2005] anzuführen, 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 wurde Ozon in Volasil<sup>TM</sup>245 (eine Chemikalie, die als Wärmetauscherflüssigkeit eingesetzt wird) in Lösung gebracht. Wobei Ozon über dieses Trägermedium eine um den Faktor 10 erhöhte Löslichkeit als in Wasser hat. Die Lösung kann mit dem zu behandelnden Abwasser kontaktiert werden, was über einen statischen Mischer erfolgte. Hierdurch wurden die

Schadstoffe extrahiert und durch das Oxidationsmittel oxidiert. In einem letzten Verfahrensschritt wurde das Lösungsmittel vom Wasser abgetrennt und kann nun wieder mit dem Ozon beladen werden.

Für die gegenständliche Behandlung wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt (vgl. Abbildung 2-13).

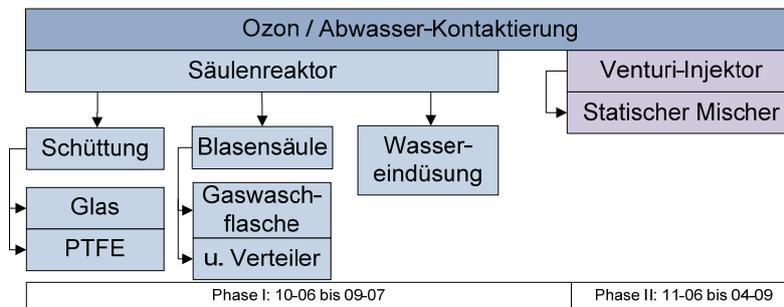


Abbildung 2-13: Im Projekt eingesetzte Kontaktierungsmethoden für die Ozonierung

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 (vgl. Abbildung 2-14 A).

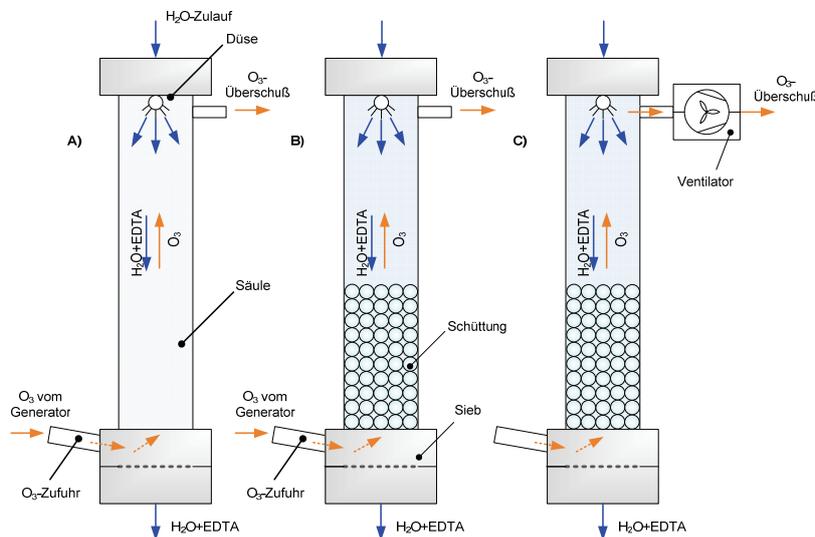


Abbildung 2-14: Schematische Darstellung der Reaktionssäule; A: ohne Füllkörper; B: mit Füllkörper; C: mit Füllkörper und O<sub>3</sub>-Absaugung

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 erfolgte 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 Ver-

fahrens, da der Förderdruck des Gases begrenzt ist und somit auch die Baugrößen (Förderstrecke) entsprechend limitiert sind. Um die Kontaktierung zu optimieren, wurden Versuche unternommen, die 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 2-14 B). 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. Eine Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen  $O_3$  und  $H_2O$  konnte damit aber 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 Ozonaustrittsöffnung der Säule abzuführen (vgl. Abbildung 2-14 C). Trotz dieses zusätzlichen apparativen Aufwandes konnten auch hier keine nennenswerten Erfolge hinsichtlich eines gesteigerten EDTA- und CSB-Abbaus erzielt werden. Letztlich wurde diese Form der Kontaktierung verworfen. Bei den mit den zuvor dargelegten Konfigurationen durchgeführten Abbauversuchen (EDTA-dotiertes, destilliertes Wasser und EDTA-dotiertes 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 eine Verschleppung des Ozons mit dem Wasser in den Vorlagenbehälter erfolgte. Der qualitative Nachweis von  $O_3$  erfolgte dabei mit einem iodgetränkten Tuch, welches an der  $O_3$ -Austrittsöffnung der Reaktionssäule plaziert wurde. Während bei der Kontaktierungsvariante ohne Füllkörper eine deutliche Braunfärbung des Tuches einsetzte, blieb eine Verfärbung bei identen Betriebsbedingungen und der zusätzlichen Füllkörperschüttung im Säulenreaktor aus. Da in einschlägigen Versuchen zur Ozonierung von Kläranlagenabläufen und industriellen Abwässern oftmals eine Blasensäule eingesetzt wird, wurde dieser Versuchsaufbau mit dem elektrolytischen OG ebenfalls untersucht. In einschlägigen Forschungsarbeiten wird diese Ausführung im Batch-Betrieb (Labormaßstab, 200 mL bis 500 mL) (vgl. [Bacioglu & Ötker, 2003; Schuhmacher, 2006; Smeets et al., 2006]), als auch in kontinuierlicher Betriebsweise im Technikumsmaßstab angewendet [Ternes et al., 2003; Huber et al., 2005]. In Abbildung 2-15 sind mögliche Bauformen dargestellt.

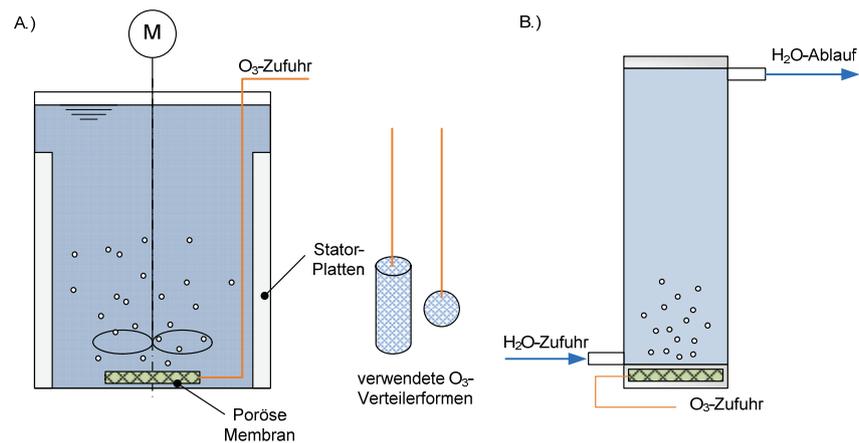


Abbildung 2-15: Schematische Darstellung von Blasensäulen; A: Batch-Betrieb im Labormaßstab mit möglichen O<sub>3</sub>-Verteilern; B: Kontinuierlicher Betrieb im Technikumsmaßstab

Im Laborbereich wurde zur Kontaktierung der Gasphase eine handelsübliche Gaswaschflasche genutzt. Das im OG elektrolytisch 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. [Menapace et al., 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, 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 vorhanden. 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 2-15) 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 industriellem Branchenabwasser als auch für die Technikumsversuche – ein Venturi-Injektor herangezogen. Dieses Aggregat zeichnet sich durch die kompakte Bauform, den sehr stabilen Betrieb und dem breiten Einsatzbereich (Labor: 10 L/h bis 90 L/h; Technikum: 100 L/h bis 290 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 eine Einbringung der Gas- in die Flüssigphase erfolgt. Bedingt durch den Anstieg der Strö-

mungsgeschwindigkeit des Fluids an diesem Punkt (Kontinuitätsgleichung – Gl. 2.21) kommt es zudem zu einer Ausbildung einer turbulenten Strömung, wodurch die Durchmischung von Gas- und Flüssigphase zusätzlich unterstützt wird.

$$Q = A_1 \cdot w_1 = A_2 \cdot w_2 \quad (2.21)$$

Q..... Volumenstrom [m<sup>3</sup>/s]

A<sub>1,2</sub>... Querschnittsfläche an den Punkten 1, 2 [m<sup>2</sup>]

w<sub>1,2</sub>... Fließgeschwindigkeit an den Punkten 1, 2 [m/s]

In Abbildung 2-16 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.

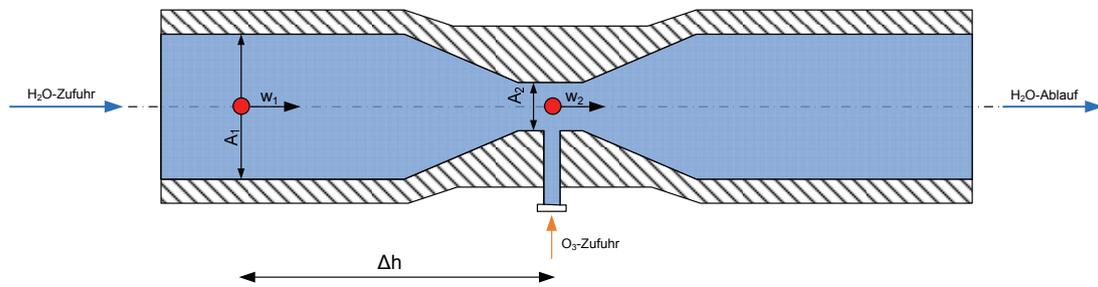


Abbildung 2-16: Schematischer Aufbau eines Venturi-Injektors für die Kontaktierung von O<sub>3</sub> mit Wasser

Für die Berechnung werden zwei Punkte herangezogen. Punkt 1 wird im Zulauf in den Venturi mit Innendurchmesser D<sub>1</sub> festgelegt, als Punkt 2 wird der verjüngte Querschnitt im Injektor gewählt. Näherungsweise wird dieser mit der O<sub>3</sub>-Zuleitung gleichgesetzt.

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

p<sub>1,2</sub>.... Statischer Druck an den Punkten 1, 2 [Pa]

g..... Erdbeschleunigung [kg m/s<sup>2</sup>]

h<sub>1,2</sub>.... Höhenniveau an den Punkten 1, 2 [m]

ρ<sub>f</sub>..... Fluideichte [kg/m<sup>3</sup>]

$$\Delta p = p_1 - p_2 = \left( w_2^2 - w_1^2 \right) \cdot \frac{\rho_f}{2} + \rho_f \cdot g \cdot (h_2 - h_1) \quad (2.23)$$

Δp .... Differenzdruck [Pa]

$$\chi = \frac{A_2}{A_1} \quad (2.24)$$

$\chi$ ..... Verhältnis der Querschnittsflächen [-]

$$\Delta p = \left( \frac{1}{\chi^2} - 1 \right) \cdot \frac{\rho_f}{2} \cdot Q^2 + \rho_f \cdot g \cdot \Delta h \quad (2.25)$$

Für die Versuche im Labormaßstab kam eine Wasserstrahlpumpe 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 letztendlich auf den Einsatz der Verteilerkörper verzichtet wurde. In Tabelle 2-9 sind die technischen Daten für das Aggregat zusammengefaßt.

Tabelle 2-9: Technische Daten Venturi-Injektor, Laboranlage

Material	D <sub>Z</sub>		L <sub>G</sub>	L <sub>D2</sub>	D <sub>1</sub>		D <sub>2</sub>		Max. Durchfluß.
	[mm]	[°]			[mm]	[mm]	[°]	[mm]	
PP	4,7	---	210	65	7,5	---	1,5	---	1-3

D<sub>Z</sub>..... Innen-Durchmesser der Zuleitung (Ozonzufuhr)

D<sub>1</sub>..... Innen-Durchmesser im Zu- und Ablauf des Injektors

D<sub>2</sub>..... Innen-Durchmesser im verjüngten Querschnitt des Injektors

L<sub>G</sub>..... Gesamtlänge des Venturi-Injektors

L<sub>D2</sub>.... Länge vom Wasserzulauf bis zum minimalen Querschnitt D<sub>2</sub>

Für den auf der Laboranlage eingesetzten Injektor ergeben sich die nachfolgenden Abhängigkeiten vom Volumenstrom Q, dem Differenzdruck  $\Delta p$  und die Strömungsgeschwindigkeiten  $w_1$  und  $w_2$  (vgl. Abbildung 2-17). Durch die Abhängigkeit des Differenzdruckes  $\Delta p$  von  $Q^2$  kommt es zu einem quadratischen Anstieg der Druckdifferenz, während für die beiden Fluidgeschwindigkeiten lineare Abhängigkeiten vorliegen.

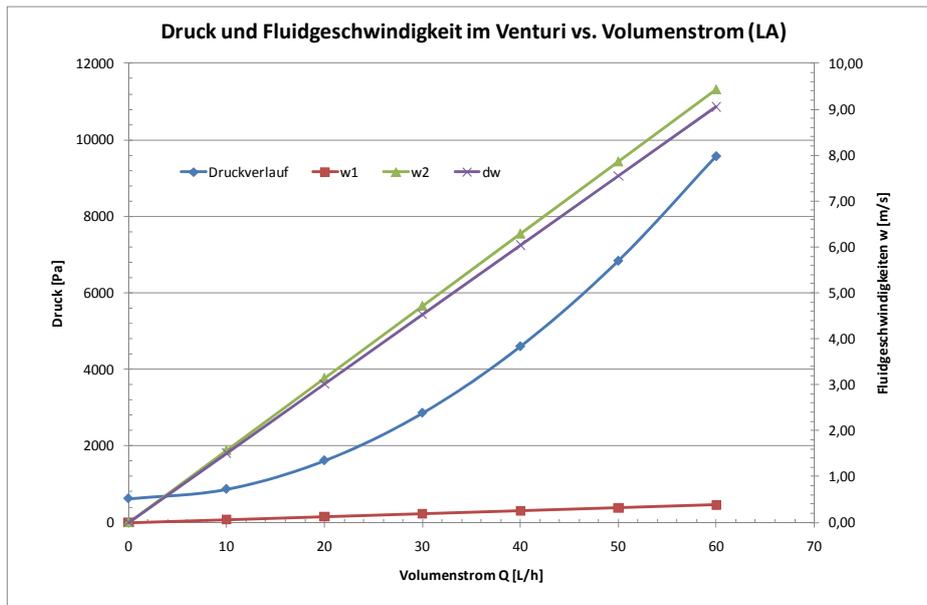


Abbildung 2-17: Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeiten und des Differenzdruckes  $\Delta p$  vom eingestellten Volumenstrom Q, Laboranlage

Bei der Technikumsanlage kam ebenfalls ein Venturi-Injektor zum Einsatz, die technischen Daten sind in der Tabelle 2-10 ersichtlich. Wegen der größeren Ozonbeständigkeit ist das Aggregat aus PVDF (Polyvinylidenfluorid) gefertigt. Der Zulauf für die Gasphase wurde zudem mit einem Rückschlagventil versehen, hierdurch sollte das Eindringen von Wasser bzw. Flüssigkeit in den Ozonzulauf vermieden werden, da dadurch zum einen die Kontaktierung der beiden Phasen verschlechtert wird und zudem noch die Gefahr von wasserbedingten Schäden am Ozongenerator (besonders bei stromführenden Teilen) bestehen würde.

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

Material	$D_z$		$L_G$	$L_{D2}$	$D_1$		$D_2$		Max. Durchfluß. [m <sup>3</sup> /h]
	[mm]	[“]	[mm]	[mm]	[“]	[mm]	[“]		
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 an der Technikumsanlage wurde ebenfalls auf die Gleichung 2.25 zurückgegriffen. In Abbildung 2-18 sind die Verläufe für den Injektor dargestellt.

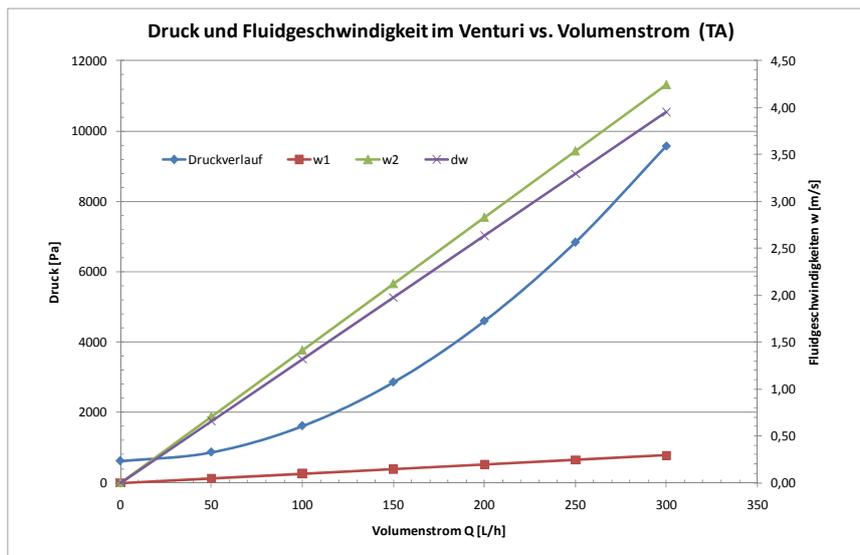


Abbildung 2-18: Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeiten und des Differenzdruckes  $\Delta p$  vom eingestellten Volumenstrom  $Q$ , Technikumsanlage

- **Statischer Mischer**

Als statischer Mischer werden laut [Brünemann, 1973, S. 182] Apparate bezeichnet, „die mit feststehenden Einbauten, 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, S. 3325]

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 eine große Bedeutung zu. So werden diese Aggregate zum Beispiel für die Einmischung von Desinfektionsmitteln, die Zumischung von Flockungshilfsmitteln, im Bereich der Enteisung / Entmanganung und für die In-line-Ozonierung (z.B. Trinkwasseraufbereitung mit  $O_3$ ) eingesetzt. Statische Mischer sind in der Regel als Kombination mehrerer gleichartiger Module aufgebaut, die in Gruppen und Paketen zusammengefaßt sind. Sie werden um  $90^\circ$  verdreht 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 Mischern bietet die folgenden Vorteile [Pahl & Muschelknautz, 1979; Sulzer, 2009; Lenntech, 2010 & 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 Abbildung 2-19 ist der für die Abbauversuche eingesetzte Statische Mischer schematisch und im Einsatz dargestellt. Während in den Laborversuchen der Mischer dem Venturi-Injektor nachgeschaltet war, wurde der Versuchsaufbau in den letzten Technikumsversuche (vgl. Kapitel 5 - Beschreibung der Versuchsreihen) adaptiert und der Einfluß der Konfiguration (Einsatz des Mixers vor/nach der Anodischen Oxidation bzw. vor/nach der Ozonierung) untersucht.

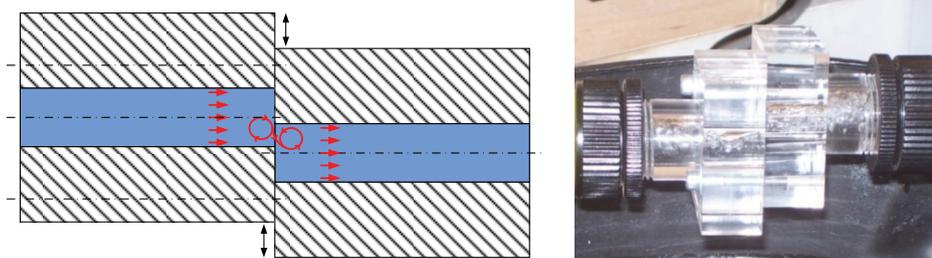


Abbildung 2-19: Links: Schematischer Aufbau des Statischen Mixers für die Labor- und Technikumsversuche; Rechts: Aufnahme vom Einsatz des Mixers im Laborbereich

Wie in Abbildung 2-19 ersichtlich, war der verwendete statische Mischer recht einfach konzipiert. Er besteht aus zwei würfelförmigen Segmenten, die jeweils über eine zentrale Bohrung verfügen. Über eine Führung war es nun möglich, die in ihrer 0-Stellung kongruenten 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 Mixers). Eine Detailzeichnung und die Querschnittsprofile der jeweiligen Versuchseinstellungen sind in Anhang 1.12 und 1.13 beigefügt. Nach [Streiff et al., 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 2-19 ist der statische Mischer beim Einsatz im Laborbereich abgebildet. Aufgrund der erzeugten Luftblasen kann man deutlich die Einschnürung der Strömung durch die Querschnittsveränderung und die daraus resultierende Quervermischung erkennen. In Abbildung 2-20 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.

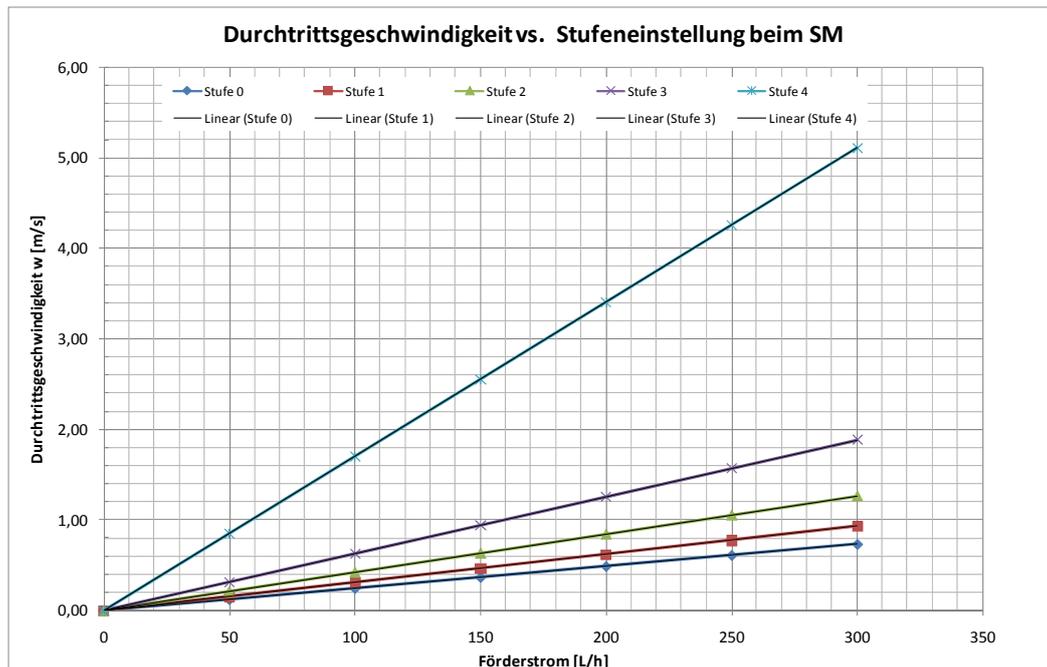


Abbildung 2-20: Durchtrittsgeschwindigkeit im Statischen Mischer in Abhängigkeit von der axialen Verschiebung der Mischerkomponenten

Da die Stufe 4 die größte Relativgeschwindigkeit – und somit die größte Quervermischung aufweist – wurde diese Einstellung für die Technikumsversuche beibehalten (vgl. Versuchsreihen / Versuchsergebnisse). Eine detaillierte Auflistung der Einstellungen und Querschnittsverminderungen für den statischen Mischer ist im Anhang 1.13 zu finden.

### 3 Betrachtete Leitsubstanzen und deren Eintragspfade in die Umwelt

Für die praktischen Versuche zur Entwicklung eines Behandlungsverfahrens für Arzneimittel und Industriechemikalien wurden als Referenz diverse Leitsubstanzen ausgewählt. Diese setzten sich aus verschiedenen Arzneimittelwirkstoffen und Industriechemikalien zusammen. Für die Auswahl wurden folgende Kriterien herangezogen:

- Verfügbarkeit von Analysenstandards und validierten Analysenmethoden für Pharmazeutika, deren Metaboliten und diverse Industriechemikalien in Abwasserproben zur Bestimmung der erzielten Eliminationsraten.
- Berücksichtigung jener Substanzen, welche in kommunalen Abwässern und Kläranlagenabflüssen in meßbaren Mengen (ng/L bis µg/L-Bereich) gefunden werden können.
- Geringes Abbauverhalten in den konventionellen Stufen einer kommunalen Kläranlage (niedrige biologische Abbaubarkeit).
- Relevante Schadwirkung auf das aquatische Ökosystem bei hohen Substanzdosen.

Für die Auswahl geeigneter Leitsubstanzen konnte dabei auf die Erfahrungen des UBA (Umweltbundesamt) zurückgegriffen werden. So wurden durch das UBA Untersuchungen zum Aufkommen von Arzneimittelwirkstoffen und deren erzielbare Verringerung in kommunalen Kläranlagen durchgeführt (vgl. etwa [Scharf et al., 2002; Paumann & Vetter, 2003]). Im gegenständlichen Forschungsvorhaben fungierte das UBA als Analytikpartner für die Bestimmung der betrachteten Leitsubstanzen. In der Tabelle 3-1 ist eine Übersicht der berücksichtigten Leitsubstanzen angeführt. Neben diversen Arzneimittelwirkstoffen wurden dabei auch vier Komplexbildner analysiert, um den Bereich der Industriechemikalien bei der Entwicklung und Bewertung eines Behandlungsverfahrens exemplarisch abdecken zu können. Neben den CAS-Nummern und dem jeweiligen Wirk- und Einsatzbereich wurden die Bestimmungs- (BG) und Nachweisgrenzen (NG) angeführt.

Tabelle 3-1: Im Projekt eingesetzte Arzneimittel und Industriechemikalien im Abwasser

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 [µg/L]	0,1 [µg/L]
DTPA	67-43-6		1 [µg/L]	0,5 [µg/L]
EDTA	60-00-4		0,2 [µg/L]	0,1 [µg/L]
NTA	139-13-9		0,2 [µg/L]	0,1 [µg/L]
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

Zum Ende der durchgeführten Versuchsreihen an der TA (Technikumsanlage) erfolgte noch eine Ausweitung des Analysenprogrammes auf hormonaktive Substanzen. Eine entsprechende Übersicht der untersuchten Substanzen ist in Tabelle 3-2 dargelegt. Auch hier wurden wieder die CAS-Nummern sowie Bestimmungs- und Nachweisgrenzen angeführt. Die Analytik dieser zusätzlichen Parameter wurde ebenfalls durch das UBA durchgeführt.

Tabelle 3-2: Im Projekt eingesetzte zusätzliche Leitsubstanzen für hormonaktive Substanzen im Abwasser

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

Eine kurze Beschreibung einiger der angeführten Substanzen mit einer Übersicht der Strukturformeln, zugehörigen Eigenschaften und der Umweltrelevanz ist in Anhang 2.1 bis 2.11 angeführt.

### 3.1 Verteilungskoeffizienten

Anhand der Angabe des sogenannten „Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten“ lässt sich eine Aussage treffen, ob ein Arzneimittel – im Falle einer unzureichenden biologischen Abbaubarkeit – bevorzugt über eine Anlagerung am Klärschlamm ausgetragen, oder aber über den Kläranlagenablauf in den Vorfluter eingeleitet wird. Der Koeffizient lässt sich dabei wie folgt definieren:

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

$K_{OW}$  .. Verteilungskoeffizient Octanol in Wasser [-]

$c_O$  ..... Stoffkonzentration in der n-Octanolphase [ng/L]

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

Nach [Wiegel et al., 2003, S. 31-33] lässt sich für eine Aussage über die Adsorbierbarkeit der betreffenden Substanz über ihren dekadischen Logarithmus folgende Einteilung vornehmen:

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

In Tabelle 3-3 erfolgt eine Auflistung der Verteilungskoeffizienten und Löslichkeiten für einige der analysierten Arzneimittelwirkstoffe.

Tabelle 3-3: 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. 22]
	2,25-2,45		[Fricke et al., 2007, S. 22]
Diazepam	lipophil		[ami – Arzneimittelinformation, 2008]
	2,49-2,99	50	[ECT Ökotoxikologie GmbH, 2004; Clara, 2004]
Erythromycin	3,06	1,44 (25°C)	[Wiegel et al., 2003, S. 32]
	3		[Hembrock-Heger & Bergmann, 2007, S. 82]
Roxithromycin	2,5		[Wiegel et al., 2003, S. 32]
	2,75	0,02	ECT Ökotoxikologie GmbH, 2004; Clara, 2004]
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]
Nonylphenol	4,48	5,43	[Ahel & Griger, 1993a; 1993]
Bisphenol A	2,2-3,8	120-300	[Staples et al., 1998]

Wie aus Tabelle 3-3 ersichtlich ist, korreliert dabei der Verteilungskoeffizient mit der Löslichkeit der Substanz in Wasser. Je höher das Adsorptionspotential des Stoffes ausfällt, desto schlechter ist die Löslichkeit im Abwasser und es erfolgt ein Austrag über den Klärschlamm. Da der Klärschlamm in der Regel einer thermischen Behandlung zugeführt wird, wurde hier nur die Behandlungsmöglichkeit der Rückstände im Kläranlagenablauf untersucht (vgl. Kapitel 3.2).

## 3.2 Eintragspfade und mögliche Risiken

In Abbildung 3-1 sind die möglichen Eintragspfade für Arzneimittelwirkstoffe in das aquatische Ökosystem dargestellt. In weiterer Folge werden die wichtigsten Pfade diskutiert.

Unter Tabelle 3-4 wurden von [Mersmann 2003, S. 22] Konzentrationsangaben für den Arzneimittelwirkstoff Carbamazepin für diverse Gewässertypen zusammengefaßt. Anhand dieses Wirkstoffes kann bereits eine – wenn auch grobe – Wertung der möglichen Eintragspfade in die aquatischen Ökosysteme erfolgen.

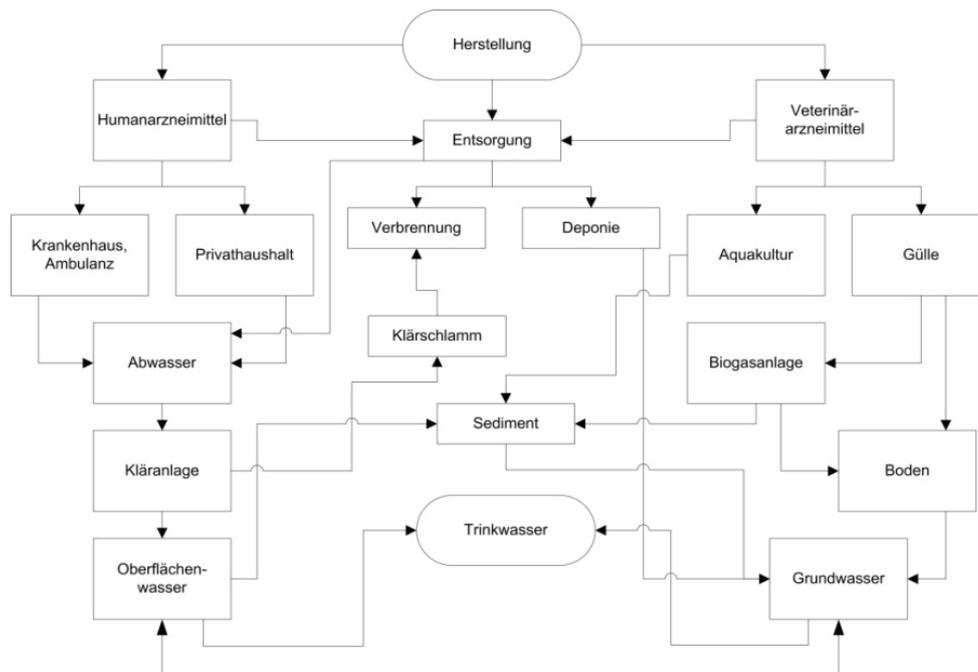


Abbildung 3-1: Mögliche Eintragspfade von Arzneimitteln in das aquatische Ökosystem - adaptiert nach [Türk, 2006, S. 67]

Tabelle 3-4: Detektierte Konzentrationen an Carbamazepin in Abhängigkeit vom Gewässertyp [Mersmann, 2003, S. 22]

Medium	Konzentration [µg/L]	Ort
Kläranlage	46	k.A.
	6,3	Frankfurt/Main
Kläranlagenablauf	0,15 – 1,76	Stuttgart
	0,5 – 1	Kanada
Oberflächenwasser	0,1 – 2,1	Rhein
	< 2	Lippe
	< 6,1	k.A.
Uferfiltrat	< 0,2	k.A.
Grundwasser	< 0,61	Colorado
	< 0,9	k.A.
Trinkwasser	0,03	k.A.
Deponiesickerwasser	0,4 – 3	k.A.

k.A.....keine Angabe

• **Kläranlagen**

Kläranlagen stellen als Punktquellen eine Haupteintragsquelle für Arzneimittel und deren Metabolite in aquatische Ökosysteme dar, da in ihnen die diffusen Abwassereinträge privater Haushalte und vergleichbarer Einrichtungen gebündelt werden. Der Eintrag erfolgt dabei hauptsächlich über menschliche und tierische Fäkalien. Wie Studien zeigen [Carballa et al., 2004; Scharf et al., 1999 & 2002; Ternes 1998], sind konventionell ausgerüstete kommunale Kläranlagen in der Regel nicht zu einer vollständigen Elimination der Arzneimittelrückstände in der Lage.

- **Pharmaproduzenten**

Bei der Produktion von Arzneimitteln kommt es wie bei allen Produktionsprozessen zum Anfall von Abfallströmen (etwa Spülwässer aus Reinigungsprozessen). Hierbei kann beim Aufkommen zwischen dem zeitlichen Anfall (kontinuierlich, diskontinuierlich) und den Betriebsbedingungen (regulär anfallend wie etwa Spülabwässer, Fehlchargen etc.) unterschieden werden. Arzneimittelhaltige Abfallströme aus der Pharmabranche weisen gemeinhin höhere Konzentrationen auf (mg/L-Bereich – vgl. [Wurster, 2007, S. 12 ff]), als dies bei kommunalen Kläranlagenabläufen der Fall ist. Ein weiteres Spezifikum sind die geringeren Durchflußraten und die in der Regel konstanteren Zusammensetzungen, da es zu einem Wegfall von Verdünnungseffekten (Eintrag von Niederschlagswasser über die Kanalisation in die Kläranlage) kommt. Mit mengenmäßig relevanten Umwelteinträgen durch die Pharmaindustrie ist allerdings kaum zu rechnen, da diese zumeist über spezielle innerbetriebliche Reinigungssysteme verfügen und signifikante Auswirkungen eher im Falle von Produktionsstörfällen und Unfällen auftreten. Unabhängig davon ergibt sich allerdings durchaus noch die Möglichkeit von Kontaminationen durch Produktionsaltlasten bzw. Rückstände auf Altstandorten von pharmazeutischen Betrieben und vergleichbaren Einrichtungen, die in Betracht gezogen werden müssen. [Sattelberger, 1999, S. 16 ff; Feldmann, 2005, S. 6]

- **Agrarbereich**

Im Agrarbereich kann ein Eintrag von pharmazeutischen Substanzen durch die Aufbringung von Klärschlamm (Humanarzneimittel) und Gülle (Substanzen aus der Veterinärmedizin) auf Felder erfolgen [Sattelberger, 1999, S. 61 ff; Sattelberger et al., 2005, S. 29; Feldmann, 2005, S. 5]. Über Niederschläge ist schließlich das Risiko eines Eintrages dieser Wirkstoffe in den Vorfluter sowie in das Grundwasser gegeben. Da die landwirtschaftliche Nutzung von Klärschlamm und Gülle durch die Gesetzgebungskompetenz der Länder reglementiert oder sogar vollends verboten ist [Land Salzburg, 2002], beziehungsweise eine thermischen Verwertung forciert wird [BLFUW 2006, S. 45-46], ist dieser Eintragspfad ebenfalls von untergeordneter Bedeutung.

- **Krankenhäuser und Pflegeeinrichtungen**

Da diverse Arzneimittel bevorzugt bzw. ausschließlich im Rahmen von intensivmedizinischen Behandlungen (etwa Zytostatika aus der Chemotherapie) und stationären Aufenthalten verabreicht werden, macht es Sinn, zwischen Abwässern aus Krankenanstalten und privaten Haushalten zu differenzieren [Feldmann, 2005, S. 7]. Krankenhäuser sind meistens Indirekteinleiter und verfügen über keine eigenen Maßnahmen zur Arzneimittelreduktion im Abwasser. Weiters ist zu bedenken, daß die Zusammensetzung der Krankenhausabwässer sehr stark von den vorhandenen Abteilungen und Stationen abhängt. Zu berücksichtigen ist dabei auch, ob das Krankenhaus über separierte Abwasserleitungen oder eine Mischwasserkanalisation verfügt. Im letzteren Fall führt dies zu Verdünnungen hochkontaminierter Abwässer aus intensivmedizinischen Abteilungen mit den minder- und unbelasteter Abwässern aus den

Service-Einrichtungen (Küche) und Niederschlagswasser. Ein Vergleich der Arzneimittelwirkstoffe in kommunalen Kläranlagen und Krankenhausabwässern liefert zum Teil beträchtliche Unterschiede. Während in Krankenhausabwässern höhere Konzentrationen an Antibiotika und teilweise extrem hohe Konzentrationen an Coffein (vgl. Kapitel 7.1) nachweisbar sind, zeigt sich bei kommunalen Kläranlagen eine höhere Konzentration bei jenen Arzneimitteln die bei chronischen Krankheiten und häuslicher Krankenpflege eingenommen werden (vgl. etwa das 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, Demenzstation). Bei Eingriffen und schwereren Erkrankungen der Heimbewohner erfolgt meist deren Verlegung in Krankenhäuser.

- **Entsorgung**

Beim Eintrag durch Humanpharmaka kann man grundsätzlich zwischen dem 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, S. 6 ff]

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 unter Anwendung des Vorsorgeprinzips grundsätzlich als gefährliche Abfälle einzustufen sind.

Im Rahmen einer IMAS-Studie [IMAS, 1996] 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. Über 40 % der befragten Personen gaben dabei 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.

### **3.3 Arzneimittelverbrauch und saisonale Schwankung**

Anhand des Datenmaterials der Apothekerkammer (vgl. [Apothekerkammer, 2001-2009]) läßt sich der Verbrauch an Arzneimitteln in Abhängigkeit des jeweiligen Alters darlegen. Wie aus Abbildung 3-2 ersichtlich, gehen an Personen über 60 Jahren mehr als 60 % der verkauften Packungen. Durch die jährlich steigende Lebenserwartung (2006: Frauen: 82,6 Jah-

re; Männer: 77,1 Jahre) [Statistik Austria, 2009a] und den Geburtenrückgang ist in den nächsten Jahren mit einem kontinuierlichen Anstieg des Medikamentenverbrauches zu rechnen.

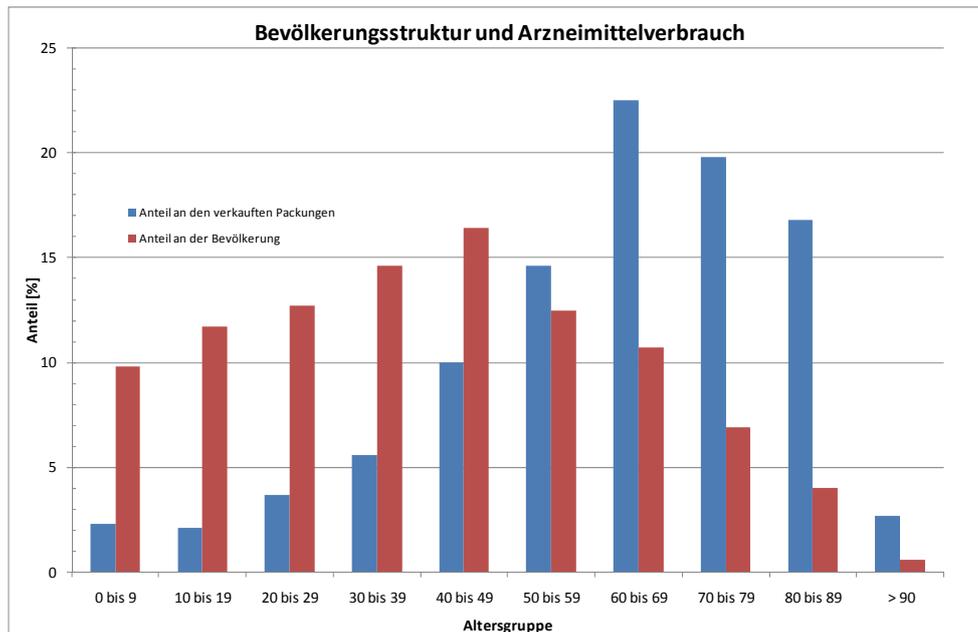


Abbildung 3-2. Altersstruktur und Verbrauch an Arzneimittel [Apothekerkammer, 2001-2009]

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 im Jahr), Schüler (von 10 bis 19 Jahre) verbrauchen hingegen nur vier Arzneimittelpackungen pro Jahr (vgl. Abbildung 3-3).

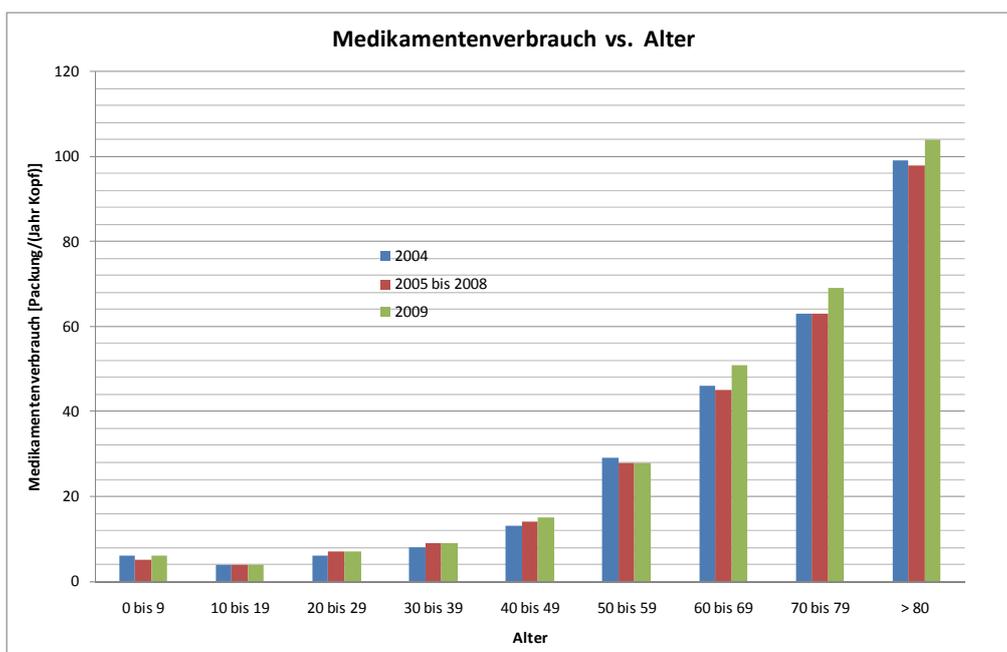


Abbildung 3-3: Abhängigkeit des Medikamentenverbrauches vom Lebensalter [Apothekerkammer, 2001-2009]

Je nach Arzneimittelgruppe (z.B. Psychopharmaka, Antibiotika) liegen in Österreich variierende Verbrauchszahlen vor. Hieraus ergeben sich in weiterer Folge (vgl. Kapitel 3.2) stark unterschiedliche Wirkstoffkonzentrationen in den aquatischen Medien. Für die Wirkstoffparameter der in Tabelle 3-1 angeführten Arzneimittel erfolgte beim Hauptverband der österreichischen Sozialversicherungsträger eine Anfrage auf die jeweils abgegebenen Verordnungen im Zeitraum Juni 2006 bis September 2009. Die Daten wurden dabei über die maschinelle Heilmittelabrechnung der österreichischen Krankenversicherungsträger ermittelt und dankenswerterweise vom Hauptverband in anonymisierter Form zur Verfügung gestellt.

Pro Arzneimittelwirkstoff wurden die Verschreibungen einiger prominenter Präparate und gängiger Generika für den Untersuchungszeitraum ausgewertet und über die Wirkstoffdosis pro Tablette bzw. Tablettenanzahl pro Packung auf eine monatliche Wirkstoffmenge umgerechnet. Die Anzahl der Verschreibungen pro Präparat wurde vom Hauptverband nicht weitergeleitet. Die für die Auswertung herangezogenen Medikamente sind im Anhang 3.2 angeführt. Bei der Datensammlung wurden nur die jeweils gängigsten Präparate und Generika pro Wirkstoff abgefragt, zudem fanden nur rezeptpflichtige Präparate Berücksichtigung. Bei Arzneyspezialitäten<sup>1</sup> mit einem Kassenverkaufspreis unter der jeweiligen Rezeptgebühr fanden nur für von dieser befreiten Personen Niederschlag in der Datensammlung. Weiters ging auch der Bereich der Kostenerstattung nicht in die vorliegenden Daten ein. Aufgrund dieser getroffenen Vereinfachungen bei der Datensammlung über die maschinelle Heilmittelabrechnung der österreichischen Krankenversicherungsträger kann daher zwar keine exakte Aussage über den generellen Wirkstoffverbrauch getroffen werden, eine Betrachtung der unterschiedlichen Größenordnungen im Wirkstoffaufkommen – sowie die Untersuchung auf saisonale Schwankungen im Verbrauch – ist aber möglich.

Anhand des Betrachtungszeitraumes von 36 Monaten konnten zum einen mögliche Schwankungen während der Wintermonate (z.B.: Antibiotika), zum anderen Verbrauchsänderungen innerhalb der betrachteten Perioden erfaßt werden. Da die Vorarbeiten für ein Behandlungsverfahren bereits im August 2006 starteten (erste Literaturrecherche, Planungen für den Bau der Laboranlage) erfolgte eine erste Abfrage bei Hauptverband für den Zeitraum August 2006 bis Juli 2007. Hierdurch wurde die erste Projektphase abgedeckt. Im Jänner 2010 wurde eine weitere Anfrage für den Zeitraum August 2007 bis September 2009 gestellt. Basierend auf den Betrachtungszeitraum der ersten Projektphase erfolgte daher eine Aufteilung in drei gleiche Segmente:

Segment 2006 ..... Betrachtungszeitraum August 2006 bis Juli 2007

Segment 2007 ..... Betrachtungszeitraum August 2007 bis Juli 2008

Segment 2008 ..... Betrachtungszeitraum August 2008 bis Juli 2009

---

<sup>1</sup> Nach [Kolar, 2008] versteht man darunter Arzneimittel, die im voraus stets in gleicher Zusammensetzung hergestellt und unter der gleichen Bezeichnung in einer zur Abgabe an den Verbraucher oder Anwender bestimmten Form in Verkehr gebracht werden

In Tabelle 3-5 wurden für die betrachteten Leitsubstanzen die durchschnittlichen monatlichen Verbräuche zusammengefaßt.

Tabelle 3-5: Ermittelte Verbräuche ausgewählter Medikamente

Wirkstoff	$\bar{x}$ Verbrauch	Max. Verbrauch	Min. Verbrauch	2006	2007	2008
				Anteiliger Faktor		
[-]	[kg/M]	[kg/M]	[kg/M]	[1 = 100 %]		
Carbamazepin	438,62	493,61	366,92	1,00	0,97	0,93
Coffein	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Diazepam	4,53	5,82	3,93	1,00	1,02	1,07
Erythromycin	13,74	21,04	8,87	1,00	0,93	0,92
Josamycin	84,80	163,40	42,92	1,00	1,07	1,12
Roxithromycin	12,94	24,15	5,63	1,00	0,89	0,83
Trimethoprim	27,06	30,95	23,05	1,00	0,99	0,95
Sulfamethoxazol	19,97	23,74	14,91	1,00	0,96	0,93

Wie Tabelle 3-5 zeigt, weist der Wirkstoff Carbamazepin mit rund 440 kg/Monat den höchsten Verbrauch der betrachteten Leitsubstanzen auf, zudem ist die Schwankung zwischen Minimal- und Maximalverbrauch pro Monat vergleichsweise gering. Der hohe Verbrauch und die geringen Schwankungen erklärt sich durch den Einsatz des Wirkstoffes als Antiepileptikum. In Österreich sind derzeit rund 0,5 bis 1 % der Bevölkerung von dieser chronischen Krankheit betroffen und daher auf eine medikamentöse Behandlung angewiesen. Die Dosierung schwankt dabei von 200 bis 1.600 mg pro Tag [Schramm et al., 2006, S. 3]

Für Coffein konnte mangels Datenverfügbarkeit keine Auswertung durchgeführt werden. Es wird aber davon ausgegangen, daß der Konsum von Coffein über Genußmittel (Tee, Kaffee und coffeinhaltige Limonaden) den Verbrauch in medizinischen Präparaten deutlich übersteigt. Die Wirkstoffgruppe der Antibiotika (vgl. Gesamtübersicht Leitsubstanzen) wird bei den Verbrauchszahlen durch den Wirkstoff Josamycin dominiert. Den geringsten Verbrauch unter den betrachteten Substanzen wurde für Diazepam (bekannt etwa unter dem Markennamen Valium) mit rund 4,5 kg pro Monat erfaßt. Der geringe Verbrauch läßt sich durch den Einsatz des Psychopharmaka in der Akut-Therapie erklären. D.h. die Verabreichung erfolgt nur für einen kurzen Zeitraum von vier bis sechs Wochen, um etwa Gewöhnungseffekte zu vermeiden.

In Tabelle 3-5 wurden die 12-Monatsverbräuche (August-Juli) auf den Verbrauch im Bezugszeitraum August 2006 bis Juli 2007 bezogen. Hierdurch zeigt sich, daß nur bei Diazepam und Josamycin ein kontinuierlicher Verbrauchsanstieg erfolgte. Bei allen anderen betrachteten Leitsubstanzen gingen die Verbrauchszahlen in den Folgemonaten der anderen Bezugszeiträume zurück.

Anhand der Monatsverbräuche konnten für den gesamten Betrachtungszeitraum August 2006 bis September 2009 auch die saisonalen Abhängigkeiten der Verbrauchszahlen ermittelt werden. So zeigten sich bei den erfaßten Antibiotika deutlich saisonale Schwankungen.

Dies erklärt sich durch das verstärkte Aufkommen von Harnwegsinfekten während der Wintermonate, die somit zu einem Anstieg des Antibiotikaverbrauches führen.

In Abbildung 3-4 und Abbildung 3-5 sind die Entwicklungen beispielhaft für das Psychopharmaka Diazepam und das Antibiotikum Roxithromycin dargestellt. Diagramme der anderen Leitsubstanzen sind im Anhang 3.2 angeführt.

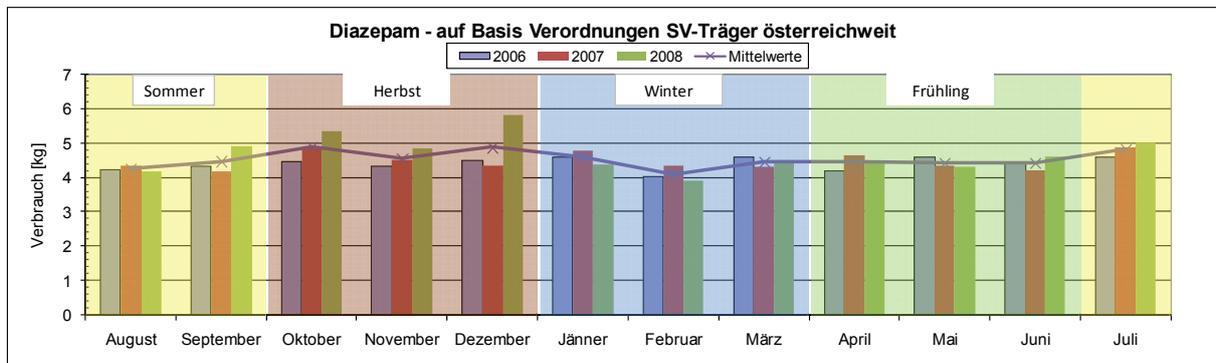


Abbildung 3-4: Saisonale Schwankungen im Verbrauch von Diazepam

Wie in Abbildung 3-4 ersichtlich ist, ergeben sich für Diazepam zwar Schwankungen im Verbrauch, doch lassen sich diese nicht auf einzelne Jahreszeiten beziehen, so führt etwa ein starker Anstieg der Verbrauchszahlen im Dezember 2008 zu einem insgesamt Anstieg im Mittel für Dezember.

Beim Antibiotikum Roxithromycin zeigt sich hingegen deutlich die jahreszeitliche Abhängigkeit des Verbrauches (vgl. Abbildung 3-5). So wurde jeweils im Herbst und Winter ein Verbrauchsanstieg verzeichnet. Dieses Verhalten konnte auch bei den restlichen Antibiotika im Rahmen der Untersuchung der Leitsubstanzen beobachtet werden.

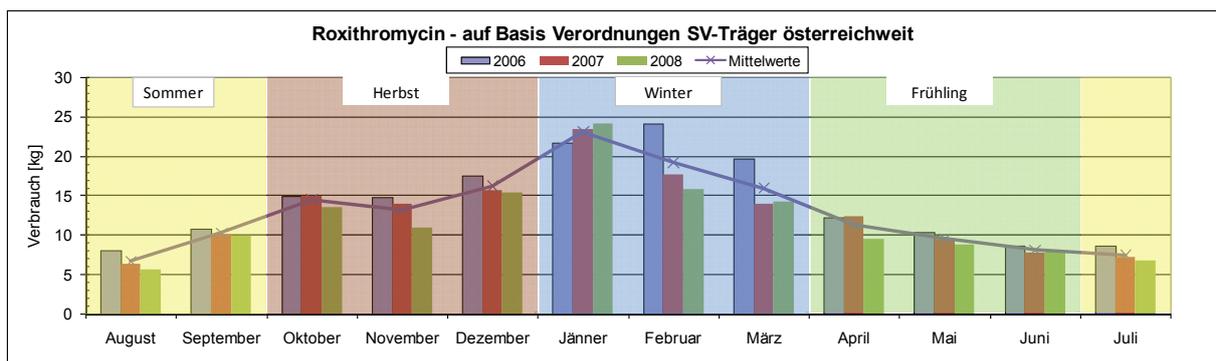


Abbildung 3-5: Saisonale Schwankungen im Verbrauch von Roxithromycin

## 4 Versuchsaufbauten

Für die Nachweisführung der potentiellen Eignung der beiden Verfahren zur Behandlung der betrachteten Leitsubstanzen wurden Versuchsaufbauten im Labor- und Technikumsmaßstab eingesetzt. Diese Aggregate werden nachfolgend detailliert beschrieben.

### 4.1 Laborversuchsanlagen

Für die Laborversuche wurden Aggregate zur Behandlung mittels bordotierter Diamantelektroden und 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 für die LVA (Laborversuchsanlage) beschrieben.

#### 4.1.1 Anodische Oxidation

Für die Behandlung der gezogenen Abwasserproben durch 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 potentielle 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 Tabelle 4-1 dargestellt.

Tabelle 4-1: 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		Mischoxid
Aktive Fläche pro Elektrode [cm <sup>2</sup> ]	44	40	---
Schaltungsart der Elektroden	bipolar		---
Volumen [mL]	60		110

In Tabelle 4-1 sind zudem die Abmessungen für die eingesetzten Katalysatoren eingetragen. Aus demselben Grund, wie auch bei den Durchflußzellen, wurde hier für jede der beiden Zellen ein eigener Katalysator eingesetzt. In Abbildung 4-1 ist ein Stück der eingesetzten

Diamantelektroden dargestellt. Weiters ist einer der Katalysatoren abgebildet, der in den Behandlungsversuchen den Durchflußreaktoren nachgeschaltet war.



Abbildung 4-1: Elektrodenfläche (links), Katalysator mit Gehäuse (Mitte), Katalysator auf Mischoxid-Basis

Da der Betrieb der beiden beschriebenen Durchflußzellen nie parallel erfolgte, konnte für beide Reaktoren ein und dasselbe Netzgerät für die Stromversorgung herangezogen werden. Die technischen Daten des verwendeten Netzgerätes sind in Tabelle 4-2 zusammengefaßt.

Tabelle 4-2: 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 Abbildung 0-2 bis Abbildung 0-6 (siehe Anhang 1.2) wird eine Übersicht über die eingesetzten Durchflußzellen und den generellen Versuchsaufbau geboten, zudem ist im Anhang 1.5 ebenfalls ein Fließschemata der Versuchsanlage dargestellt. 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 0-5 ersichtlich, EDV-gestützt. Während in den ersten Versuchsreihen eine Membranpumpe für den Betrieb der Versuchsanlage eingesetzt wurde (max. Durchflußrate 3 L/h), wurde in den folgenden Versuchen zusätzlich dazu eine Schlauchpumpe verwendet. Diese Pumpe war stufenlos regelbar und ermöglichte die Beschickung der Laborreaktoren mit Durchflußraten bis zu 26 L/h.

#### 4.1.2 Versuche zur Ozonierung

Bei der Behandlung der Abwasserproben mittels Ozon wurden während der Projektlaufzeit verschiedene Verfahren – sowohl für die Produktion, als auch für die Kontaktierung des Oxi-

dationsmittels 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 Verfahren und die Kontaktierungsmethoden sind in den Kapiteln 2.2 und 2.3 näher beschrieben. Nachfolgend sind die technischen Daten der elektrolytischen Ozonproduktion aufgelistet (vgl. Tabelle 4-3).

Tabelle 4-3: Eingesetzte Reaktoren für die elektrolytische Ozongewinnung

Parameter	Typ 1 <sup>2</sup>	Typ 2	Typ 2a
Abmaße (L x B x H) [cm]	13,3 x 7,4 x 1,5	Ø <sub>a</sub> 15,8 x 32,5, s = 1	
Elektrodenanzahl	1	1	
Elektrodenmaterial	Bordotierte Volldiamantelektroden	Bordotierte Diamantelektroden auf einem Titanträger	
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 zurückgegriffen. Die Details zur Stromversorgung sind der Tabelle 4-4 zu entnehmen.

Tabelle 4-4: 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 OG (vgl. Abbildung 0-7 bis Abbildung 0-13 im Anhang 1.3) zeigten, daß ein akzeptierbarer Behandlungserfolg nicht erzielt wurde (mangelnder Abbau der Leitsubstanzen – Eliminationsraten bis max. 20 %). Als Ursache hierfür wurde dabei der optimierungsbedürftige Reaktionsbereich (vgl. Abbildung 0-8 und Abbildung 0-9 im Anhang 1.3) angesehen. Bei diesen ersten Versuchsreihen kam noch eine sogenannte Volldiamantelektrode (vgl. Abbildung 0-10 im Anhang 1.3) zum Einsatz. Aufgrund technischer Schwierigkeiten und Stabilitätsmangel (vgl. Kapitel 2.2.1) wurden mehrere

<sup>2</sup> Erster Prototyp der elektrolytischen Ozonerzeugung. Bedingt durch mangelnde Betriebsstabilität erfolgte eine konstruktive Umgestaltung durch den Hersteller (vgl. OG Typ 2).

Adaptierungen am Versuchsaufbau vorgenommen (vgl. Abbildung 0-11). Um die Schwierigkeiten hinsichtlich der Wärmeableitung kurzfristig zu umgehen und die angesetzten Versuche durchführen zu können, wurden bordotierte Diamantelektroden auf einem Träger aus Titan für die Ozonerzeugung eingesetzt (vgl. Abbildung 0-12). Für die weiterführenden Versuche mit der Ozonierung kam dann ein zweiter – überarbeiteter – Ozongenerator zum Einsatz (vgl. Abbildung 0-14 bis Abbildung 0-18). Dieser wurde für Durchflußraten bis 3 L/h ausgelegt und entsprach damit den ersten Spezifikationen für die Behandlung durch die Anodische Oxidation.

Da letztlich die Betriebsstabilität des elektrolytischen Ozongenerators nicht ausreichend sichergestellt werden konnte, wurde die Ozonerzeugung mittels Corona-Entladung zur Bereitstellung des Oxidationsmittels herangezogen. Der für die Ozonproduktion über Corona-Entladung genutzte Generator ist in Abbildung 0-19 von Anhang 1.3 dargestellt. Da hierbei eine ausreichende Stabilität bei der Ozonerzeugung erzielt werden konnte (vgl. Druckkurven und Messungen) wurden Versuche zu einer optimalen Kontaktierung unternommen. So erfolgte etwa der Einsatz von porösen Füllkörpern 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 statischen Mischer zurückgegriffen. Die technischen Daten des Ozongenerators sind in Tabelle 2-6 dargelegt. Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaues zur Ozonierung der untersuchten Abwässer ist ebenfalls im Anhang 1.6 zu finden.

## 4.2 Technikumsanlage

Die am Kläranlagenareal installierte TA (Technikumsanlage) für die zweite Phase der Verfahrensentwicklung wurde als modularer Aufbau in Form von zwei Komponenten konzipiert d.h. eine Überwachungseinheit (inklusive Netzgeräte) sowie die eigentliche Behandlungsanlage mit den Reaktoren und Pumpen im Nebenraum (vgl. Abbildung 4-2).



Abbildung 4-2: Trockenraum mit Steuerung (links); Naßraum mit den Reaktoren (rechts)

Die räumliche Aufteilung der TA in die Steuer- und Behandlungseinheit ergab sich durch die Vorgaben am Kläranlagengelände. Die Probenahmestation, welche für die Bereitstellung der unbehandelten Vorlage für Reaktoren der TA dienen sollte, war in einem Naßraum installiert,

wodurch die Aufstellung der feuchtigkeitsempfindlichen Steuerung und Stromversorgung in einen separaten Raum verlegt werden mußte. Die vorhandene Probenahmestation ermöglichte durch ihre Schaltung im Bypass-Betrieb des Kläranlagenablaufes (über die Probenahmepumpe 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 verfliesten 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 zur Durchführung der Versuchsreihen ermöglichte.

Da der genutzte Raum im Abstand von rund 14-Tagen mit einem Hochdruckreiniger gereinigt wird, war eine Aufstellung der elektrischen Gerätschaften und Versorgungseinrichtungen in diesem Umfeld problematisch. Für die Reaktoren wurde daher eine entsprechende Einhausung erstellt und die Versorgungs-, Steuer- und Überwachungseinrichtungen in einem trockenen Nebenraum plaziert. 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. Aus diesem Grund wurde im Laufe der Versuchsreihen auf der Technikumsanlage sukzessive an der Erweiterung und verstärkten 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 TA ist im Anhang 1.11 eingefügt. Nachfolgend soll auf die einzelnen Teilbereich und die Bedienung der Anlage für die Versuchsreihen eingegangen werden.

### 4.2.1 Netzgeräte

Für die Stromversorgung der Durchflußelektroden wurden insgesamt drei Netzgeräte (pro Reaktor je eines) benötigt, wofür Labornetzgeräte, mit USB-Schnittstellen für die Erfassung der Leistungsdaten, 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 4-3) eine höhere Anforderung an die Leistung. Die technischen Daten der eingesetzten Netzgeräte sind der Tabelle 4-5 zu entnehmen.

Tabelle 4-5: 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 (vgl. Abbildung 4-3) 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 4-3: links: Netzgeräte von vorne; rechts: Anschlüsse der Netzgeräte hinten; oben: Umpoleinrichtung

Wie in Abbildung 4-3 ersichtlich, 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 4-4).



Abbildung 4-4: 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 4-3 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.

## 4.2.2 Pumpen und Durchflußmessung

Für die Förderung des Kläranlagenablaufes durch die Versuchsanordnung der TA kamen insgesamt zwei baugleiche Doppelschlauchpumpen 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 eine unbehandelte Vergleichsprobe gezogen werden. In allen vier Linien wurde jeweils ein Schwebekörper-Durchflußsensor installiert. Über einen konischen Schwebekörper konnte so der Förderstrom für die jeweilige Linie abgelesen und mit der Drehzahlregelung der Schlauchpumpen, entsprechend den Versuchsvorgaben, eingestellt werden.

## 4.2.3 Reaktoren

In der Anlage wurden insgesamt drei Durchflußzellen verbaut. Die Abmessungen der Reaktoren sind in Tabelle 4-6 aufgelistet.

Tabelle 4-6: 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 Eckdaten der Reaktoren ist noch das Volumen der eingesetzten Katalysatoren angegeben. Diese wurden in mehreren Versuchsreihen den eigentlichen Durchflußzellen nachgeschaltet und sollten eine möglichst vollständige Abreaktion 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 Tabelle 4-6 ersichtlich, 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.

## 4.2.4 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 4-5). Die Ansteuerung der Einheit erfolgte dabei über eine SPS-Steuerung. Diese wurde auch für die Steuerung der Probenahmeventile bei den Reaktoren eingesetzt.



Abbildung 4-5: links: Umpolung; rechts: SPS-Steuerung

Die SPS-Steuerung für die Umpolung und automatisierte Probenahme 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 4-6). Die Auswahl der einzelnen Funktionen und die Dateneingabe erfolgt direkt durch Berühren des Displays.



Abbildung 4-6: Programmoptionen (links); Abfrage der Ein- und Ausgänge der SPS-Steuerung (rechts)

#### 4.2.4.1 Automatikbetrieb

Im Automatikbetrieb erfolgte die Einstellung der Öffnungs- und Schließzeiten der Ventile und die Intervalle der Umpoleinheiten. 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“ konnte in jeder der einzelnen Programm-Ebenen auf den Ausgangs-Bildschirm zurückgewechselt werden.

#### 4.2.4.2 Reinigungsbetrieb

Der Reinigungsbetrieb diente dazu, die Elektrodenpakete bei längeren Stillstandszeiten – zum Beispiel während wartungsbedingter Unterbrechungen – 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 eingestelltes Umpolinter-

vall (Kläranlagenablauf) von 60 Minuten – also  $360 \times 10$  s als vollkommen ausreichend, um einen belagsfreien Zustand der Elektrodenflächen zu gewährleisten. In den Sommermonaten 2008 wurden die Elektrodenflächen der Reaktoren im Zuge einer Anlagenüberprüfung auf Ablagerungen und Beschädigungen untersucht, wobei keine Auffälligkeiten und Ablagerungen entdeckt wurden.

#### 4.2.4.3 Probenentnahme

Die dritte Programmoption am Startbildschirm führte weiter in das Menü für die Ansteuerung der Probenahmeventile. Dort wurden die Öffnungs- und Schließzeiten der zwei Ventile pro Strang 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.

#### 4.2.4.4 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 und Einstellungen der Netzgeräte über die USB-Schnittstelle automatisch auslas und in Microsoft Excel eintrug. (vgl. Abbildung 4-7).

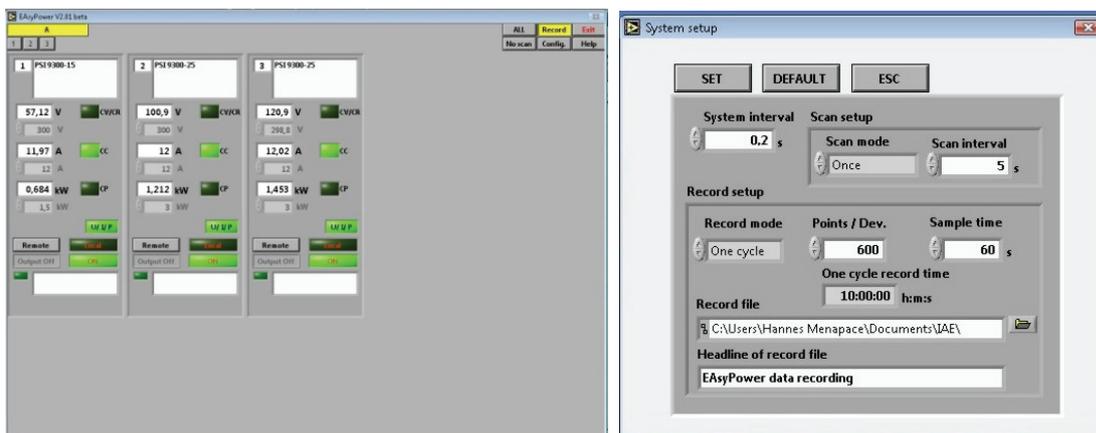


Abbildung 4-7: Statusbildschirm (links) und Aufzeichnungsparameter (rechts)

## 5 Beschreibung der Versuchsreihen

Für die Entwicklung des Behandlungsverfahrens wurden umfangreiche Versuchsreihen, sowohl im Labor als auch im Technikum auf dem Kläranlagenareal, durchgeführt, welche nachfolgend zusammenfassend beschrieben werden.

### 5.1 Projektphase I (Laborversuche)

In einer ersten Phase (vgl. Abbildung 5-1) lag das Hauptaugenmerk auf dem Nachweis der prinzipiellen Eignung der beiden eingesetzten Verfahren. Die Versuche umfaßten dabei die Behandlungen mit nur jeweils einer Behandlungsstufe als auch einen kombinierten Einsatz von Anodischer Oxidation und Ozonierung. Die Untersuchungen auf der LVA deckten dabei variierte Prozeßparameter (Stromdichte, Durchfluß, Elektrolytkonzentrationen, Elektrodenformen) als auch die Behandlung unterschiedliche Medien (EDTA-Lösungen, synth. Abwasser, Branchenabwässer) ab.

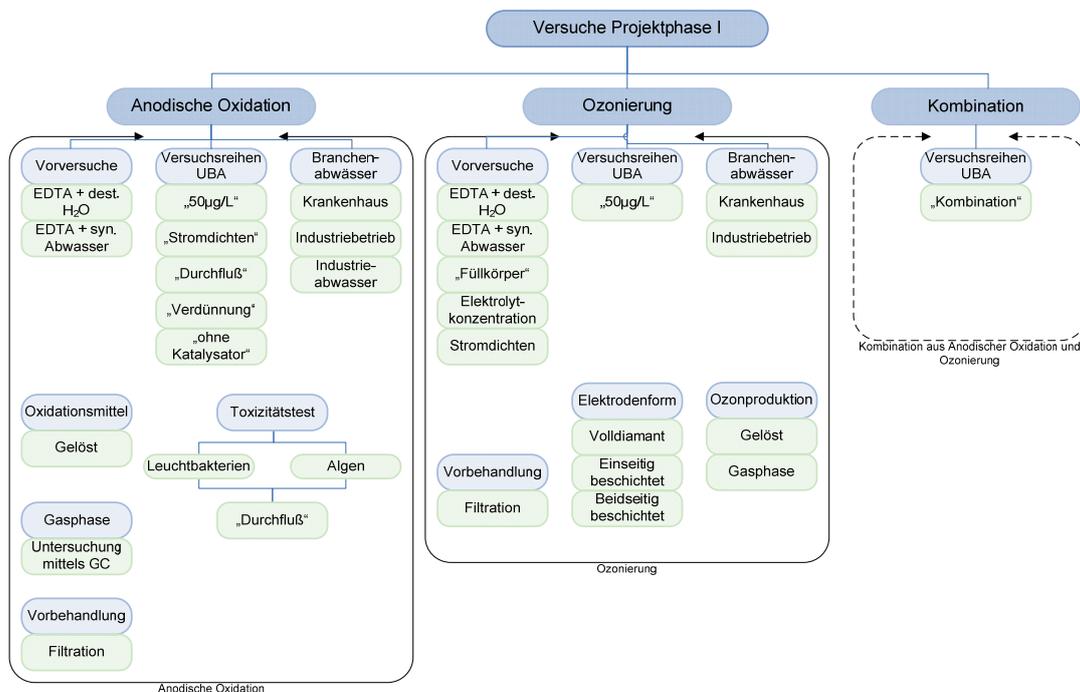


Abbildung 5-1: Übersicht der Versuchsreihen aus der ersten Projektphase

#### 5.1.1 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 synthetischen Abwasser durchgeführt, die zu behandeln-

den Medien wurden mit EDTA im Bereich von 50 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 etwa der Leitfähigkeit der unbehandelten Kläranlagenabläufe, welche ebenfalls im Laufe der Verfahrensentwicklung untersucht wurden (vgl. Tabelle 5-1).

Tabelle 5-1: Übersicht der Vorversuchsbedingungen

Aggregat	Medium	Anschlüsse		j	Q	EDTA	κ	Katalysator
		I	U					
[-]	[-]	[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

- **Dotierte Leitsubstanzen („UBA-Versuche“)**

Unter der Bezeichnung „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 erhöhten Konzentrationen sollte zum einen der Nachweis der prinzipiellen Behandelbarkeit für die ausgewählten Leitsubstanzen erbracht werden, zum anderen konnte so sichergestellt werden, daß jede der betrachteten Substanzen in ausreichender Menge für die Versuche vorgelegt werden konnte. Über den Zusammenhang in (5.1) konnte zudem eine Abschätzung über die realen Konzentrationen im Kläranlagenablauf getroffen werden.

$$\beta_{UBA} = \beta_{real} + \beta_{dotiert} \quad (5.1)$$

$\beta_{UBA}$  ..... Leitsubstanzgehalt lt. UBA-Analyse [µg/L]

$\beta_{real}$  ..... Reale Konzentration an Leitsubstanzen [µg/L]

$\beta_{dotiert}$  ..... Gehalt aufgrund zusätzlicher Dotierung mit einer Stammlösung [µg/L]

In weiteren Versuchen wurde die Dotierung auf 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 Anhang 3.3) 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 mit einer Fördermenge von max. 3,3 L/h eingesetzt. Der Durchfluß wurde dabei über einen Sensor erfaßt und online aufgezeichnet. Bei nachfolgenden Versuchen wurde die Durchflußrate sukzessive erhöht. Hierfür kam eine Schlauchpumpe 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 (vgl. Tabelle 5-2). Die Mischungsverhältnisse wurden hierbei mit 1:1 bzw. 1:2 vorgegeben.

Tabelle 5-2: Übersicht der Bedingungen zu den UBA-Versuchen

Aggregat	Medium	Anschlüsse		j	Q	κ	Katalysator
		I	U				
[-]	[-]	[A]	[V]	[mA/cm <sup>2</sup> ]	[L/h]	[mS/cm]	[-]
Anodische Oxidation	Kläranlagenablauf	1 bis 2	ca. 70 bis 90	22,7 bis 45,5	3 bis 20	2	mit / ohne

- **Industrielle Abwässer (Branchenversuche)**

Aufgrund der guten Resultate in der ersten Projektphase mit der Anodischen Oxidation wurde ein Teil der Branchenversuche vorgezogen. Neben Versuchen mit Prozeßabwasser aus einem Chemiebetrieb (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 Summenparameters CSB-Gehalt 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 mögliche alternative Behandlungsschiene geben zu können. Derzeit kann diese Art von Laugen, bedingt durch ihre 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 wurde zunächst die CSB-Konzentration herangezogen, da die Vermutung bestand, daß eine erfolgreiche Verminderung des CSB-Wertes durch die produzierten Oxidationsmittel möglicherweise auch eine Verringerung der Arzneimittelrückstände erzielen könnte. Durch die relativ schnelle und unkomplizierte Analyse des CSB-Parameters und der dazu vergleichsweise geringen benötigten Probenvolumina (rund 250 mL pro Analyse) im Vergleich zu den direkten Analysen auf die Arzneimittelrückstände (dreimal je ein Li-

ter) konnten zudem Ergebnisse in weitaus kürzerer Zeit erhalten und damit Versuchsreihen kurzfristig geplant bzw. adaptiert werden.

Für die Vorversuche mit den diversen Branchenabwässern wurden die Parameter Stromdichte und Durchfluß – so 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 auch bei der CSB-Bestimmung zu Problemen führen. Laut den Deutschen Einheitsverfahren wird bei der CSB-Bestimmung ein Schütteln der Probe vorgeschrieben (vgl. [DIN 38409-43]). In Anwesenheit von einem hohen Anteil an Schwebstoffen in der Probe führt dies zu stark unterschiedlichen Ergebnissen bei der nachfolgenden Titration, abhängig davon wieviel Schwebstoffe in der jeweiligen Probe vorhanden sind. Dies führt dann in weiterer Folge zu einem Ansteigen des CSB-Gehaltes durch den erhöhten Titerverbrauch an Ammonium-Eisensulfat-Lösung. Eine Erstellung von aussagekräftigen Abbaukurven wird hierdurch Mangels klarem Trend erschwert bis unmöglich gemacht. Wie bereits erwähnt, wurden diverse Branchenabwässer (z.B.: Abwasser aus der Gastronomie, Kondensatorabwässer) für Behandlungsversuche herangezogen. 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 resultiert wiederum ein weiter Betriebsbereich für die Spannung des verwendeten Labornetzgerätes (vgl. Tabelle 5-3).

Tabelle 5-3: Übersicht der Bedingungen zu den Versuchen mit den Branchenabwässern

Aggregat	Medium	Anschlüsse		j	Q	κ	Katalysator
		I	U				
[-]	[-]	[A]	[V]	[mA/cm <sup>2</sup> ]	[L/h]	[mS/cm]	[-]
Anodische Oxidation	Mutterlauge, Krankenhausabwasser, Spülwässer, Kondensatorabwässer	1 bis 2	ca. 30 bis 200	22,7 bis 45,5	3 bis 20	0,1 bis 10*	mit / ohne

- **Oxidationsmittel bzw. Oxidantiengehalt**

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 die erzielten Ergebnisse 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) bestimmt und bei der Messung der behandelten Probe abgezogen (vgl. Tabelle 5-4).

Tabelle 5-4: Versuchsbedingungen zur photometrischen Bestimmung des gelösten Ozons

Aggregat	Medium	Anschlüsse		j	Q	κ	Katalysator
		I	U				
[-]	[-]	[A]	[V]	[mA/cm <sup>2</sup> ]	[L/h]	[mS/cm]	[-]
Anodische Oxidation, Photometer	Destilliertes und synthetisches Abwasser, 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

- **Gasphase**

Bei diesen Versuchen sollte flüchtige Reaktionsprodukte, die sich möglicherweise bei der Behandlung bilden, erfaßt werden. Für diese Versuche wurden unbehandelte und behandelte Proben der diversen Abwässer (Kläranlagenablauf und Branchenabwässer) herangezogen und die Gasphase der Proben mittels UV-VIS-Spektrometrie im Bereich von 400 nm 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 der bei unterschiedlichen Durchflußraten behandelten Kläranlagenabläufen mittels Toxizitätstests (Leuchtbakterientest und Süßwasseralgentest – vgl. Kapitel 6). Über diese Versuchsreihe sollte eine Aussage über die Toxizität von gebildeten Metaboliten ermöglicht werden (vgl. Tabelle 5-5).

Tabelle 5-5: Übersicht Toxizitäts-Versuche

Aggregat	Medium	Anschlüsse		j	Q	κ	Katalysator
		I	U				
[-]	[-]	[A]	[V]	[mA/cm <sup>2</sup> ]	[L/h]	[mS/cm]	[-]
Anodische Oxidation, Leuchtbakterientest, Algentoxizität	Kläranlagenablauf	2	ca. 80	22,7 bis 45,5	3, 26	ca. 2	mit

Um die Analysen durch den Zusatz von Konservierungsmittel – welche selbst toxisch wirken – 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 kryogene Vorbehandlung sollte ein biologischer Abbau während der Probenübermittlung vermieden werden. Diese o.a. Abteilung der Universität für Bodenkultur (BOKU) führte dann den Leuchtbakterien-test und die Ermittlung der Algentoxizität durch.

### 5.1.2 Ozonierung

Nachfolgend werden die Versuchsreihen beschrieben, welche für die 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 des Ozongeräteherstellers behandelt. Da diese Versuchsaufbauten einen Prototyp-Charakter hatten, und durch die Messung mittels komplexometrischer Titration (vgl. Kapitel 6) Ergebnisse zudem schnell zugänglich waren, wurden mehrere Parameter (z.B.: Elektrolyt-Konzentration, Durchflußraten, Kontaktierungsmethoden) untersucht (vgl. Tabelle 5-6).

Tabelle 5-6: Übersicht Vorversuche-Ozonierung

Aggregat	Medium	Anschlüsse		j	Q	EDTA
		I	U			
[-]	[-]	[A]	[V]	[A/cm <sup>2</sup> ]	[L/h]	[mg/L]
OG + Reaktor mit Volldiamantelektroden (Elektrolyt = 1 mol/L)	EDTA + Deionat, EDTA + synthetisches Abwasser	4,5	ca. 15	1,8	3	50 bis 100

- **UBA-Versuchsreihen (dotierte Leitsubstanzen)**

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 Kläranlagenablaufes und die Kreislaufführung des Elektrolyten kamen Membranpumpen zum Einsatz. Eine Übersicht der eingestellten Betriebsparameter für die ans Umweltbundesamt übermittelten Proben ist in Tabelle 5-7 dargelegt.

Tabelle 5-7: Übersicht UBA-Ozonierung

Aggregat	Medium	Anschlüsse		Q
		I	U	
[-]	[-]	[A]	[V]	[L/h]
OG + Reaktor, Volldiamant-elektrode	Kläranlagenablauf im Batch-Betrieb	4,5	ca. 16	20

Bedingt durch den experimentellen Aufbau des Ozongenerators und die Schwierigkeiten beim Einsatz der Volldiamant-Elektrode 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 industriellen Branchenabwässern. Hierdurch konnten die Analysen (CSB, EDTA-Titration und diverse photometrische Schnelltests) zeit- und kostensparend im institutseigenen Labor durchgeführt werden.

- **Industrielle Branchenabwässer**

Analog zu den Versuchen mittels Anodischer Oxidation erfolgten Behandlungsversuche mit Branchenabwässern (Abwasser aus einer Krankenanstalt bzw. Leiterplattenhersteller – vgl. Tabelle 5-8). Für die Behandlung der Krankenhausabwässer wurde zunächst eine Filtration mit Weißbandfilter durchgeführt.

Tabelle 5-8: Übersicht industrielle Branchenabwässer-Ozonierung

Aggregat	Medium	Anschlüsse		Q
		I	U	
[-]	[-]	[A]	[V]	[L/h]
OG + Reaktor, BDD-Elektrode auf Ti-Träger	Abwässer aus : Krankenhaus, Kondensatoren, Leiterplattenhersteller, Gastronomie,	4,5 bis 5	Ca. 20	10

Da bei der Ozonierung kein Kontakt des zu behandelnden Mediums mit den Elektroden hergestellt werden mußte, spielte die unterschiedliche Leitfähigkeit der diversen Abwässer keine Rolle für den Behandlungserfolg bzw. 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 entsprach. Bei Elektroden mit einer vollständig aktiven Oberfläche lag die Spannung im Bereich von 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) verschiedene Elektrodentypen zum Einsatz. Um trotz dieser Veränderungen im Verfahrensaufbau vergleichbare Bedingungen zu schaffen, wurde die aktive Oberfläche bei allen eingesetzten Elektrodentypen mit 2,5 cm<sup>2</sup> konstant gehalten. 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 synthetische Abwässer und destilliertes Wasser, beide wurden für die Bewertung mit EDTA dotiert, wodurch konstante Ausgangsbedingungen garantiert wurden (vgl. Tabelle 5-9).

Tabelle 5-9: Übersicht Elektrodenbauformen

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

### 5.1.3 Kombiniertes Ansatz (Anodische Oxidation & Ozonierung)

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), konnten die Versuchsreihen sehr flexibel gestaltet werden. 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 Tabelle 5-10 ist eine Übersicht über die eingestellten Stromdichten und die Durchflußraten während der Versuche gegeben.

Tabelle 5-10: Übersicht zur Kombination von Anodischer Oxidation &amp; Ozonierung

Aggregat	Medium	Anschlüsse		j	Q	Beladung	$\kappa$
		I	U				
[-]	[-]	[A]	[V]	[mA/cm <sup>2</sup> ]	[L/h]	[ $\mu$ g/L]	[mS/cm]
Anodische Oxidation	RHV	1	ca. 70	22,7	3	1	2
OG + Reaktor	RHV	4,5	ca. 18	1.800	3	1	2

RHV.....Reinhalteverband

Für die Kombinationsversuche wurde die Stromdichte j 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.

## 5.2 Projektphase II (Weiterführende Labor- & Technikumsversuche)

In der zweiten Projektphase gliederten sich die Versuchsreihen in den Labor- und den Technikumsbereich (vgl. Abbildung 5-2). 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 Verfahren in kombinierten Versuchsreihen. Neben einem erweiterten Analysenprogramm zum Abschluß der Projektphase erfolgte auch ein Vergleich

der Desinfektionsleistung mit einem anderen experimentellen Desinfektionsreaktor [BALS, 2009].

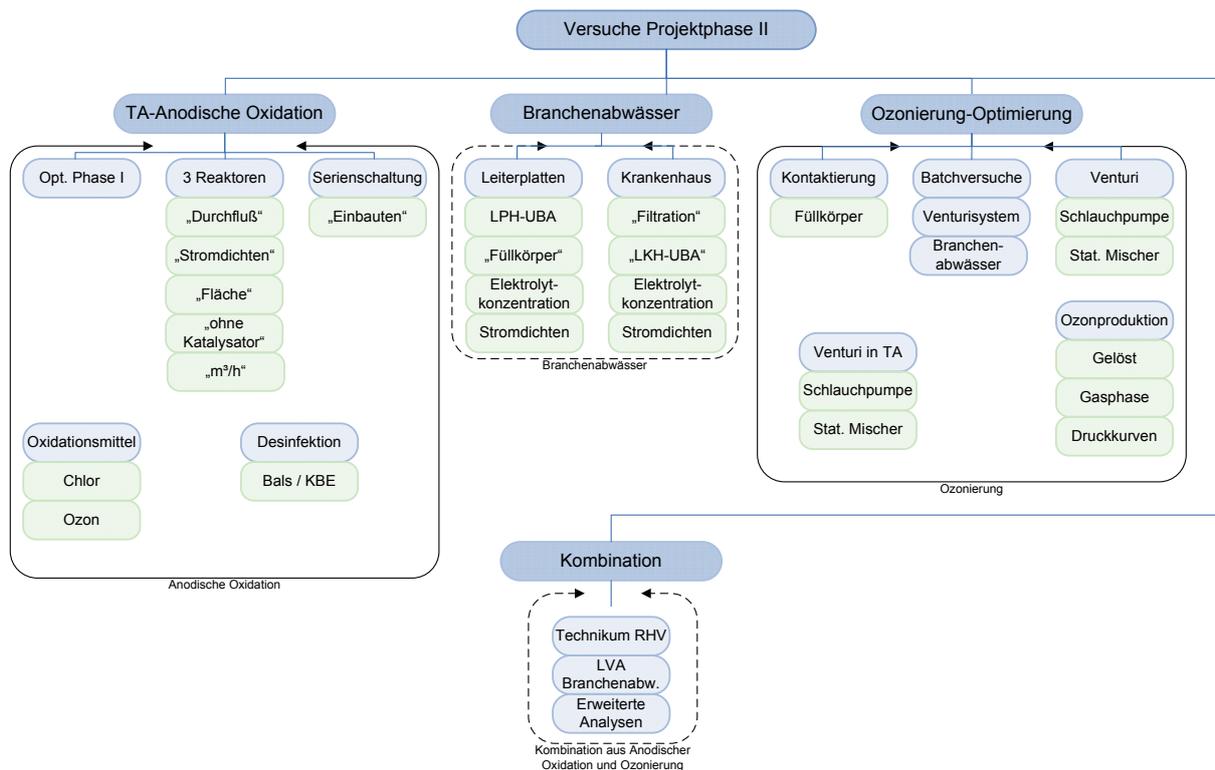


Abbildung 5-2: Übersicht der Versuchsreihen aus der zweiten Projektphase

### 5.2.1 TA - Anodische Oxidation

Nachfolgend werden die an der Technikumsanlage durchgeführten Versuchsreihen kurz beschrieben.

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

Aufbauend auf den Ergebnissen der Behandlungen im Labormaßstab wurde zunächst die Einstellungen (Stromdichten) der Laboranlage auf die Versuchsanordnung auf TA übertragen. In einem ersten Vorversuch in der wurde ein Strom von 10 A (entspricht einer Stromdichte  $j$  von 30,2 mA/cm<sup>2</sup>) angelegt. Für den Durchfluß durch die bei der Grundeinstellung parallelgeschalteten Zellen wurde ein Förderstrom  $Q$  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 (vgl. Tabelle 5-11).

Tabelle 5-11: Vorversuch an der TA

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

- **„Reaktoren“ (R01, R02, R03)**

Diese Versuchsreihen bauten auf der ersten Vorversuchsreihe auf, welche an der TA durchgeführt wurden. Während es hierbei vorwiegend darum ging, die Funktionstüchtigkeit der Anlage mit Parametereinstellungen aus den vorangegangenen Laborversuchen zu überprüfen, folgte in den nachfolgenden Versuchen eine Optimierung der Betriebsparameter. Da sich bereits in der ersten Projektphase die Abhängigkeiten der erzielbaren Eliminationsraten von der Stromdichte und dem Durchfluß deutlich gezeigt hatten, wurden beide Parameter auch im Technikumsmaßstab variiert. Hierfür wurden leistungsfähige Labornetzgeräte zur Stromversorgung der Reaktoren eingesetzt. Durch die Parallelschaltung der einzelnen Reaktorzellen und die unterschiedlichen Baugrößen (vgl. Kapitel 4.2.3) konnte gleichzeitig die Abhängigkeit der Eliminationsraten von der aktiven Elektrodenfläche überprüft werden (vgl. Tabelle 5-12).

Tabelle 5-12: Weitere Versuche auf der Technikumsanlage

Medium	Bezeichnung	j	Q
[-]	[-]	[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 Mischers 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 dadurch 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 sechs 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 einem weiteren Versuch wurde den bei-

den Reaktoren ein Katalysator zwischengeschaltet. Zusätzlich wurden die Reaktoren R01 bis R03 in Serie geschaltet, auch hier wurden in weiterführenden Tests Katalysatoren den Reaktoren zwischengeschaltet. Ergänzend 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 (vgl. Tabelle 5-13).

Tabelle 5-13: Serienschaltungen der Reaktoren auf der Technikumsanlage

Medium	Bezeichnung	j	Q
[-]	[-]	[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

## 5.2.2 Industrielle 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 an 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 (vgl. Tabelle 5-14).

Tabelle 5-14: Übersicht zur Behandlung von Branchenabwasser im Labor

Medium	Aggregat	Bezeichnung / Medium	Betriebsweise	j	Q
[-]	[-]	[-]	[-]	[mA/cm <sup>2</sup> ]	[L/h]
LKH	Anode	Behandlung mit unterschiedlichen Stromdichten	Batch	22,7 / 45,5 / 68,2	26
LPH	Anode	Abwasser LPH	kontinuierlich	56,8	26
LKH	Anode	Durchflußvariation - LKH	kontinuierlich	68,2	10 / 18 / 26
LPH	Anode	Durchflußvariation - LPH	kontinuierlich	68,2	10 / 18 / 26
LPH	Anode	Stromdichte - LPH	kontinuierlich	22,7 / 45,5	3,75
LKH	Anode	LKH filtriert mit Proben nach 0, 2, 4, 6 und 8 Stunden	Batch	68,2	18
LPH	Anode	LPH mit Proben nach 0, 2, 4, 6 und 8 Stunden	Batch	45,5	18
LPH	Ozon	Kreislauf, LPH, verbesserter OG, 10 L Vorlage, 0,5 L O <sub>2</sub> /min, mit Proben nach 0,5 / 1 / 1,5 Stunden	Batch	---	400 rpm

### 5.2.3 Optimierung der Ozonierung

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“) durchgeführt. Für die weiteren Versuchsreihen wurde letztlich ein Venturi-Injektor genutzt. Für die Versuchsreihen im Labormaßstab kam eine Wasserstrahlpumpe zum Eintrag des O<sub>3</sub> in das zu behandelnden Fluid zum Einsatz. Für eine weitere Verbesserung der Kontaktierung zwischen Ozon-Gasphase wurde dem Injektor noch ein statischer Mischer nachgeschaltet (vgl. Tabelle 5-15).

Tabelle 5-15: Übersicht der Optimierungsversuche zur Ozonierung im Labor

Medium	Bezeichnung	Betriebsweise	Q
[-]	[-]	[-]	[rpm]
RHV	Ozonierung mit Venturi	kontinuierlich	100 / 200 / 300 / 400
RHV dot.	Kreislauf mit verbessertem OG, 12 L Vorlage, 0,5 L O <sub>2</sub> /h Rohgasstrom in den OG, mit Probenahmen nach 0,5 / 1 / 1,5 Stunden	Batch	400
Syn. Abw. dot.	Kreislauf OGv2, 12 L Vorlage, 0,5 L O <sub>2</sub> /min Rohgasstrom in den OG, mit Probenahmen nach 0,5 / 1 / 1,5 Stunden	Batch	400
RHV	OG mit 0,5 L O <sub>2</sub> /min nachgeschaltetem statischen Mischer (Stufe 0 - und Stufe 4	kontinuierlich	400

Syn. Ab. dot....Synthetisches Abwasser, dotiert

Da für die Versuchsreihen höhere, möglichst pulsationsfreie Durchflußraten benötigt wurden, kam eine Schlauchpumpe zum Einsatz. Eine schematische Übersicht der Versuchsaufbauten ist im Anhang 1.6 dargelegt. Auf der Technikumsanlage erfolgten ebenso Versuche mit einem Venturi-Injektor und einem statischen Mischer.

### 5.2.4 Kombiniertes Ansatz (Anodische Oxidation & Ozonierung)

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

- **Kombiniertes Ansatz im Labor**

Im Rahmen der Versuche mit den industriellen Branchenabwässern wurde Abwasser aus der Krankenanstalt und eines Kläranlagenablaufes einer kombinierten Behandlung aus Ano-

discher Oxidation und Ozonierung zugeführt (vgl. Anhang 1.4). Hierbei wurde der Durchfluß mit Schlauchpumpen auf 26 L/h eingestellt (vgl. Tabelle 5-16).

Tabelle 5-16: Übersicht der Kombinationsversuche im Labor bei einem Durchfluß von 26 L/h

Medium	Bezeichnung
RHV	unbehandelter Kläranlagenablauf (RHV), 28.10.08
	Ablauf behandelt mittels Anodischer Oxidation mit $j = 45,5 \text{ mA/cm}^2$ und einem Durchfluß von 26 L/h
	Ablauf behandelt mit Ozon bei $0,5 \text{ O}_2 \text{ L/min}$ , 110 rpm (entspricht 26 L/h)
	Ablauf behandelt mit 1. Stufe Anodische Oxidation und 2. Stufe Ozonierung
	Ablauf behandelt mit 1. Stufe Ozonierung und 2. Stufe Anodische Oxidation
LKH	unbehandeltes Krankenhausabwasser (LKH), 31.10.08
	Ablauf behandelt mittels Anodischer Oxidation mit $j = 45,5 \text{ mA/cm}^2$ und 26 L/h
	Ablauf behandelt mit Ozon $\text{O}_2 \text{ L/min}$ , 110 rpm
	Ablauf behandelt mit 1. Stufe Anodische Oxidation und 2. Stufe Ozonierung
	Ablauf behandelt mit 1. Stufe Ozonierung und 2. Stufe Anodische Oxidation
RHV	unbehandelter Kläranlagenablauf (RHV), 20.01.09
	1. Stufe: Anodische Oxidation mit $34 \text{ mA/cm}^2$ bei $270^\circ$
	2. Stufe: Ozonierung mit 110 rpm, $0,5 \text{ L O}_2/\text{min}$ und nachgeschaltetem statischem Mischer (Stufe 4,5)
	1. Stufe: Ozonierung mit 110 rpm, $0,5 \text{ L O}_2/\text{min}$ und nachgeschaltetem statischem Mischer (Stufe 4,5)
	2. Stufe: Anodische Oxidation mit $j = 34 \text{ mA/cm}^2$
LKH	unbehandeltes Krankenhausabwasser (LKH), 20.01.09
	1. Stufe: Anodische Oxidation mit $34 \text{ mA/cm}^2$
	2. Stufe: Ozonierung 110 rpm $0,5 \text{ L O}_2/\text{min}$ und nachgeschaltetem statischen Mischer (Stufe 4,5)
	1. Stufe: Ozonierung 110 rpm $0,5 \text{ L O}_2/\text{min}$ und nachgeschaltetem statischen Mischer (Stufe 4,5)
	2. Stufe: Anodische Oxidation mit $j = 34 \text{ mA/cm}^2$

- **Kombinierter Ansatz auf der Technikumsanlage**

In diesen Versuchen erfolgte eine Serienschaltung des Reaktors R01 mit dem Venturi-Injektor sowie dem statischen Mischer (vgl. Tabelle 5-17). Das Ozon wurde mittels Coronaentladung erzeugt. Zur verbesserten Betriebsstabilität wurde die  $\text{O}_3$ -Zuleitung zum Injektor mit einem Rückschlagventil ausgestattet, um das Eindringen von Wasser in die Elektrik des OG zu verhindern. Im Rahmen der Versuche wurde die Anlagenkonfiguration mehrmals variiert, um Einflußfaktoren auf die Abbauleistung zu ermitteln. Im Anhang 1.11 sind die schematischen Anlagenkonfigurationen für diese Versuchsreihen zusammengefaßt.

Tabelle 5-17: Übersicht der durchgeführten Kombinationsversuche im Technikum

Medium	Bezeichnung
RHV	Vorlage: Kläranlagenablauf für R01K-OG-SM
RHV	Tagesmischprobe nach Reaktor R01 und Katalysator bei 8 A (24,2 mA/cm <sup>2</sup> ) und 260 L/h
RHV	Tagesmischprobe nach dem OG mit 1,5 L O <sub>2</sub> /min und einem Durchfluß von 260 L/h
RHV	Tagesmischprobe nach dem statischen Mischer (Stufe 4) und Durchfluß von 260 L/h
RHV	Vorlage: Kläranlagenablauf für R01K-OG-SM
RHV	Tagesmischprobe nach Reaktor R01 und Katalysator bei 9 A (27,2 mA/cm <sup>2</sup> ) und 260 L/h
RHV	Tagesmischprobe nach dem OG mit 0,5 L O <sub>2</sub> /min und einem Durchfluß von 260 L/h
RHV	Tagesmischprobe nach dem statischen Mischer (Stufe 4) und Durchfluß von 260 L/h

- **Erweiterte Analysen**

Auf Basis der Einstellungen aus vorangegangenen Versuchsreihen auf der TA erfolgte in abschließenden Versuchsreihen (vgl. Tabelle 5-18) eine Ausweitung des Analysenprogrammes (vgl. Kapitel 6). Zudem wurden Proben vom unbehandelten Kläranlagenzulauf gezogen.

Tabelle 5-18: Übersicht Kombinationsversuche-erweiterter Feldversuch

Medium	Bezeichnung
RHV	ZMP unbehandelter Zulauf vom 03.03.09
RHV	ZMP Vorlage Kläranlagenablauf für R01K-OG-SM
RHV	ZMP nach R01K bei 9 A (27,2 mA/cm <sup>2</sup> ) und 260 L/h
RHV	ZMP nach OG mit 0,5 L O <sub>2</sub> /min und 260 L/h
RHV	ZMP nach SM mit Stufe 4 und 260 L/h
RHV	ZMP unbehandelter Zulauf vom 05.03.09
RHV	ZMP Vorlage Kläranlagenablauf für OG-SM-R01K
RHV	ZMP nach OG mit 0,5 L O <sub>2</sub> /min und 260 L/h
RHV	ZMP nach SM mit Stufe 4 und 260 L/h
RHV	ZMP nach R01 mit 9 A (27,2 mA/cm <sup>2</sup> ) und Katalysator bei 260 L/h
RHV	ZMP unbehandelter Zulauf vom 06.03.09
RHV	ZMP Vorlage Kläranlagenablauf für OG-R01K-SM
RHV	Ganztagesmischprobe nach OG mit 0,5 L O <sub>2</sub> /min bei 260 L/h
RHV	Ganztagesmischprobe nach R01K mit 9 A (27,2 mA/cm <sup>2</sup> ) bei 260 L/h
RHV	Ganztagesmischprobe nach SM (Stufe 4) mit 260L/h

ZMP.....Zweitagesmischprobe

SM.....Statischer Mischer

- **Kombinationsverfahren zur Desinfektion**

Im Rahmen der Kombinationsversuche sollte im Technikumsmaßstab die Effizienzsteigerung der Anodischen Oxidation durch einen nachgeschalteten Reaktor untersucht werden. Hierbei wurde ein zur Verfügung gestellter, experimenteller Reaktor [BALS, 2009] eingesetzt. Bei diesem Reaktor kommt es durch eine speziell geformte Reaktionskammer zu einer starken

Beschleunigung des Wassers an der Innenkontur der Kammer. Hierdurch bilden sich hohe Scherkräfte aus und über eine integrierte Wasserstrahlpumpe (Venturi-Effekt) wird zusätzlich Luft aus der Umgebung angesaugt. Diese Kombination soll zu einer Zerstörung von bakteriellen Zellwänden führen und 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]

Ein Vergleich der KBE (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 durch die Anodische Oxidation, eine weitere Verminderung durch den nachgeschalteten Reaktor konnte jedoch nicht erzielt werden. Um einen Effekt durch die Schaltung besser wahrnehmen zu können, wurde die Anodische Oxidation nur mit einer Stromdichte von  $32 \text{ mA/cm}^2$  betrieben.

## 6 Analytik

Während beim UBA die Untersuchung auf die vorne genannten Arzneimittel und Komplexbildner durchgeführt wurde, erfolgte am IAE (Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik) die Messungen diverser Summenparameter und die Durchführung von photometrischen Bestimmungen (z.B. für Oxidationsmittel wie Ozon und Chlorgas). Zu Beginn und Ende der zweiten Projektphase wurden für ausgewählte Proben Untersuchungen zur Bakterien- und Algentoxizität durchgeführt. Eine detaillierte Parameterübersicht ist im Anhang 3.1 aufgeführt.

### 6.1 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.

#### 6.1.1 Proben (Vorlagen)

Für die Versuchsreihen wurden am Kläranlagenareal des RHV Leoben sowie bei einer örtlichen Krankenanstalt und einem Industriebetrieb Proben gezogen. Die Probenahmepunkte für den Kläranlagenablauf wurden in einem Anlagenplan der Kläranlage eingezeichnet und dem Anhang 1.1 beigelegt. Eine wichtige Probe stellten zudem synthetische Abwässer dar, da diese standardisierte Bedingungen ermöglichten.

- **Synthetische Abwässer / Medikamentenhaltige Proben**

Für die Herstellung von synthetischen Abwässern im Rahmen der Vorversuche wurde die Detergentienverordnung der Europäischen Union [EG-Verordnung 648/2004] herangezogen. Hierin befinden sich konkrete Vorgaben um standardisierte Versuchsbedingungen zu schaffen. In Tabelle 6-1 sind die notwendigen Einwaagen der Einzelsubstanzen aufgelistet.

Tabelle 6-1: 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 Leit-substanzen dotiert. Hierzu wurde eine Stammlösung mit diversen Medikamenten erstellt und

eine Konzentration von 10 mg/L pro Substanz 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 Tabelle 6-2 sind die Einwaagen der einzelnen Substanzen (Medikamente) dargelegt.

Tabelle 6-2: Einwaagen für die Stammlösung

Medikament	Wirkstoff	Einwaage Glas	Entspricht Wirkstoff	Verhältnis <sup>**)</sup>	Vorgabe Wirkstoff	entspricht Medikament
[-]	[-]	[g]	[mg]	[mg/g]	[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	Erythromycin	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

\*\*\*) in Wirkstoff zu Einwaage

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

- **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 EGW) herangezogen. Diese Proben wurde aus dem Ablaufbecken mittels eines Kübels gezogen (vgl. Abbildung 6-1 bis Abbildung 6-3), für die Untersuchung wurden jeweils 20 bis 40 L der solcherart gewonnenen Mischproben benötigt. Je nach Versuchsreihe (vgl. Kapitel 5) wurden den Vorlagen kurz vor der Behandlung noch eine Stammlösung mit den zu analysierenden Leitsubstanzen zugesetzt.



Abbildung 6-1: Kläranlagenablauf

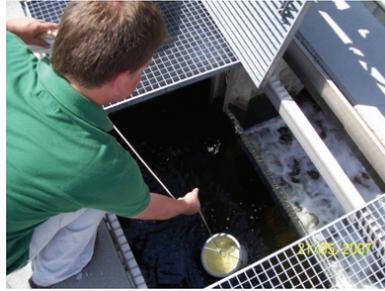


Abbildung 6-2: Probenahme



Abbildung 6-3: Mischprobe RHV

- **Krankenhaus**

Für die Versuche mit industriellem Branchenabwasser wurden zu Ende der ersten und in der zweiten Projektphase in mehreren Probenahmen Abwasserproben von einer örtlichen Krankenanstalt (LKH Leoben) gezogen. Das Ziehen der Proben erfolgte direkt bei einem Kanal am Krankenhausareal (vgl. Abbildung 6-4 bis Abbildung 6-6). 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. Spülabwässer aus der Küche) an.



Abbildung 6-4: Probenahme



Abbildung 6-5: Kanal



Abbildung 6-6: 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 abgetrennt 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. [Frey, 2007] Die der chemischen Aufbringung nachgeschaltete Reinigung erfolgt dabei mit  $\text{NH}_3$  und Weinsäure aber auch durch EDTA. Da die Beprobung durch die Firma selbst erfolgte, liegen keine Bilder von den Probenahmen vor.

### 6.1.1.1 Laboranlage

Für die Analysen der Proben aus dem Laborbereich wurden jeweils drei Liter der unbehandelten Vorlage und drei Liter pro zu analysierender, behandelter Proben gezogen und in jeweils in 3 x 1 L-Flaschen abgefüllt. Je nach den, im Analysenprogramm der Versuchsreihe zu bestimmenden Parametern (z.B.: CSB, DOC, AOX), wurde zusätzliches Probenvolumen (im Schnitt ca. 250 mL) in Durangläser überführt und ins institutseigene Labor zur Analyse gebracht.

### 6.1.1.2 Technikumsanlage

Für die Beprobungen auf dem Technikumsareal wurde zunächst, ähnlich den Laborversuchen, eine manuelle Probenahme durchgeführt. Um die Probenqualität zu steigern, erfolgte letztlich die Installation einer automatische 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 Behälter mit einem Fassungsvermögen von je 50 L herangezogen. Die Befüllung der Fässer 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 ihren unteren Enden 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 Fässer zu vermeiden, wurden die Behälter, Zu- und Ableitungen und die Meßbecher mit einer Kennzeichnung (Farbcode und Beschriftung) versehen. Um Verschleppungen und Verfälschungen durch Verunreinigungen in den Probenflaschen zu verhindern, wurden die Flaschen vor der Abfüllung mit der Probe gespült. Die Zugabe der Stabilisierungsmittel erfolgte direkt nach der Abfüllung. Danach wurden die Flaschen mit den Proben bis zu den jeweiligen Probentransporten in der Kühlkammer des Institutes zwischengelagert.

- **Automatische Probenahme**

Im weiteren Verlauf der Versuchsreihen an 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 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. Für die Ansteuerung der Ventile wurden die Einstellungen der Tabelle 6-3 verwendet. Diese basieren auf einer durchschnittlichen Betriebsdauer von 6 Stunden und einer Durchflußrate 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 6-3: Übersicht der Einstellungen für die automatische Probenahme

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

## 6.2 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 Stabilisierungsmittel zugesetzt werden. Für die Stabilisierung der pharmazeutischen Leitsubstanzen wurden 100 mg an Natriumazid ( $\text{NaN}_3$ ) pro Liter an Probe verwendet. Die Stabilisierung der Komplexbildner wurde durch Zugabe von jeweils 10 mL Formaldehyd ( $w = 37\%$ ) pro Liter Probe erreicht. Danach wurden die Proben kühl und dunkel verwahrt und mittels Kühlbox zum Umweltbundesamt nach Wien transportiert.

## 6.3 Analytik auf diverse Summenparameter

Neben der Onlineerfassung der verschiedenen Betriebsparameter (Temperatur, pH-Wert, Leitfähigkeit und Redoxpotential) erfolgte auch eine Erfassung der Summenparameter (CSB, DOC) (vgl. [DIN 38409-43; DIN EN 1484:1997-08 & ÖNORM EN 1485:1996]). Für die Erfassung der Betriebsparameter wurde im Laborbereich ein Eurotherm 2500 Data-Logging-System und Sensoren eingesetzt. Hierdurch konnte ein flexibler Aufbau und eine Aufzeichnung der Sensordaten an einem angeschlossenen Laptop erfolgen. Für die Datenerfassung im Bereich der TA wurde ein Handmeßgerät PCD650 eingesetzt. Dreimal pro Versuchstag

und Strang wurde die Leitfähigkeit, der pH-Wert und die Temperatur gemessen. Weiters erfolgte eine Messung der Redoxpotentiale, um Vorab-Aussagen über die Menge der produzierten Oxidationsmittel geben zu können. Während mit den Betriebsparametern vorwiegend die Stabilität bzw. die stationäre Bedingungen 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 zur Bestimmung der Einzelsubstanzen ergaben (siehe Kapitel 6.6), konnten die Versuchsreihen durch die einfachen Summenparameter auf ihren Erfolg hin abgeschätzt und neue Versuchsreihen durchgeführt werden, noch bevor überhaupt Vorab-Ergebnisse seitens des Umweltbundesamtes vorlagen.

## 6.4 Komplexometrische Titration zur EDTA-Bestimmung

Für die ersten Vorversuche bei der Anodischen Oxidation, als auch bei der Optimierung des Ozongenerators (Kontaktierung der Gas- mit der Flüssigphase) wurden Untersuchungen zum erzielbaren EDTA-Abbau 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 diskontinuierlichen Betrieb überprüft. Für die Bestimmung der Konzentration des Komplexbildners wurde eine komplexometrische Titration in Anlehnung an die DIN-Methode zur Bestimmung von Calcium- und Magnesium-Ionen in Wasser mittels EDTA durchgeführt (vgl. [DIN 38406-3]). Die Ermittlung der EDTA-Konzentration erfolgte dabei durch Titration mit einer mit  $\text{CaCl}_2$ -Lösung bekannter Konzentration. 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. 6.1).

$$\beta_{\text{EDTA}} = \frac{\beta_{\text{Ca}} \cdot V_{\xi} \cdot \text{MM}_{\text{EDTA}}}{V_{\text{P}} \cdot \text{MM}_{\text{Ca}}} \quad (6.1)$$

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

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

$V_{\xi}$  ..... Verbrauch an Ca-Lösung in [mL]

$V_{\text{P}}$  ..... Vorgelegtes Volumen an Probe [50 mL]

$\text{MM}_{\text{EDTA}}$  .... Molmasse von EDTA [292,243 g/mol]

$\text{MM}_{\text{Ca}}$  ..... Molmasse von Ca [40,078 g/mol]

## 6.5 Photometrische Bestimmungen der Oxidationsmittel

Mittels photometrischer Tests wurden sowohl im Labor- als auch im Technikumsbereich diverse Parameter bestimmt. So wurde 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. Weiters wurde versucht, den während der Versuche, durch die gebildeten Oxidationsmittel hervorgerufenen „Bleichereffekt“ in den behandelten Proben, mittels der Parameter Färbung und Trübung, zu quantifizieren.

### 6.5.1 Ozonanalytik

Für die Bestimmung des gelösten Anteils an Ozon in den behandelten Abwasserproben wurde ein photometrischer Schnelltest herangezogen. Ozon reagiert dabei in schwach saurer Lösung mit Dipropyl-p-phenylendiamin (DPD) zu einem rotviolettten Farbstoff, die Intensität ist proportional zur vorliegenden Konzentration an Ozon in der Probe. Das Verfahren ist dabei analog [DIN 38408 G3]. Für die Bestimmung der Ozon-Konzentration bei der Erzeugung von Ozon mittels Corona-Entladung wurde für ausgewählte Versuchsreihen ein Ozondetektor angemietet. Der Detektor (MLU 454 „Process Ozone Monitor“) ermittelt die Ozonkonzentration über UV-Photometrie. Die Ausgabe in Gew.-% erfolgte automatisch über ein Display am Detektor.

### 6.5.2 Chlorbestimmung

Für die Bestimmung der Parameter freies, gebundenes und Gesamtchlor wurde ein mobiles Chematest S25 Photometer eingesetzt. Die Analyse ausgewählter Proben konnte so direkt beim Anfallsort an der TA erfolgen. Zur Analyse der Parameter wird – ähnlich wie bei der beschriebenen Untersuchung der Ozongehalte – N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin herangezogen (vgl. [ÖNORM EN ISO 7393-2:2000]). In Anwesenheit von freiem Chlor kommt es dabei zur Ausbildung eines roten Farbkomplexes. In Anwesenheit von Iodid-Ionen bildet zusätzlich auch gebundenes Chlor diesen Farbkomplex (Gesamtchlor-Bestimmung). Nach [Hach-Lange, 2007] 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:

$$\text{Gesamtchlor} = \text{freies Chlor} + \text{gebundenes Chlor} \quad (6.2)$$

### 6.5.3 Färbung und Trübung

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

Für die Ermittlung der Trübung wurde die Lichtschwächung der geschüttelten Proben bei einer Wellenlänge  $\lambda$  von 550 nm mit einer 50 mm-Quarzglasküvette bestimmt. Die Trübung wird dabei vom Photometer in Form von FAU (Formazine Attenuation Units) in 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 unter Verwendung einer 50 mm-Quarzglasküvette bei einer Wellenlänge  $\lambda$  von 620 nm. Die Meßwerte werden vom Photometer in  $\text{m}^{-1}$  ausgegeben, der Meßbereich des Gerätes reicht von 0,5 bis 50  $\text{m}^{-1}$ .

## 6.6 Untersuchung der Leitparameter

Da das Umweltbundesamt (UBA) über langjährige einschlägige Erfahrung bei der Analyse von Arzneimittel(rückständen) in diversen Umweltmedien (Kläranlagenzu- und -abläufe, Klärschlamm, Böden etc.) verfügt, wurden die Detail-Untersuchungen auf Arzneimittel und Komplexbildner in den dortigen Laboratorien durchgeführt. Nachfolgend werden die Arbeitsabläufe für die Analysen beschrieben.

### 6.6.1 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 adsorbierten Analyten wurden anschließend durch den Einsatz von Di-chlormethan, Ethylacetat und Methanol in eine flüssige Phase überführt. Der Extrakt wurde nun mittels eines geringen Stromes an Stickstoff behandelt, im Anschluß erfolgte ein Lösungsmitteltausch zu Acetonitril/Wasser. Der danach verbleibende Extrakt wurde nun mit einem internen Standard versetzt und mittels LC/MS analysiert. Die hierdurch erzielbaren Bestimmungs- und Nachweisgrenzen sind in Tabelle 3-1 zusammengefaßt. [Menapace et al., 2008a; 2008b; 2008c]

## 6.6.2 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 mit einer Lösung aus Natriumhydroxid gewaschen. Eine Trocknung wurde dann mittel Natriumsulfat erreicht. Abschließend erfolgte dann die eigentliche Analyse durch GC/MS. Bestimmungs- und Nachweisgrenzen sind unter Tabelle 3-1 aufgeführt. [Menapace et al., 2008a; 2008b; 2008c]

## 6.6.3 Erweiterte Analysen im Rahmen des Feldversuches

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

### 6.6.3.1 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. [Weiß, 2009]

### 6.6.3.2 Xenohormone

Dazu wurden zur Vermeidung von Kontaminationen („Verschleppungen“) alle verwendeten Glasgeräte mit Leitungswasser und Aceton gespült und über Nacht ausgeheizt. Sämtliche Lösungsmittel wurden frisch destilliert. Je 500 mL der Probe wurden danach auf einen pH-Wert von 3 eingestellt und mit einem isotoopenmarkierten Surrogatmix versetzt. Die Analyten werden mittels C18-Festphasensäulchen angereichert und mittels eines Gemisches aus tert-Methylbutylether und Methanol händisch eluiert. Die Eluate wurden nun mittels eines Stickstoffkonzentrators auf 1 mL eingeengt. 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. [Weiß, 2009]

## 6.7 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 in der Praxis relativ bald Grenzen gesetzt (Probenvolumina, fehlenden Standards, Vielzahl an möglicher Reaktionen, Zeit- und Kostenaufwand).

Um nun eine Aussage über die Bildung von möglichen Metaboliten treffen zu können, die ein ökotoxisches Potential besitzen, wurde daher auf die Bestimmung von ökotoxikologischen 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 möglicherweise toxischer als die zu behandelnden Ausgangssubstanzen sind.

- **Leuchtbakterientest**

Der Leuchtbakterientest ist ein standardisierter Test (vgl. [DIN EN ISO 11348-1]) 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 des Analysengeräts vor allem die rasche Verfügbarkeit der Analyseergebnisse (die Kontaktzeit von Probe und Bakterien beträgt rund 30 Minuten). Zur Analyse wurde ein Lumistox-Analysen-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 die Hemmung des Algenwachstums ermittelt [DIN 38412-48].

## 7 Darstellung der Versuchsergebnisse

Auf den folgenden Seiten wird eine Übersicht der Ergebnisse von Auswertungen zu relevanten Versuchsreihen und Analysen gegeben. Die Diagramme und Tabellen sind dabei dem jeweiligen Behandlungsaggregat (LVA, TA) zugeordnet, eine weitere Unterteilung erfolgt nach der angewendeten Behandlungsstufe. Weitere Auswertungs-Ergebnisse sind im Anhang 3.4 und 3.5 zusammenfassend dargestellt.

### 7.1 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. Bei Kenntnis der Volumenströme ist eine Berechnung der Frachten und somit letztlich einen Vergleich der Medien untereinander möglich. In Tabelle 7-1 sind die bei der Analyse der unbehandelten Vorlagen erhaltenen Konzentrationsbereiche der untersuchten Leitsubstanzen in einer Übersicht zusammengefaßt.

Tabelle 7-1: Übersicht der Konzentrationsbereich der untersuchten Leitsubstanzen

Parameter	Carbamazepin	Diazepam	Sulfamethoxazol	Trimethoprim	Erythromycin	Josamycin	Roxithromycin	Coffein
	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]
<b>Kläranlagenablauf</b>								
Mittel	607	11	145	438	251	240	152	178
Min	370	2	37	130	86	23	24	29
Max	1.000	25	550	870	470	770	410	490
<b>Krankenhausabwasser</b>								
Mittel	31	27	56	3.268	130	34	28	373.000
Min	4	2	33	140	20	34	25	78.000
Max	75	85	99	12.000	240	34	30	670.000

Wie Tabelle 7-1 zeigt, konnten für die untersuchten Krankenhausabwasser nur die Arzneimittelwirkstoffe Diazepam (Antidepressivum), Trimethoprim (Antibiotikum gegen Harnwegsinfekte) sowie Coffein in einer höheren Konzentration nachgewiesen werden, bei allen anderen Substanzen wurden in den Proben des kommunalen Kläranlagenablaufes höhere Konzentrationen vorgefunden. Die extrem hohen Konzentrationen von Coffein dürften hierbei möglicherweise auf die Entsorgung von kaltem Frühstücks-Kaffee 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 kommunalen Kläranlagenablaufes des RHV Leoben 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 [CLUG, 2004-

2007] gebildet, hierbei kommt man auf einen Wert von rund 9,5 m<sup>3</sup>/h. Die berechneten Frachten sind in Tabelle 7-2 dargestellt.

Tabelle 7-2: 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 Tabelle 7-2 zeigt, wurden nur bei Coffein höhere Frachten über das Krankenhausabwasser emittiert. Da die Coffeinkonzentration im Krankenhausabwasser zu den Probenahmezeitpunkten eine Spitzenbelastung darstellen dürfte, ist allerdings von einer deutlich niedrigeren Coffeinfracht im Krankenhausabwasser auszugehen. Zudem zeigen Vergleiche der Coffeinbelastung von Zu- und Ablauf der kommunalen Kläranlage des RHV Leoben im Mittel Eliminationsraten von > 99% für den Parameter Coffein (vgl. Tabelle 7-3) mit der konventionellen Anlagenkonfiguration am Standort.

Tabelle 7-3: Coffeinkonzentrationen im Zu- und Ablauf des RHV Leoben

Datum	Probe	Coffein [µg/L]	Elimination [%]
03.03.2009	Zulaufprobe RHV	150	99,69
	ZMP Ablauf RHV, Vorlage, 260L/h	0,46	
05.03.2009	Zulaufprobe RHV	120	99,88
	ZMP Ablauf RHV, Vorlage, 260L/h	0,15	
06.03.2009	Zulaufprobe RHV	79	99,38
	ZMP Ablauf RHV, Vorlage, 260L/h	0,49	
Mittelwert	Zulauf	116	99,68
	Ablauf	0,37	

ZMP...Zweitagesmischprobe

Für diese oben dargestellten Parameter (vgl. Tabelle 7-2) erfolgte zudem eine Untersuchung, ob signifikant saisonale Schwankungen bei den Konzentrationen verzeichnet werden konnten. Zeitliche Änderungen wurden für Arzneimittelsubstanzen vermutet, die zur Behandlung von Krankheiten eingesetzt werden, welche jahreszeitlich bedingt bevorzugt auftreten (z.B.: Erkältungen, grippale Infekte, Harnwegsinfekte). In Abbildung 7-1 ist der jahreszeitliche

Konzentrationsverlauf von Carbamazepin und Trimethoprim im Kläranlagenablauf dargestellt. Dabei ist die Zeit (x-Achse) nicht linear aufgetragen, sondern spiegelt die gezogene Probenanzahl in der jeweiligen Jahreszeit wieder. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden den betrachteten Kalenderwochen (KW) die jeweilige Jahreszeit farblich zugeordnet. Während für Carbamazepin kein Trend erkennbar ist, wird für Trimethoprim ein Anstieg in den Wintermonaten verzeichnet.

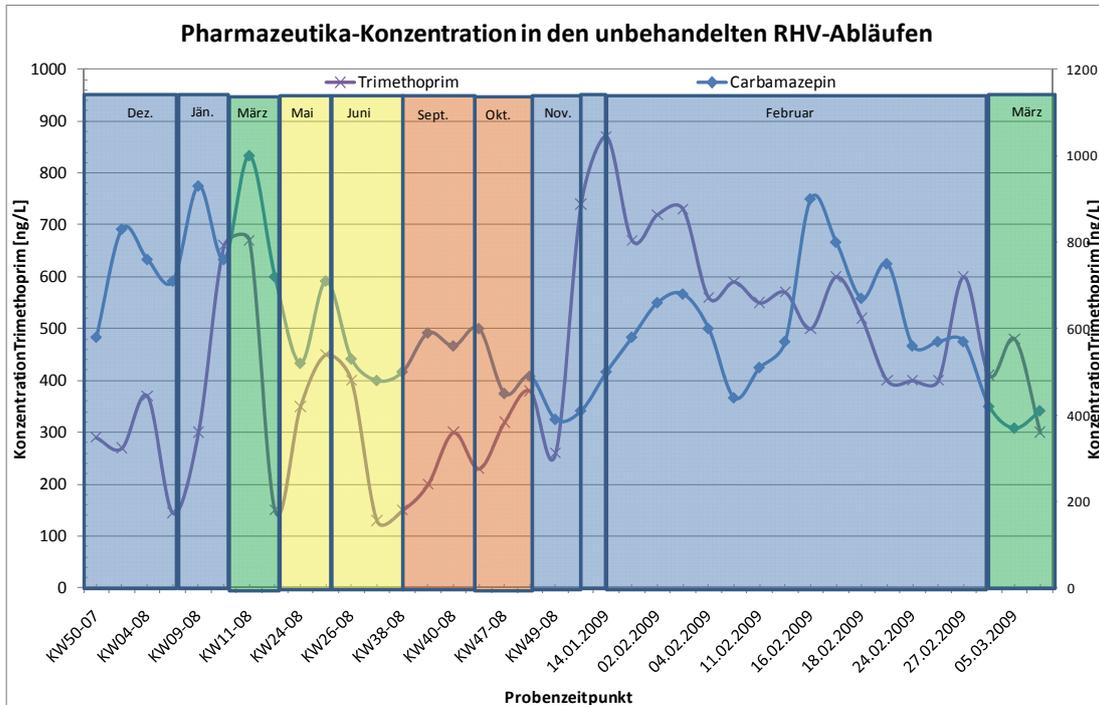


Abbildung 7-1: Konzentrationen für Trimethoprim (linke Skala) und Carbamazepin (rechte Skala) in den beprobten Kläranlagenabläufen

Noch deutlicher zeigt sich die saisonale Schwankung der Konzentrationen bei den Antibiotika Josamycin und Erythromycin. Die Verläufe sind in Abbildung 7-2 zusammengefasst.

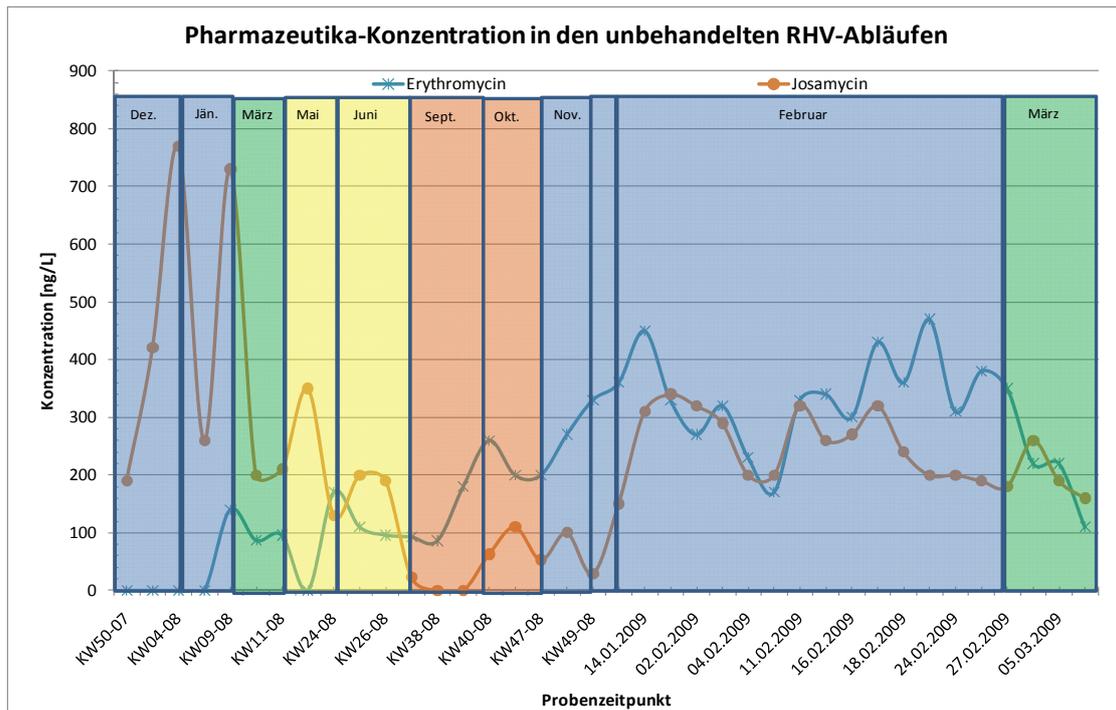


Abbildung 7-2: Konzentrationen für Erythromycin und Josamycin in den beprobten Kläranlagenabläufen

Als Vergleich sei hier noch der Verlauf für Coffein angeführt (vgl. Abbildung 7-3).

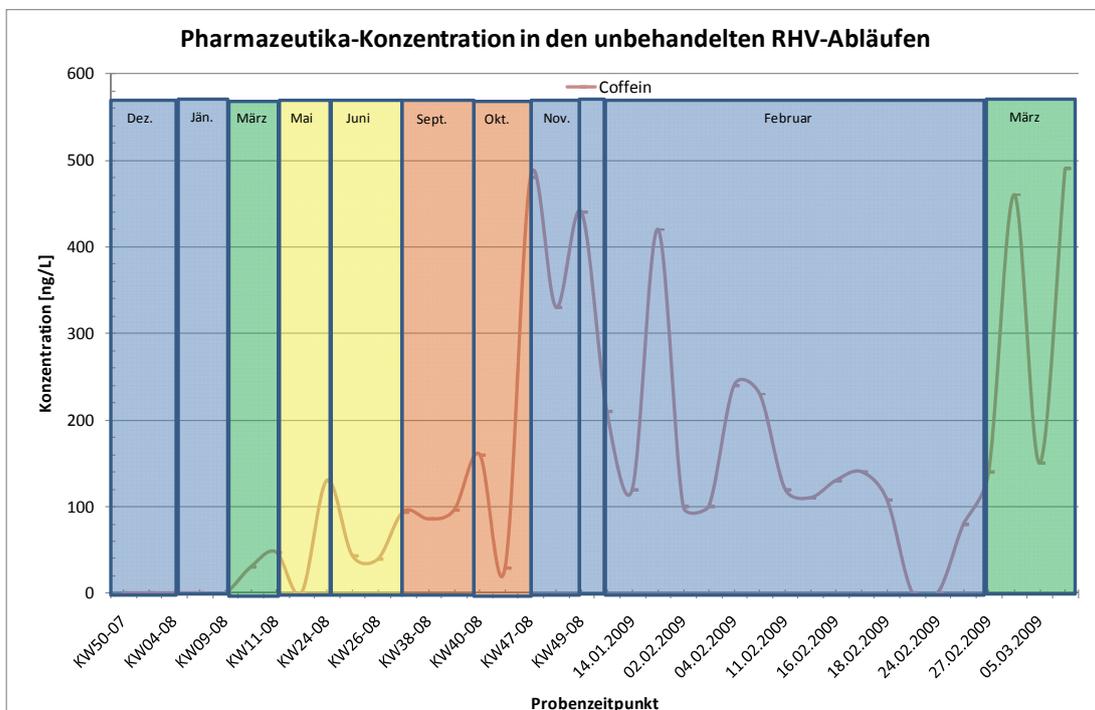


Abbildung 7-3: Konzentrationen für Coffein in den beprobten Kläranlagenabläufen

Wie der Verlauf an Coffein zeigt, konnte hierbei keine eindeutige jahreszeitliche Abhängigkeit vom Aufkommen in den Proben des Kläranlagenablaufes abgeleitet werden. Eine Übersicht der anderen Leitsubstanzen ist dem Anhang 3.3 beigelegt.

Für die erfolgten 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 eindeutige Wiedergabe der jahreszeitlichen Schwankungen nur begrenzt möglich ist.

Auch für die Spülabwässer des Industriebetriebes erfolgte ein Vergleich der Konzentrationen an Komplexbildnern (siehe Anhang 3.3). Hierbei zeigte sich, daß die Konzentrationen im Kläranlagenablauf des RHV Leoben 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.

## 7.2 Laborversuchsanlage

In der ersten und zweiten Projektphase wurden mit Kläranlagenablauf- und industriellen Branchenabwässern Behandlungsversuche durchgeführt. Während bei den ersten Versuchen vorwiegend der reine Nachweis der Behandelbarkeit mit den eingesetzten Verfahren und die Ermittlung von möglichen Betriebsparametern im Vordergrund standen, erfolgten in der zweiten Projektphase weiterführende Versuchsreihen zur Optimierung der Betriebsparameter unter Einbeziehung von vor- und nachgeschalteten Aggregaten.

### 7.2.1 Anodische Oxidation

In ersten Versuchsreihen wurde die Funktionstüchtigkeit der Anodischen Oxidation zur Behandlung von EDTA-Lösungen nachgewiesen. Dabei wurde neben reinem, destilliertem Wasser mit EDTA auch synthetisches Abwasser mit EDTA versetzt und behandelt. In Abbildung 7-4 sind die Abbaukurven für eine Behandlung mit und ohne nachgeschaltetem Katalysator eingetragen.

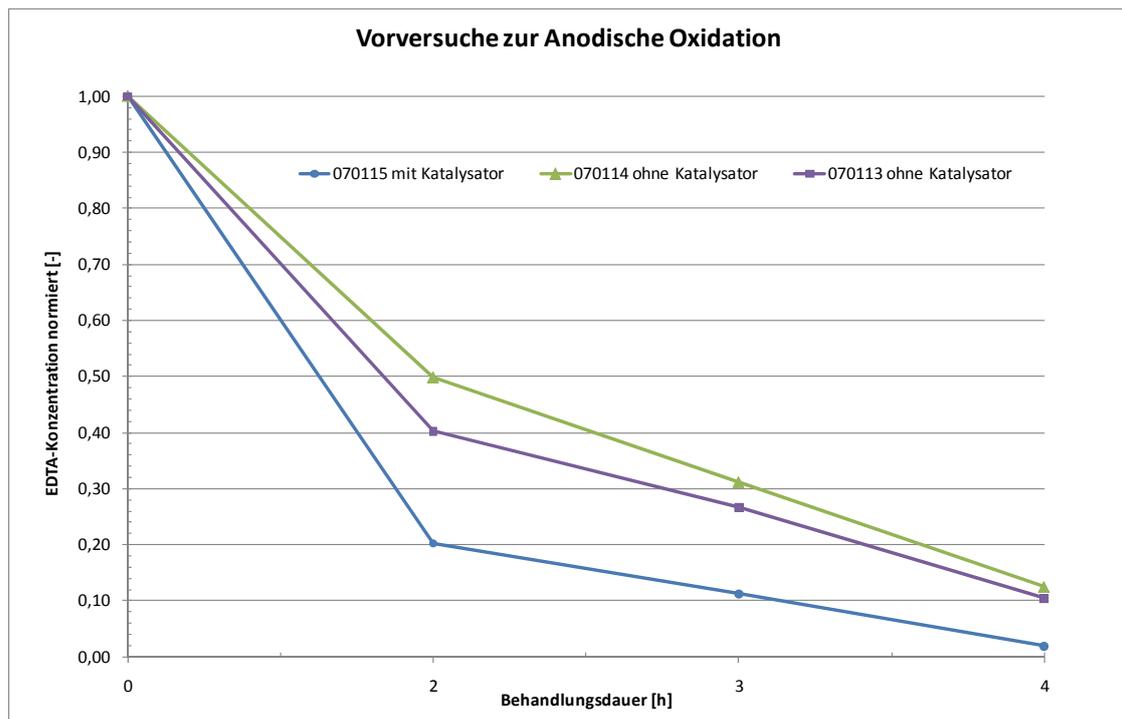


Abbildung 7-4: Vorversuche zur Anodischen Oxidation mit synthetischem Abwasser und EDTA

Für die Vorversuche wurde eine Membranpumpe herangezogen, diese kam dann auch in den eigentlichen Abbauversuchen zum Einsatz. Für diese Versuche wurde eine konstante Stromdichte von  $34 \text{ mA/cm}^2$  an die Kontaktierungselektroden des Reaktors angelegt. Als Behandlungs-Vorlage diente ein Liter an synthetischem Abwasser, das mit EDTA (60 bis 70 mg/L) dotiert war. Die Versuche wurden im Batch-Betrieb durchgeführt. Aus den dargestellten Ergebnissen wird sichtbar, daß durch den Einsatz eines nachgeschalteten Katalysators der Behandlungseffekt deutlich verbessert werden kann.

In den weiterführenden Versuchen wurden die Auswirkungen einer erhöhten Stromdichte und eines variierten Durchflusses untersucht. Hierzu dienten zum einen Proben mit Branchenabwässern – wobei für die schnelle Auswertung der Versuche der CSB-Abbau herangezogen wurde.

Nachfolgend sind die Versuchsergebnisse für die Variation der beiden Betriebsparametern (Durchfluß und Stromdichte) beispielhaft angeführt. In Abbildung 7-5 sind die erzielten Eliminationsraten bei einem mit den Leitsubstanzen dotierten Kläranlagenablauf für zwei unterschiedliche Durchflußraten (10 und 26 L/h) dargestellt.

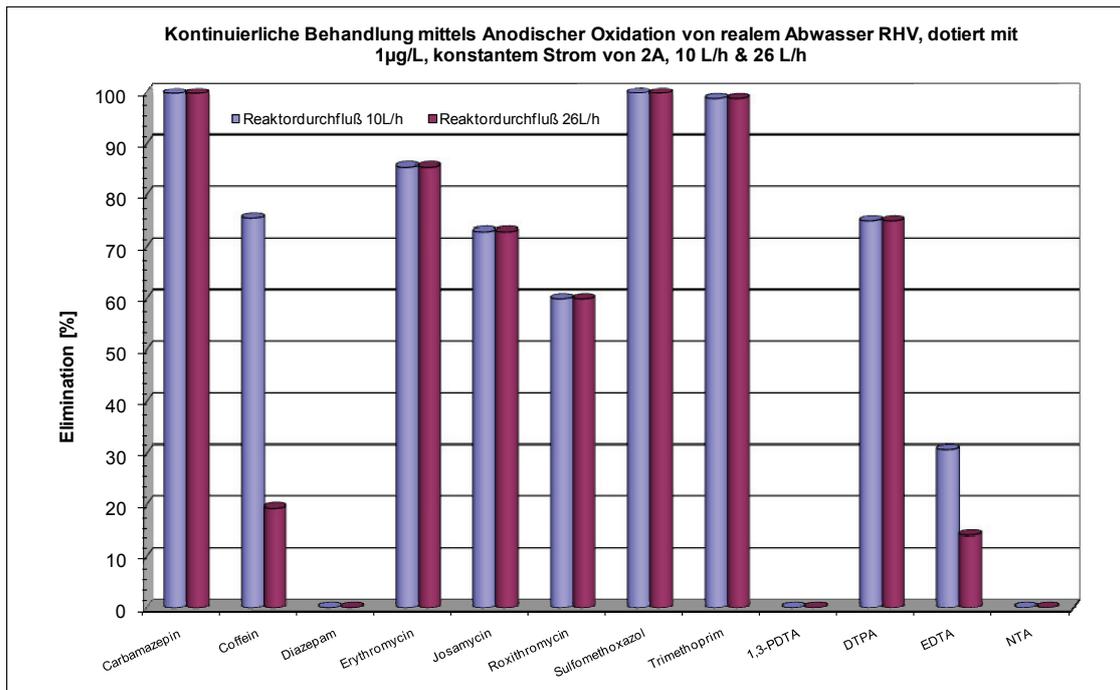


Abbildung 7-5: Eliminationsraten der untersuchten Leitsubstanzen für unterschiedliche Durchflußraten bei einer konstanten Stromdichte  $j$  von  $45,5 \text{ mA/cm}^2$

Für die oben dargestellten Versuchsergebnisse wurde ein realer Kläranlagenablauf mit einer Medikamentenvorlage dotiert. Hierdurch sollten Vorlagenkonzentrationen im Bereich von  $1 \text{ µg/L}$  für die Behandlung vorgegeben werden. Der Versuch wurde mit einer Schlauchpumpe durchgeführt, wobei eine konstante Stromdichte von  $45,5 \text{ mA/cm}^2$  an die Elektroden angelegt wurde. Der Durchflußreaktor wurde kontinuierlich betrieben, die erzielten Behandlungsraten ergeben sich also aufgrund jeweils einer Behandlung im Reaktor. Bei den einzelnen Substanzen ergeben sich hierbei teils deutliche Unterschiede. So weisen die untersuchten Arzneimittelsubstanzen höhere Eliminationsraten (im Schnitt 80 % auf), als die Komplexbildner. Eine Ausnahme bei diesen Versuchen bildete nur das DTPA (Diethylentriaminpentaessigsäure). Weiters zeigte sich der starke Einfluß der Durchflußrate (Kontaktzeit) auf die Behandlung von Coffein.

Durch Versuchsreihen mit einer variierenden Stromdichte wurde bei einem konstanten Durchfluß von  $2 \text{ L/h}$  der Einfluß von  $j$  auf die erzielbaren Eliminationsraten untersucht (vgl. Abbildung 7-6). Hierbei wurde ein dotierter Kläranlagenablauf (Vorgabe von jeweils rund  $1 \text{ µg/L}$  einer Medikamentenstammlösung) herangezogen.

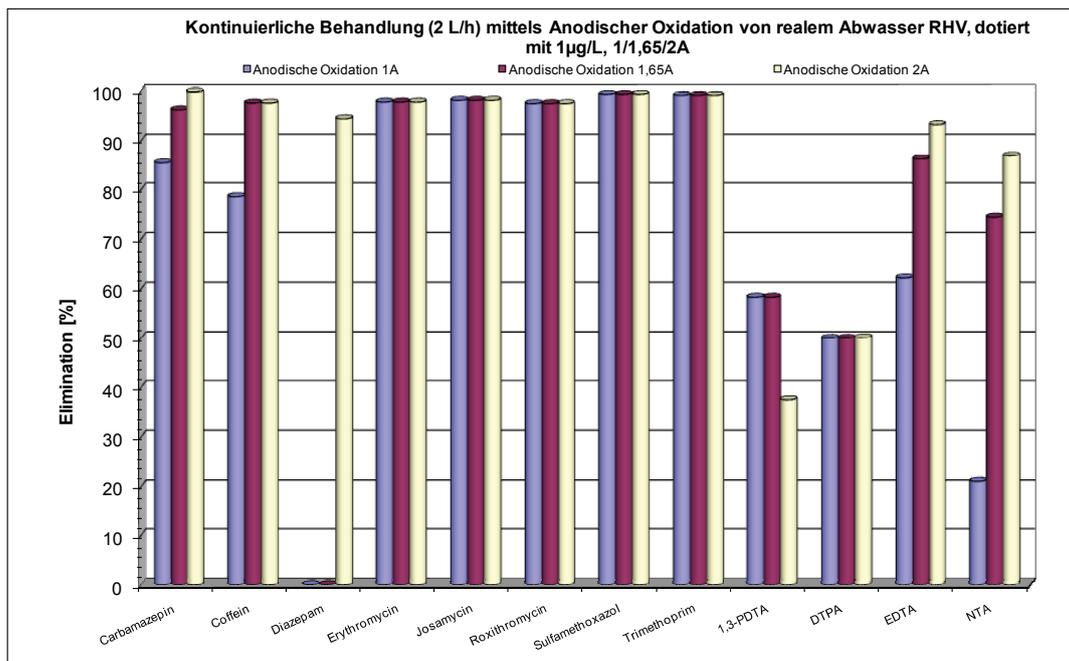


Abbildung 7-6: Eliminationsraten der untersuchten Leitsubstanzen bei unterschiedlichen Stromdichten  $j$  (22,7 / 37,5 / 45,5 mA/cm<sup>2</sup>) und einer konstanten Durchflußrate  $Q$  von 2 L/h

Bei einem Vergleich der erzielten Resultate zeigt sich, daß die Eliminationsraten durch eine Erhöhung der angelegten Stromdichte für zwei der untersuchten pharmazeutischen Leitsubstanzen (Carbamazepin, Coffein) gesteigert werden können. Dies konnte auch für die beiden Komplexbildner EDTA und NTA gezeigt werden. Bei der Gruppe der Antibiotika (Erythromycin, Josamycin, Roxithromycin, Sulfamethoxazol und Trimethoprim) konnte nahezu fast keine Auswirkung der Stromdichte auf die Eliminationsrate festgestellt 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 industrieller Branchenabwässer untersucht. Hierzu wurden zunächst Versuchsreihen durchgeführt, in denen die Abnahme des CSB-Gehaltes als Indiz für den Behandlungserfolg dienen sollte (vgl. Abbildung 7-7). In weiterführenden Versuchen der zweiten Projektphase erfolgten dann auch mit den Branchenabwässern Versuchsreihen, in denen die Eliminationsraten von Arzneimittelrückständen und Komplexbildner im Detail erfaßt wurde.

In Abbildung 7-7 sind die Behandlungskurven (CSB-Abbau) 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).

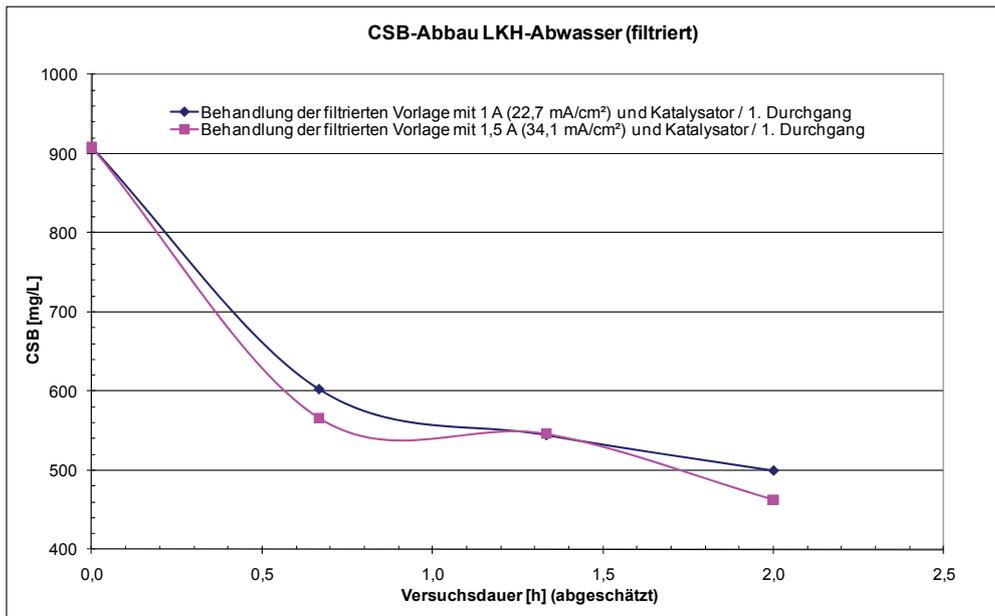


Abbildung 7-7: Behandlungsversuche im Batchbetrieb mit Krankenhausabwasser, filtriert

In der zweiten Projektphase erfolgten Versuche im kontinuierlichen und diskontinuierlichen Betrieb. Beispielhaft sind hierzu auf den folgenden Seiten (vgl. Abbildung 7-8 bis Abbildung 7-10) charakteristische Behandlungskurven dargestellt. Weitere Diagramme sind im Anhang 3.5 enthalten. Abbildung 7-8 zeigt exemplarisch das Ergebnis einer Behandlung mit unterschiedlichen Stromdichten, der Verlauf wurde auf die Ausgangskonzentration von 2,4 µg/L bezogen (normierte Darstellung). Die Versuche wurden bei einer Durchflußrate von 26 L/h durchgeführt, wofür der Laborreaktor mit einer Schlauchpumpe betrieben wurde. Hierbei zeigt sich deutlich, daß mit zunehmender Stromdichte eine höhere Eliminationsrate erzielt werden kann. Die erreichbaren Eliminationsraten mit fortschreitender Behandlungsdauer allerdings auch abflachen.

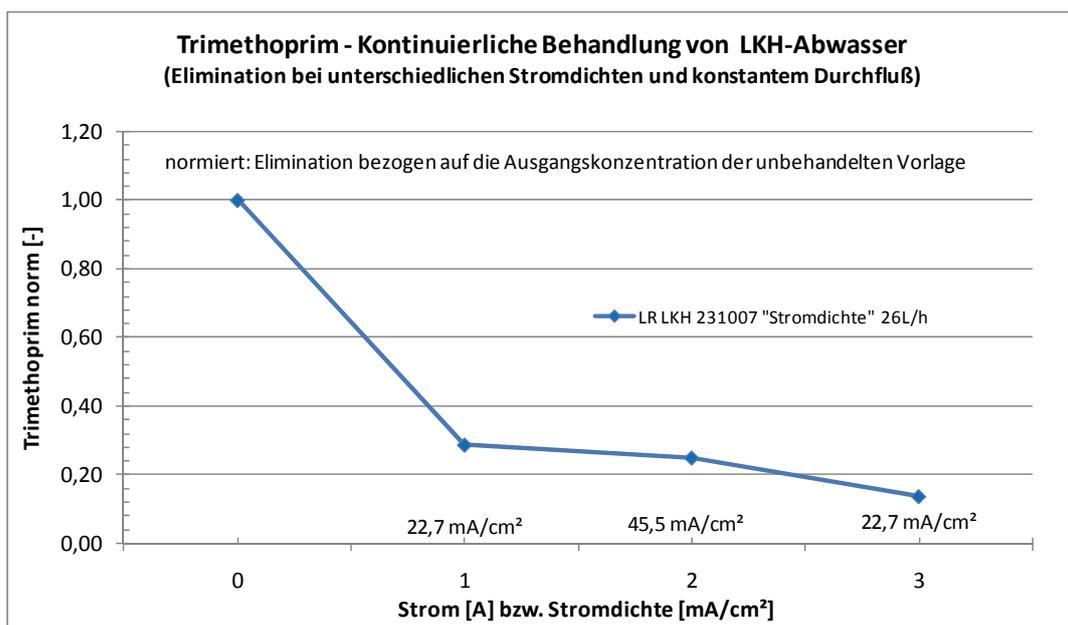


Abbildung 7-8: Kontinuierliche Behandlung (Krankenhaus), unterschiedlichen Stromdichten

Die Abhängigkeit der erzielbaren Eliminationsrate vom Durchfluß ist für Krankenhausabwasser am Beispiel des Parameters Carbamazepin dargestellt (vgl. Abbildung 7-9). Die Versuche wurden dabei bei einer konstanten Stromdichte von  $68,2 \text{ mA/cm}^2$  (3 A bei einer aktiven Querschnittsfläche von  $44 \text{ cm}^2$ ) aufgenommen.

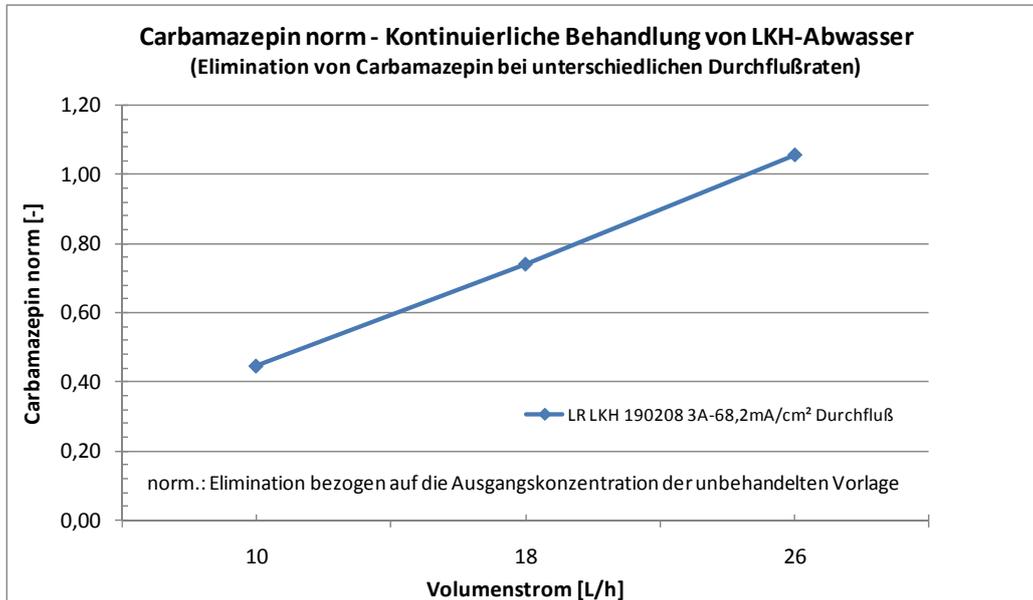


Abbildung 7-9: Kontinuierliche Behandlung von Krankenhausabwasser bei unterschiedlichen Durchflußraten und konstanter Stromdichte von  $j = 68,2 \text{ mA/cm}^2$

Hierbei zeigt sich, daß mit einer Erhöhung der Durchflußrate der Behandlungseffekt vermindert wird.

In Abbildung 7-10 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 ( $283 \text{ µg/L}$ ) bezogen. Als Vorlage dienten für den Versuch 38 L an Probe, die mehrmals im Kreislauf durch den Laborreaktor gefördert wurden. Die Durchflußrate von rund  $18 \text{ L/h}$  wurde während des gesamten Versuches konstant gehalten, wofür eine Schlauchpumpe zum Einsatz kam. Die angelegte Stromdichte von  $68,2 \text{ mA/cm}^2$  wurde ebenfalls über die gesamte Behandlungsdauer konstant gehalten. Um den Behandlungsfortschritt im Laborreaktor dokumentieren zu können, erfolgte mit fortschreitender Behandlungsdauer eine Probenahme.

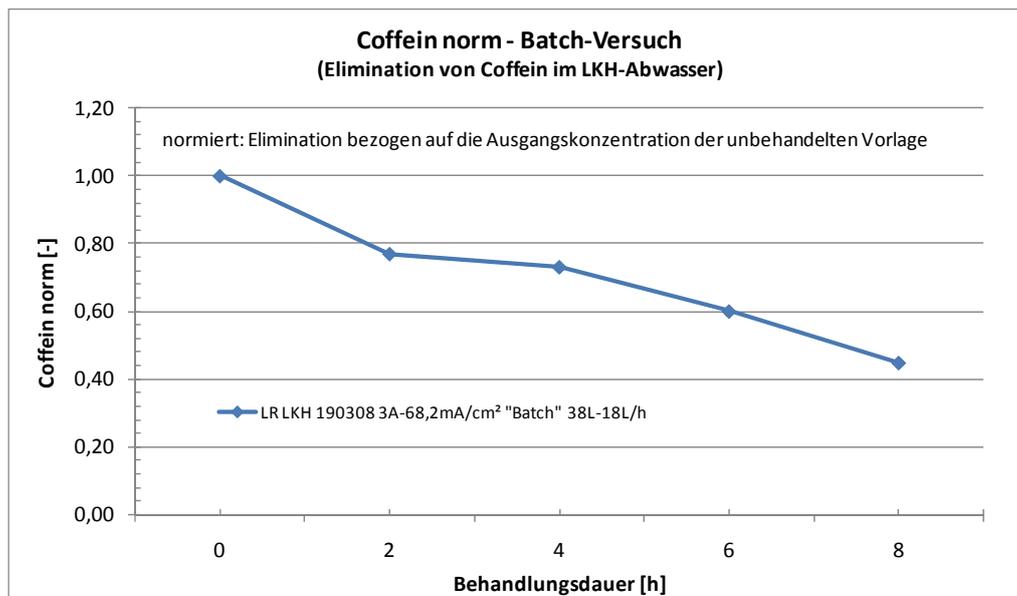


Abbildung 7-10: Behandlungsversuche mit Krankenhausabwasser im Batchbetrieb mit unterschiedlicher Behandlungsdauer

Wie sich in Abbildung 7-10 zeigt, kann durch einen Batchbetrieb der Behandlungserfolg bei sehr hohen Vorlage-Konzentrationen (hier etwa 283  $\mu\text{g/L}$ ) 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 etwa eine Dauer von zwei Stunden pro Umwälzung. Im Diagramm entsprechen dann die Meßpunkte einer Umwälzung von 0, 1, 2, 3 und 4 des vorgelegten Abwasservolumens im Durchflußreaktor der LVA.

## 7.2.2 Ozonierung

Die Versuche mit der Ozonierungsstufe gliederten sich in mehrere Teilbereiche. Auch hier erfolgte zunächst der Nachweis der prinzipiellen Eignung der angewendeten Technologie über Abbaubersuche mit EDTA. Weiters wurden unterschiedliche Methoden zur Ozonerzeugung (elektrolytische Erzeugung, stille elektrische Entladung) herangezogen und 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 gasförmigen Oxidationsmittels ins Abwasser zu verbessern. Für die Detailergebnisse der Behandlungsversuche, in der ersten Projektphase mittels Ozonierung (elektrolytische Ozonerzeugung), sei an dieser Stelle auf den Zwischenbericht [Menapace et al., 2007] verwiesen.

In Abbildung 7-11 sind die gemittelten Konzentrationsverläufe für Ozon bei variierenden Roh-Gasförderströmen während der Ozonerzeugung mittels Corona-Entladung dargestellt. Die Messungen der Konzentrationen – die Anzeige erfolgte in Gew-% (Gewichtsprozent) – wurden dabei über ein UV-Photometer („MLU454“) nach einer Nullpunktskalierung und einem Spülbetrieb von zehn Minuten durchgeführt. Für die Messungen im „Kaltstart“ wurde der Ge-

nerator ohne vorhergehenden Betrieb (mindestens sechs Stunden Ruhezustand) eingeschaltet und die Messungen in den angegebenen Zeitintervallen durchgeführt. Nach jedem Versuch erfolgte wiederum eine zehnmünütige Spülung des Meßgerätes mit O<sub>2</sub> bei entsprechender Stufe des nachfolgenden Versuches. Dem Meßgerät wurde im Ablauf immer ein Ozonersetzer (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).

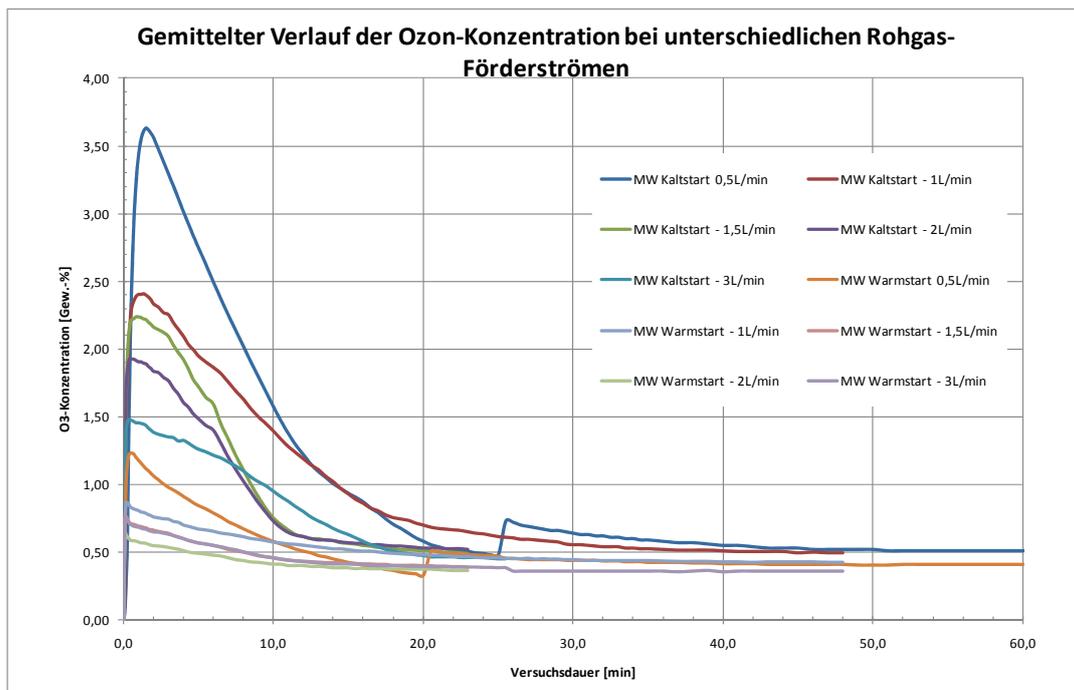


Abbildung 7-11: Erzielbare Ozonkonzentration bei unterschiedlichen Einstellungen des Fördergasstromes an Sauerstoff

Wie Abbildung 7-11 zeigt, können zwei Abhängigkeiten erkannt werden. Zum einen wurden bei der Erhöhung der Förderströme des Rohgases geringere Konzentrationen erzielt als bei niedrigeren O<sub>2</sub>-Förderraten in den OG. Zum anderen gibt es deutliche Unterschiede zwischen dem Betrieb mit einem gekühlten Gerät (Kaltstart) und einem Gerät mit erreichter Betriebstemperatur, so wurde 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-Förderstrom-Einstellungen (vgl. Abbildung 7-12) auf den Abbau von EDTA-dotiertem synthetischen Ab-

wasser (60 bis 70 mg/L) untersucht. Hierzu wurde eine Vorlage von 12 L im Batch-Betrieb mit dem im Generator produzierten  $O_3$  in Kontakt gebracht. Für die Kontaktierung des Oxidationsmittels mit dem Fluid wurde eine Wasserstrahlpumpe (Eintrag des  $O_3$  durch den Venturi-Injektor) genutzt. Die Abbaukurven in Abhängigkeit vom Förderstrom des Rohgases ( $O_2$ ) in den OG sind in der Abbildung 7-12 dargestellt. Die Versuche wurden bei 300 rpm mit einer Schlauchpumpe durchgeführt, dies entsprach einem Wasserdurchsatz von rund 64 L/h.

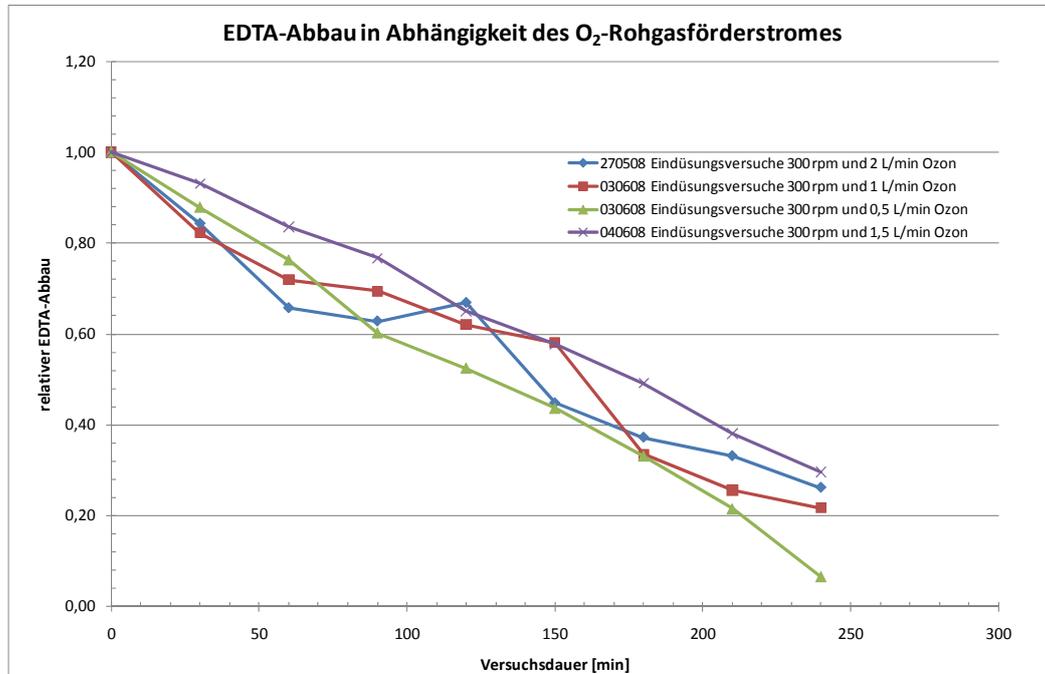


Abbildung 7-12: Relativer EDTA-Abbau bei unterschiedlichen Einstellungen des Sauerstoff-Fördergasstromes

In Abbildung 7-12 zeigt sich deutlich, daß eine verminderte Durchflußrate der Rohgaseinstellungen zu verbesserten Resultaten führt. Die Abbaukurven verlaufen deutlich steiler mit abnehmendem Volumenstrom des  $O_2$ -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 (d.h. Erhöhung der Pumpendrehzahl) auf den Unterdruck beim Gaseinlaß des Venturi-Injektors untersucht. Hierbei kommt es zu einem Anstieg des Unterdruckes (bzw. Abnahme des Druckes) bei höheren Volumenströmen, wodurch eine zusätzliche Ansaugwirkung des Gases erzielt wird (vgl. Abbildung 7-13).

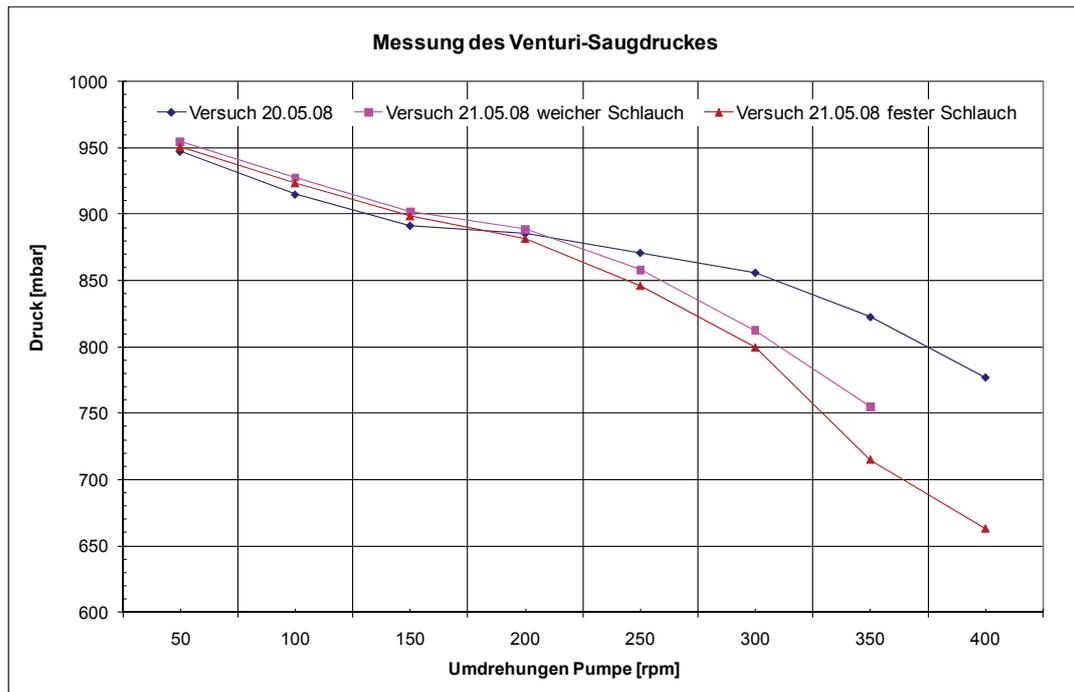


Abbildung 7-13: Unterdruck am Ozoninlaß des Venturi-Injektors in Abhängigkeit von der Durchflußrate der Laborpumpe zur Förderung des Fluids

Aufbauend auf dieser Durchflußabhängigkeit des Ansaugdruckes im Venturi-Injektor (vgl. Abbildung 7-13) erfolgten im Labor auch Versuchsreihen, in denen die Abhängigkeit des Behandlungserfolges von der Durchflußrate des Fluids durch den Venturi-Injektor (im Laborbereich die Wasserstrahlpumpe) untersucht wurde. Die Versuche wurden mit einem konstanten Rohgasförderstrom von 0,5 L O<sub>2</sub>/min durchgeführt. Als Versuchsmedium wurde zunächst EDTA-dotiertes synthetisches Abwasser herangezogen (12 L mit rund 70 mg/L EDTA versetzt). Bei zwei der in Abbildung 7-14 dargestellten Abbaukurven wurde für die Behandlung dem Injektor noch ein provisorischer Verteilerboden nachgeschaltet. Dieser bestand aus einem Kunststoffbehälter, der mit PTFE-Kugeln aus der ersten Projektphase befüllt wurde. Seitlich erfolgte die Zufuhr des Ablaufes (Gemisch aus Fluid und O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>) 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.

Wie Abbildung 7-14 zeigt, konnte bei Versuchsreihen ohne nachgeschaltetem Verteilerboden bei Fluid-Durchflußraten von rund 90 L/h (entspricht einer Drehzahl bei der genutzten Schlauchpumpe von 400 rpm) durch die Behandlung eine EDTA-Konzentration von unter 10 % des Ausgangswertes erreicht werden. Bei einer Durchflußrate von etwa 22 L/h (entspricht 100 rpm) wurde zum Vergleich nur etwa 50 % der Ausgangskonzentration an EDTA erreicht.

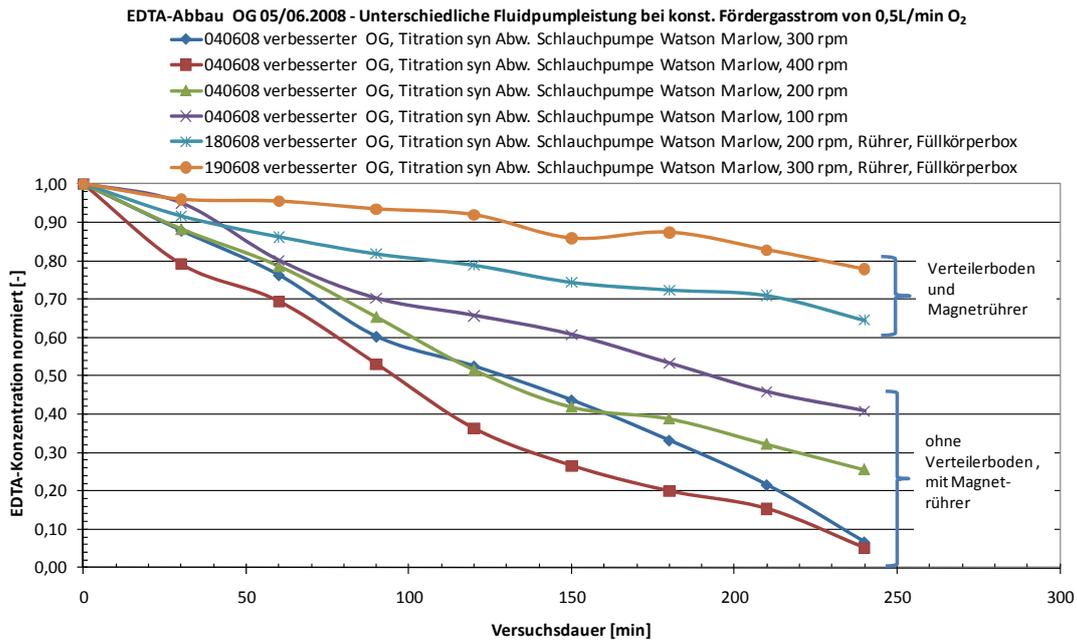


Abbildung 7-14: Abbaukurven für EDTA bei unterschiedlichen Durchflußraten des behandelten Fluids

Die besseren Resultate bei höheren Volumenströmen (bzw. höheren Pumpendrehzahlen in rpm) sind einerseits auf die verbesserte Durchmischung des Oxidationsmittels im Medium und andererseits natürlich auch auf die höheren Umwälzungen (vgl. Gl. 7.1) bei einer konstanten Vorgabe von 12 L zu behandelnder Probe zurückzuführen.

$$n = \frac{V \cdot t}{Q} \quad (7.1)$$

n..... Anzahl der Umwälzungen

V ..... Vorlagevolumen

t..... Behandlungsdauer

Q..... Durchflußrate

Ein Vergleich der Abbaukurven in Abbildung 7-14 zeigt weiters, daß der Einsatz des Verteilerbodens einen nachteiligen Effekt auf den EDTA-Abbau hatte und weit hinter den erzielbaren Abbauraten der vergleichbaren Versuche (200 rpm, 300 rpm) ohne Verteilerboden zurückblieb. 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 bei einer Durchflußrate Q von rund 90 L/h (400 rpm) gemessen (vgl. Abbildung 7-15).

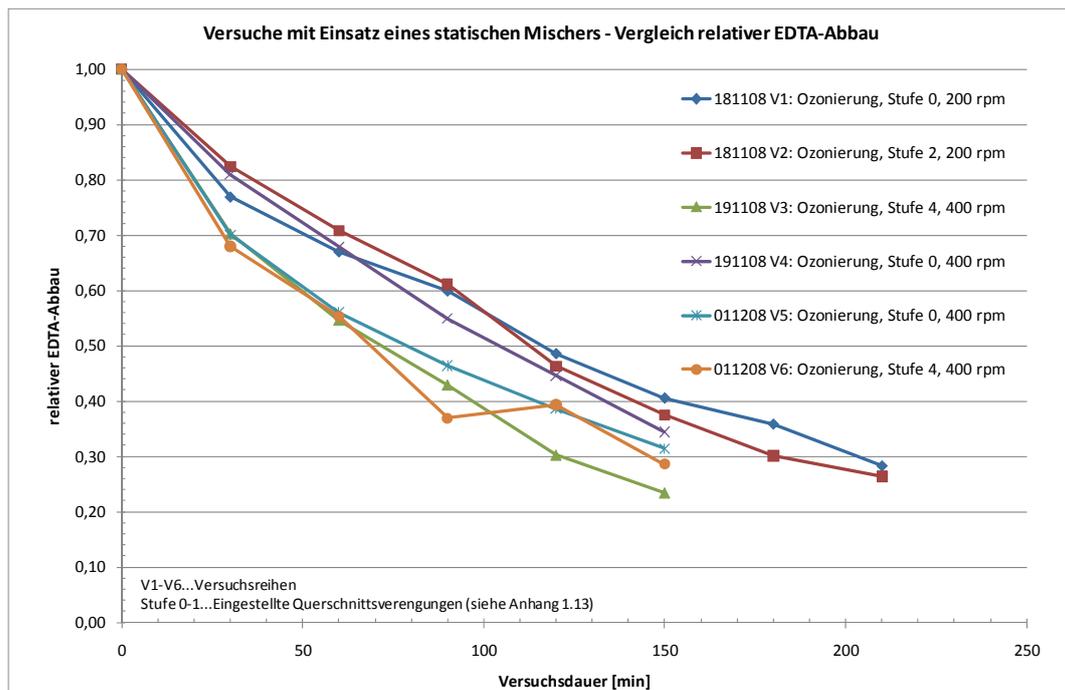


Abbildung 7-15: Abbaukurven für EDTA bei unterschiedlichen Fluid-Durchflußraten und unter Einsatz eines statischen Mixers

Für eine Behandlung durch Ozonierung wurden mit dem experimentellen Ozongenerator (Coronaentladung) ebenfalls Versuche durchgeführt. Wie schon bei der Anodischen Oxidation wurden auch hier wiederum Durchflußvariationen bei kontinuierlichem und diskontinuierlichem Betrieb untersucht.

In Abbildung 7-16 und Abbildung 7-17 sind die Behandlungsergebnisse für das Antibiotikum Sulfamethoxazol bei der Behandlung mittels  $O_3$  dargestellt. Für die Behandlung wurden dabei neben Abwasser aus einem realen Kläranlagenablauf auch dotierte Lösungen (Kläranlagenablauf, synthetisches Abwasser) herangezogen. Die erste der folgenden zwei Abbildungen zeigt die erzielbaren Resultate bei Variierung der Durchflußrate (0 bis 90 L/h) in einem kontinuierlichen Betrieb. Die Ergebnisse wurden wiederum auf die Ausgangskonzentration der unbehandelten Vorlage an Sulfamethoxazol von 220 ng/L bezogen.

Für die Behandlung durch Ozonierung wurde dabei jene Einstellung des Rohgasförderstromes (d.h. 0,5 L  $O_2$ /min) herangezogen, die bei den vorangegangenen Versuchen mit EDTA die beste Wirkung erzielt hatte. Wie der Abbildung 7-16 zu entnehmen ist, kommt es bei einer sukzessiven Erhöhung der Pumpen-Drehzahl, bzw. der Fluid-Durchflußrate, 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 den stärkeren Ansaugdruck des Oxidationsmittels im Venturi-Injektor und durch die Ausbildung von Verwirbelungen. Hierdurch kann eine bessere Kontaktierung des Oxidationsmittels mit dem zu behandelnden Medium realisiert werden.

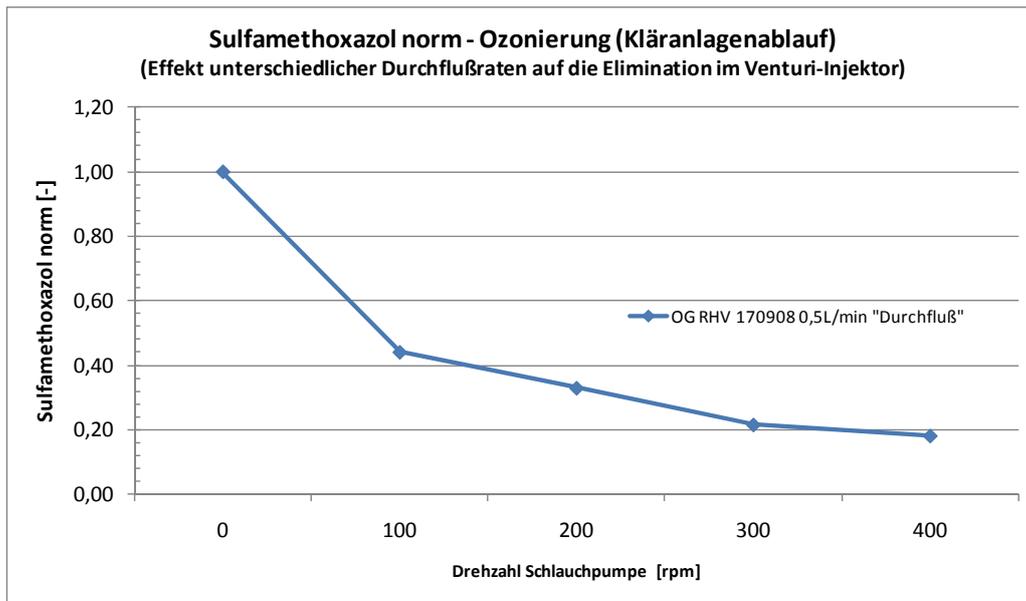


Abbildung 7-16: Abbaukurven für Sulfamethoxazol bei unterschiedlichen Durchflußraten

In Abbildung 7-17 sind die Eliminationskurven für Sulfamethoxazol bei einer Behandlung mittels  $O_3$  im Batch-Betrieb dargestellt. Um etwaige Matrixeffekte (steigender Ozonbedarf bei höherem Organikanteil vgl. [Zwiener & Frimmel, 2000]) zu überprüfen, wurde neben realem Kläranlagenablauf (RHV) auch synthetisches Abwasser für die Untersuchungen herangezogen. Beide Medien wurden mit den Arzneimittelsubstanzen dotiert (vgl. Tabelle 6-2). Für das Abwasser aus dem 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.

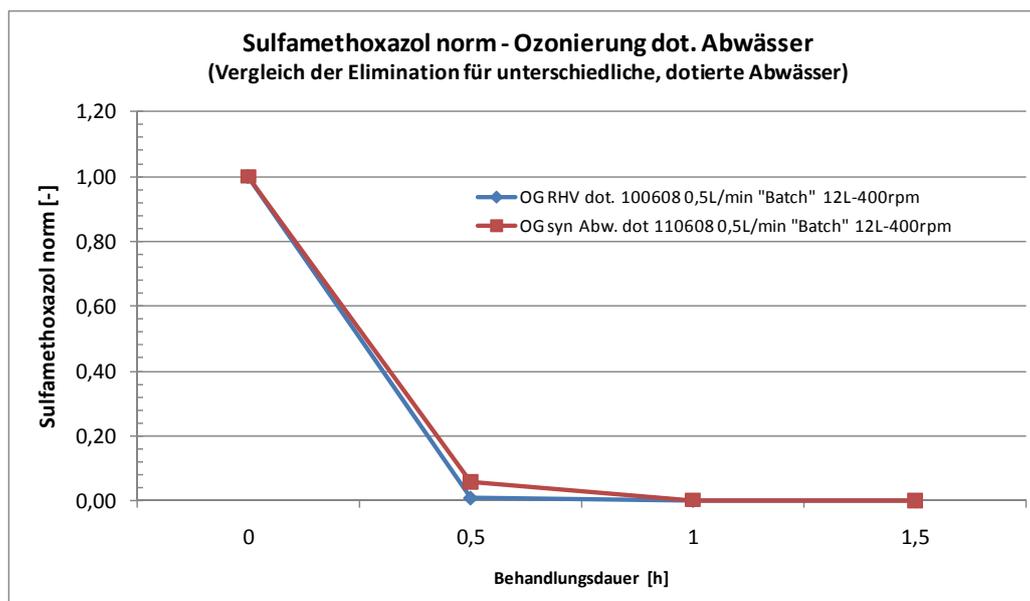


Abbildung 7-17: Abbaukurven für Sulfamethoxazol in realem und synthetischen Abwasser bei Batchbehandlung, je 12 L Vorlage, dotiert mit Stammlösung, Fluid-Durchflußrate 90 L/h

Wie schon in den Versuchen mit dem Komplexbildner EDTA zeigt sich auch hier deutlich die Auswirkung der Behandlungsdauer auf die Konzentrationsabnahme. Bei einer eingestellten Pumpendrehzahl von 400 rpm (90 L/h) und einem Vorlagevolumen von 12 L würde sich für eine vollständige Umwälzung des gesamten Vorlagevolumens durch den Venturi-Injektor eine Zeitspanne von rund acht Minuten ergeben. Rechnet man nun die theoretische Anzahl der Umwälzungen für die aufgetragenen Probenahmepunkte aus, so ergeben sich dabei sich 3,75 / 7,5 und 24 Umwälzungen.

Bei einem Vergleich der beiden Kurven in Abbildung 7-17 zeigt sich, daß nach eine Behandlungsdauer von 30 Minuten das synthetische Abwasser ein geringfügig schlechteres Behandlungsergebnis zeigt, da beide Kurven auf die jeweilige Ausgangskonzentration normiert, im weiteren Behandlungsverlauf nahezu deckungsgleich sind. Es konnte somit für Sulfamethoxazol keine Abhängigkeit des Behandlungserfolges von der Matrix festgestellt werden. Diese Aussage trifft auch auf die anderen Leitsubstanzen. Eine Ausnahme bildet hierbei allerdings der Wirkstoff Diazepam, hier wurde für das synthetische Abwasser eine schlechtere Eliminierbarkeit erzielt (vgl. Abbildung 7-18).

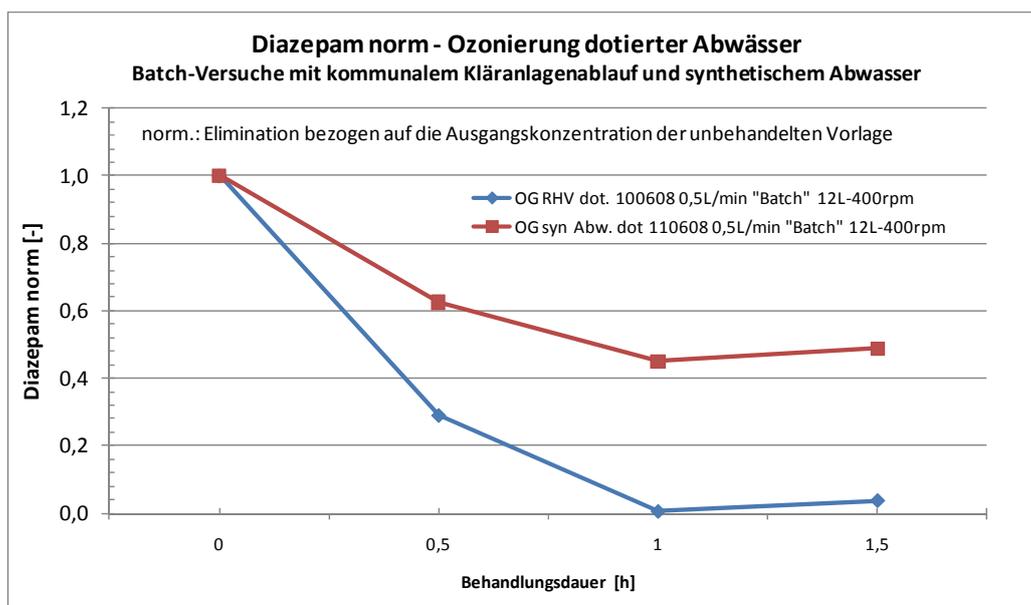


Abbildung 7-18: Abbaukurven für Diazepam in realem und synthetischen Abwasser bei Batchbehandlung und vergleichbaren Bedingungen wie in Abbildung 7-17

Dieses schlechtere Ergebnis bei realem Kläranlagenablauf kann ggf. durch die höhere Stabilität von Diazepam im Vergleich zu den anderen Substanzen erklärt werden. Da realer Kläranlagenablauf einen höheren Anteil an organischer Matrix als die synthetischen Abwässer aufweist, steht für die Behandlung mittels Ozonierung durch die Anwesenheit von sogenannten Radikalfänger (vgl. Zwiener & Frimmel, 2000] zu wenig Oxidationsmittel für die oxidative Behandlung des Diazepams zur Verfügung.

### 7.2.3 Kombinierte Versuche (Anodische Oxidation & Ozonierung)

Bedingt durch den Umstieg von der elektrolytischen Ozonerzeugung auf die erprobte stille elektrische Entladung werden auf den folgenden Seiten nur die späteren Versuchsergebnisse zusammenfassend dargestellt. Für die Erstversuche mit dem OG auf Elektrolyse-Basis sei hier auf den Zwischenbericht [Menapace et al., 2007] zum Projekt verwiesen, wo ausführlich auf dieses Projekt-Stadium eingegangen wird. In Abbildung 7-19 sind die Ergebnisse für die „Kombinierte Behandlung“ von Krankenhausabwasser am Beispiel des Antibiotikums Trimethoprim dargestellt. Die Konzentrationen wurden dabei (wie in den vorangegangenen Diagrammen) auf die Ausgangskonzentration (in diesem Fall 12 µg/L) bezogen. Der Versuch selber wurde mit einer Fluid-Durchflußrate von 26 L/h und einer angelegten Stromdichte am Laborreaktor (Stufe mit der Anodischen Oxidation) von 34,1 mA/cm<sup>2</sup> durchgeführt. Für die Kontaktierung des Ozons mit dem Abwasser wurde eine Wasserstrahlpumpe (Venturi-Injektor) eingesetzt.

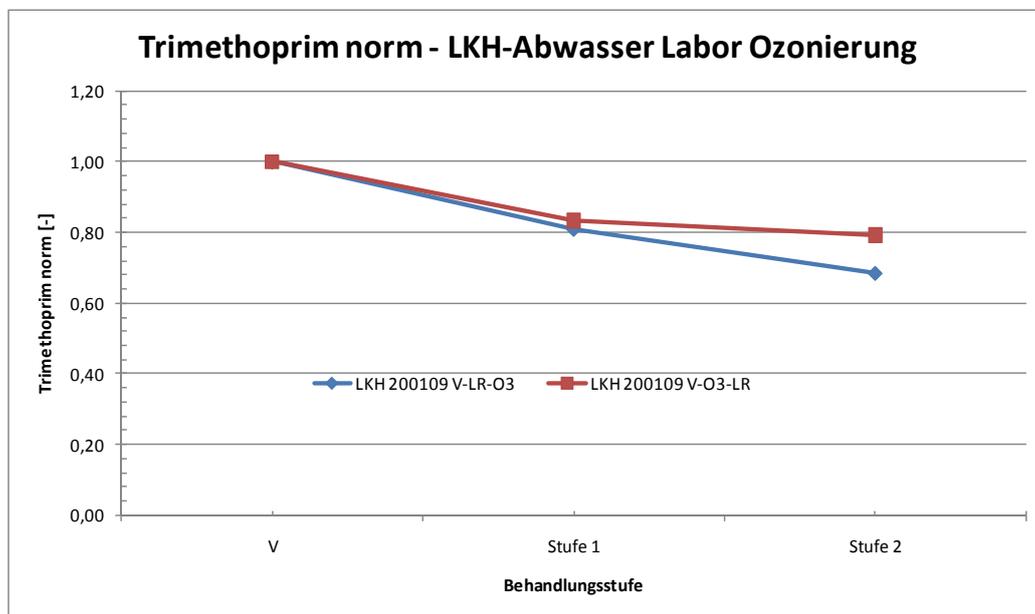


Abbildung 7-19: Abbaukurven für Trimethoprim bei einer Kombination beider Verfahren, V...Vorlage, LR...Laborreaktor (Anodische Oxidation), O3...Ozonierung mit Venturi-Injektor

Für die Behandlung wurden zwei Versuchsabläufe miteinander verglichen, bei denen die Reihenfolge der Behandlungsstufen vertauscht wurde. Die Kurve V-LR-O3 gibt den erzielten Behandlungseffekt bei der Konfiguration „Vorlage / Laborreaktor / Ozonierung“ wieder, während bei der Kurve V-O3-LR die Ozonierung die erste Stufe bildete und der Laborreaktor mit der Anodische Oxidation nachgeschaltet wurde. Bei den beiden Versuchen zeigt sich, daß die Kombination Laborreaktor – Ozonierung die besseren Resultate liefert. Dieser Effekt konnte auch bei den entsprechenden 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.

## 7.3 Technikumsanlage

An der Technikumsanlage wurden seit ihrem 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 Versuchen um einen Ozongenerator und einen Venturi-Injektor sowie einen statischen Mischer erweitert.

### 7.3.1 Anodische Oxidation

Im Rahmen der Maßstabsvergrößerungen (Up-Scaling) der Technikumsanlage wurden – wie schon für die Laboranlage dargelegt – Versuche mit den Parametern Stromdichte und Durchflußrate durchgeführt. Durch die Konzipierung einer modularen Anlage mit Reaktoren unterschiedlicher Baugröße konnte zudem der Einfluß der Elektrodenfläche bei den Versuchsreihen berücksichtigt werden. In Abbildung 7-20 sind für einige Versuchsreihen die erzielten Eliminationsraten für den Parameter Carbamazepin dargestellt. Bei diesen Versuchen wurde der Durchfluß auf 100 L/h eingestellt und die Reaktoren parallel betrieben. Wie aus Abbildung 7-20 ersichtlich ist, besteht auch auf der Technikumsanlage eine Abhängigkeit der erzielbaren Eliminationsrate von der Stromdichte und der verbauten, aktiven Elektrodenfläche der eingesetzten Durchflußreaktoren. Zudem fällt auf, daß mit zunehmender Stromdichte die Abhängigkeiten der Behandlungsergebnisse von der Reaktorgröße sukzessive geringer ausfallen.

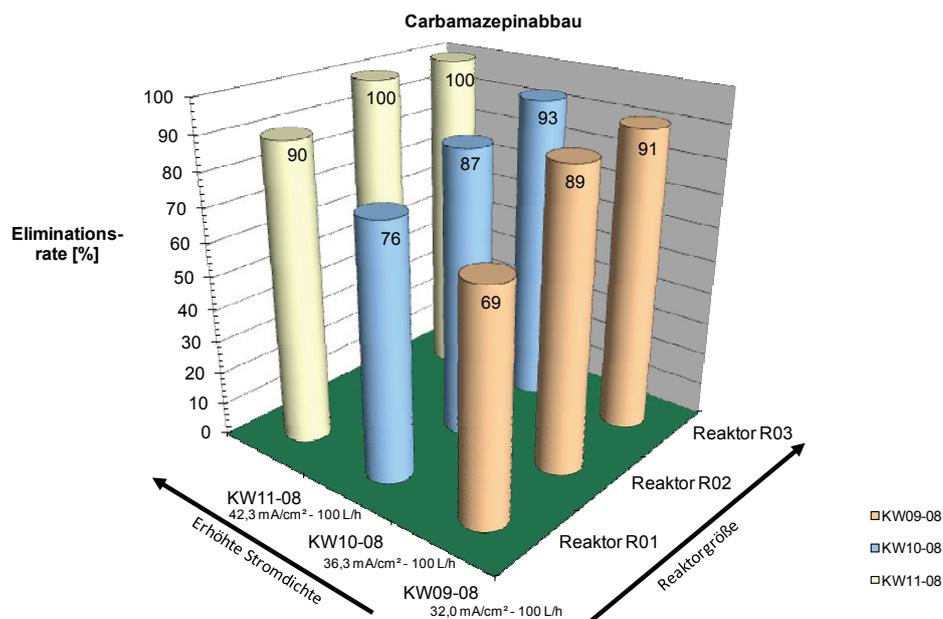


Abbildung 7-20: Eliminationsraten für Carbamazepin bei unterschiedlichen Stromdichten und Reaktorgrößen (R01 < R02 < R03)

Da die Stromdichte neben der aktiven Elektrodenfläche 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 der Verfahrensstufe spielt (vgl. Kapitel 8), wurde die Abhängigkeiten der Zellspannung (vgl. Kapitel 2.1.1) von Stromdichte und Durchflußrate untersucht. Hierzu wurden die aufgezeichneten Betriebsdaten der drei Netzgeräte herangezogen. Diese wurden aus unterschiedlichen Versuchsreihen zusammengefaßt und in Relation zu Durchflußrate und Stromdichte gesetzt (vgl. Abbildung 7-21 und Abbildung 7-22).

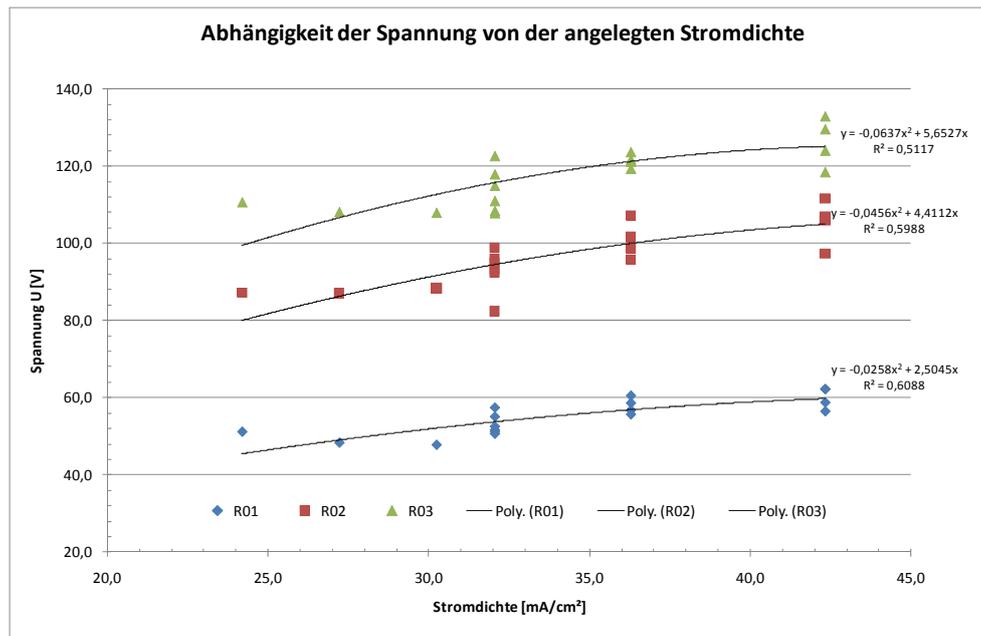


Abbildung 7-21: Abhängigkeit der Zellspannung der Reaktoren R01 bis R03 von unterschiedlichen Stromdichten

Wie aus Abbildung 7-21 ersichtlich ist, besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der angelegten Stromdichte und der hierdurch resultierenden Zellspannung am Reaktor. Ein weiterer Einfluß ist durch die unterschiedlichen Baugrößen (d.h. Anzahl der in den Reaktoren verbauten Plattenelektroden) gegeben. Ein wichtiger Zusammenhang für die auftretende Zellspannung ergibt sich durch das zweite Kirchhoff'sche Gesetz (vgl. Kapitel 2.1.2). Die Zellspannung setzt sich aus den, an den einzelnen Teilwiderständen anfallenden, Spannungen zusammen, wobei die Größe der Spannung zwischen zwei Plattenelektroden durch die Leitfähigkeit des Elektrolyten und der konstruktiv durch den Hersteller vorgegebenen 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 Stromdichte-Spannungs-Kurven für die Reaktoren R01 bis R03 werden durch die unterschiedliche Plattenanzahl (3, 6, 9) hervorgerufen. Im Diagramm fällt zudem auf, daß die Kurven der Reaktoren R02 und R03 deutlich oberhalb des Kurvenverlaufes von R01 liegen und auch deutlich näher beieinander liegen. Von der Plattenanzahl aus betrachtet, müß-

te der Kurvenverlauf von R02 eigentlich – da die Querschnittsfläche für alle drei Reaktoren mit konstant 331 cm<sup>2</sup> vorgegeben wurde – etwa in der Mitte zwischen den Kurven von R01 und R03 liegen. Die beobachtete 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).

In Abbildung 7-22 sind die Zellspannungen der Reaktoren in Abhängigkeit von der angelegten Durchflußrate aufgetragen. Im Gegensatz zur Stromdichte ist hier keine direkte Abhängigkeit zu erkennen. Dieser Aussage kommt deswegen eine entsprechende Bedeutung bei, da ja für die Zielsetzung geringe Anschaffungskosten eine hohe Durchflußrate pro cm<sup>2</sup> an aktiver Elektrodenfläche realisiert werden soll. 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. Dies trifft nach den dargestellten Ergebnissen von Abbildung 7-22 erfreulicherweise nicht zu.

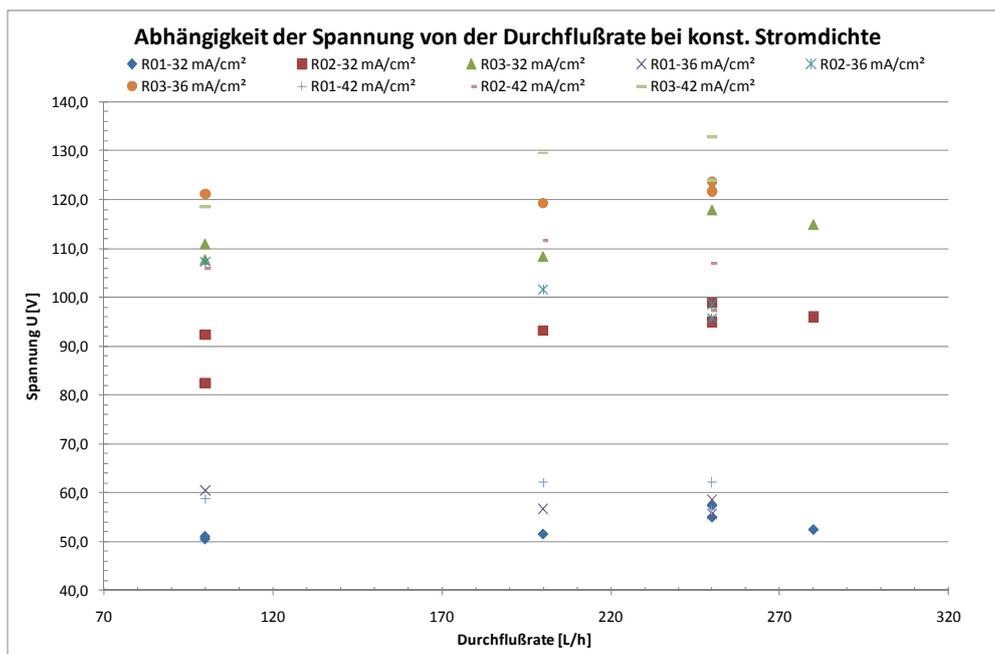


Abbildung 7-22: Abhängigkeit der Zellspannung der Reaktoren R01 bis R03 von der Durchflußrate des zu behandelnden Mediums

Ein Anstieg der Zellspannung dürfte erst bei hohen Volumenströmen zu erwarten sein. Durch Verwirbelungen und den zusätzlichen Eintrag von Luft- und Gasbläschen (z.B. über eine vorgeschaltete Ozonierung) könnten sich die Zellspannungen allerdings erhöhen [Schmidt, 2003, S. 297]. Im Rahmen von photometrischen Schnelltests erfolgte auch eine Überprüfung der Oxidationsmittelproduktion. Hierfür wurde der Parameter „gebundenes Chlor“ herangezogen. Da bei der photometrischen Bestimmung eine Querempfindlichkeit zu anderen Oxidationsmitteln (wie etwa bei der Anodischen Oxidation gebildete OH-Radikale) besteht, kommt

der Bestimmung de facto die Aussagekraft eines Summenparameters für die Oxidationsmittelproduktion zu. Anhand der hieraus gewonnenen Daten konnte in Abbildung 7-23 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 R01K-SM, R02K und R03K 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.

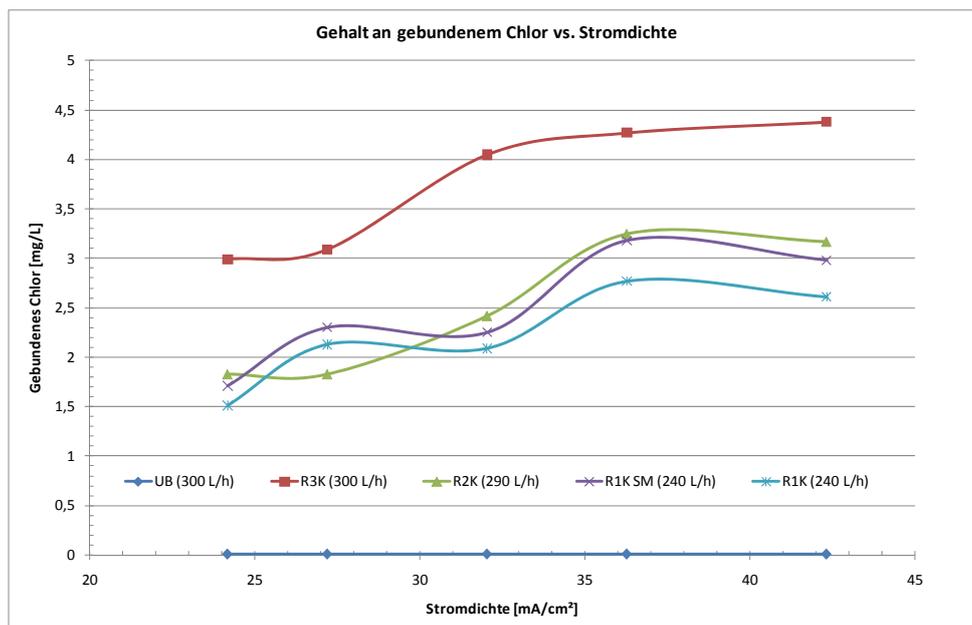


Abbildung 7-23: Gehalt an gebundenem Chlor in Abhängigkeit von Stromdichte und Reaktorfläche (UB...unbehandelte Vorlage, R1K...Reaktor R01 mit Katalysator, R2K... Reaktor R02 mit Katalysator, R3K...Reaktor R03 mit Katalysator, R1KSM...Reaktor R01 mit Katalysator und nachgeschaltetem statischen Mischer)

In Abbildung 7-23 zeigt sich klar der Anstieg des Gehaltes an gebundenem Chlor bei steigender Stromdichte. Zudem läßt sich hier auch eine Abhängigkeit von der Reaktorgröße feststellen. 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 (R1K) und der Kurve für den statischen Mischer (R1KSM), zeigt eine Erhöhung des Parameters „gebundenes Chlor“, beim Einsatz des zusätzlichen Aggregates an. In den Versuchen mit paralleler Schaltung der Versuchsreaktoren zeigt sich zudem deutlich die Abhängigkeit der erzielbaren Eliminationsrate von der aktiven Elektrodenoberfläche. Stellvertretend ist dies für das Antiepileptikum Carbamazepin (vgl. Abbildung 7-24) dargelegt. Hierbei wurden Versuchsreihen mit Durchflußraten von 100 L/h pro Strang (Parallelbetrieb der Reaktoren R01 bis R03 und einer Versuchslinie mit einer unbehandelten Vorlage als Referenz) zusammengefaßt. An die verbauten Elektroden in den Reaktoren wur-

den dabei Stromdichten von 32 bis 42 mA/cm<sup>2</sup> angelegt. Anhand der einzelnen Eliminationskurven bei unterschiedlichen Stromdichten wird deren Einfluß auf die Restkonzentration von Carbamazepin im behandelten Medium sichtbar. Weiters kann auch hier eine Steigerung der Eliminationsrate in Abhängigkeit von der Reaktorgröße beobachtet werden.

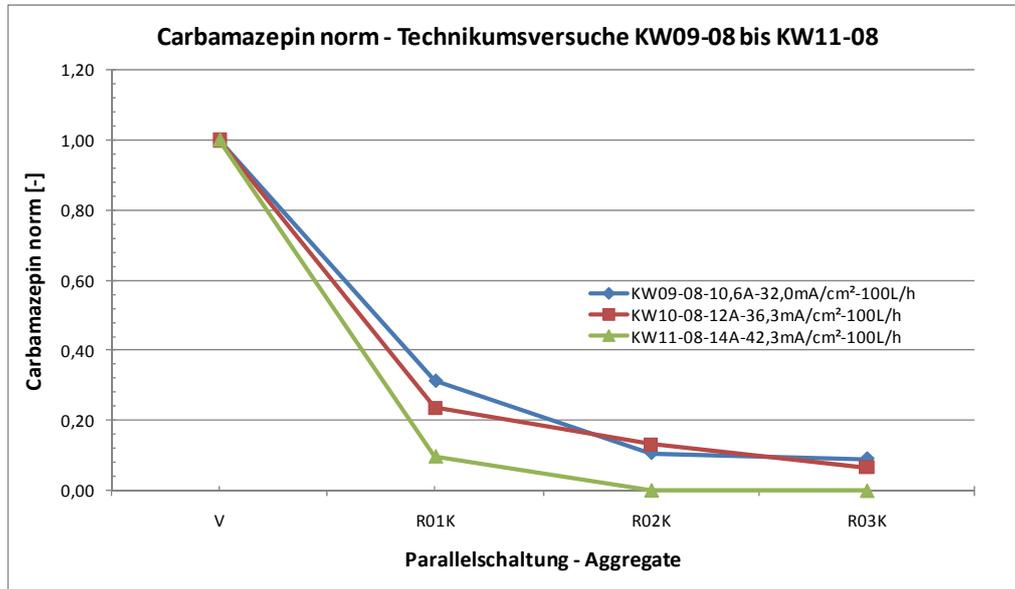


Abbildung 7-24: Parallelschaltung der Reaktoren der Technikumsanlage und dabei erzielte Eliminationsraten für den Parameter Carbamazepin

Durch die Serienschaltung der kleineren Reaktoren R01 und R02 (mit nachgeschaltetem Katalysatoren K) können – wie für Sulfamethoxazol beispielhaft dargestellt – vergleichbare Behandlungsergebnisse wie für den Reaktor R03 alleine erzielt werden, wie für Sulfamethoxazol beispielhaft dargestellt (vgl. Abbildung 7-25).

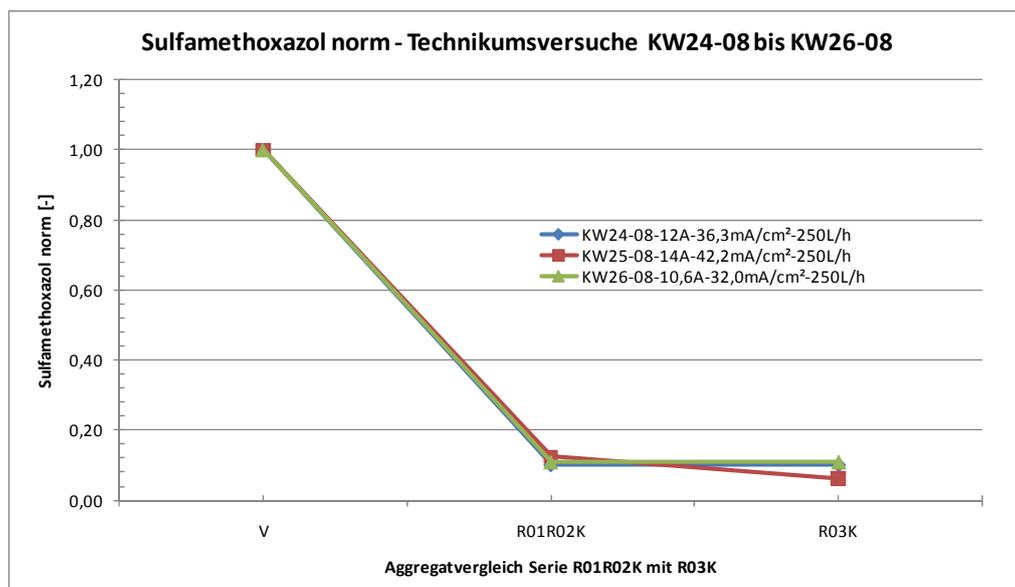


Abbildung 7-25: Vergleich der Schaltung R01-R02-K mit R03-K der Technikumsanlage am Beispiel der Elimination des Parameters Sulfamethoxazol in behandeltem Medium

Für die beiden Konfigurationen (R01-R02-K und R03-K) zeigt sich fast ein kongruenter Verlauf der Sulfamethoxazol-Eliminierung für alle untersuchten Stromdichten. Für den Parameter Carbamazepin konnte hier jedoch eine klarere Abhängigkeit der Eliminierung von der Stromdichte festgestellt werden. Letztlich wurden aber auch hier für die beiden Konfigurationen bei der jeweiligen Stromdichte gleiche Behandlungsergebnisse erzielt.

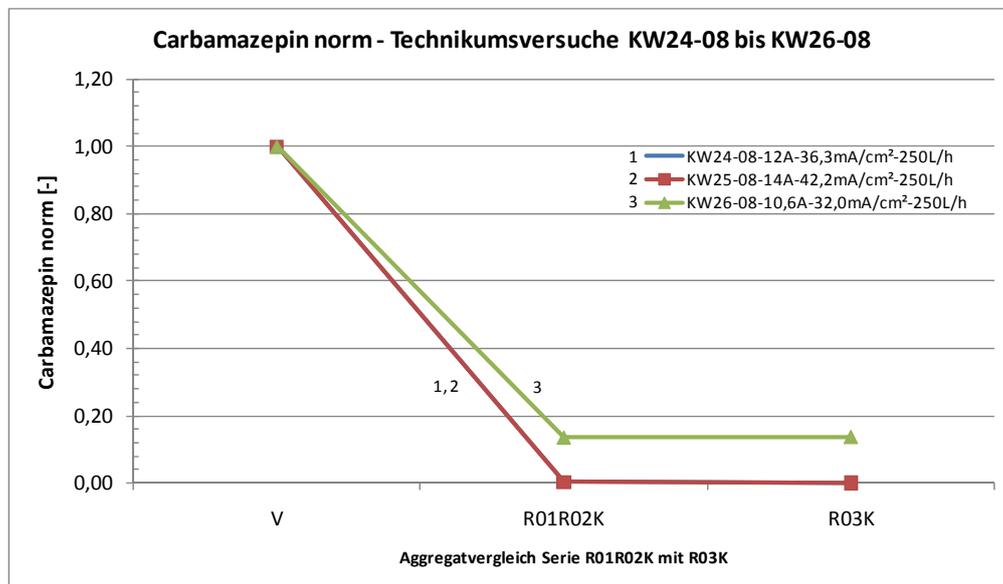


Abbildung 7-26: Vergleich der Schaltung R01-R02-K mit R03-K der Technikumsanlage am Beispiel der Elimination des Parameters Carbamazepin im behandelten Medium

Aus Abbildung 7-25 und Abbildung 7-26 dargestellten Kurven kann also abgeleitet werden, daß die aktive Oberfläche als Parameter einen höheren Einfluß auf den Behandlungserfolg ausübt als die Kontaktzeit. In Summe verfügt ja die Serienschaltung der Reaktoren R01 und R02 über die selbe aktive Oberfläche wie der Reaktor R03 (vgl. Tabelle 4-6). Durch diese Serienschaltung wurde allerdings eine höhere Kontaktzeit des Abwassers im Reaktorenverbund R01 und R02 realisiert, als dies bei Reaktor R03 alleine der Fall war.

In weiteren Versuchen wurde auch an der Technikumsanlage die Auswirkung des bereits an der Laboranlage getesteten Katalysators überprüft. Hierzu wurde in einem Versuch mit einer Stromdichte von 32 mA/cm<sup>2</sup> der Reaktor R01 betrieben. Zwischen den Reaktor und dem Katalysator wurde dann ein Y-Verteiler geschaltet und über die automatische Probenahmestation angesteuert. Somit war es möglich, jeweils eine Mischprobe vor und nach dem Katalysator ziehen zu können. Um einen Behandlungseffekt nachweisen zu können, erfolgten die Versuche mit einer vergleichsweise geringen Stromdichte und einer Durchflußrate von 290 L/h. Nachfolgend sind die erzielten Behandlungseffekte für den Komplexbildner EDTA (vgl. Abbildung 7-27) und das Antibiotikum Josamycin (vgl. Abbildung 7-28) dargestellt.

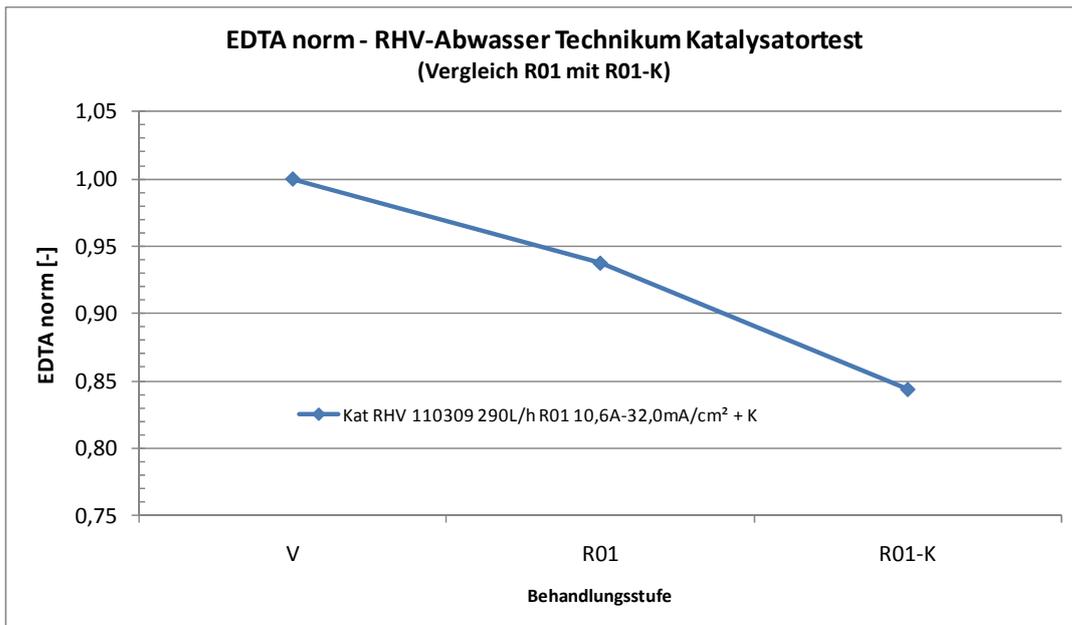


Abbildung 7-27: Untersuchung des Katalysatoreffektes an der Technikumsanlage am Beispiel des Parameters EDTA (V...Vorlage, R01K...Reaktor 1 mit Katalysator)

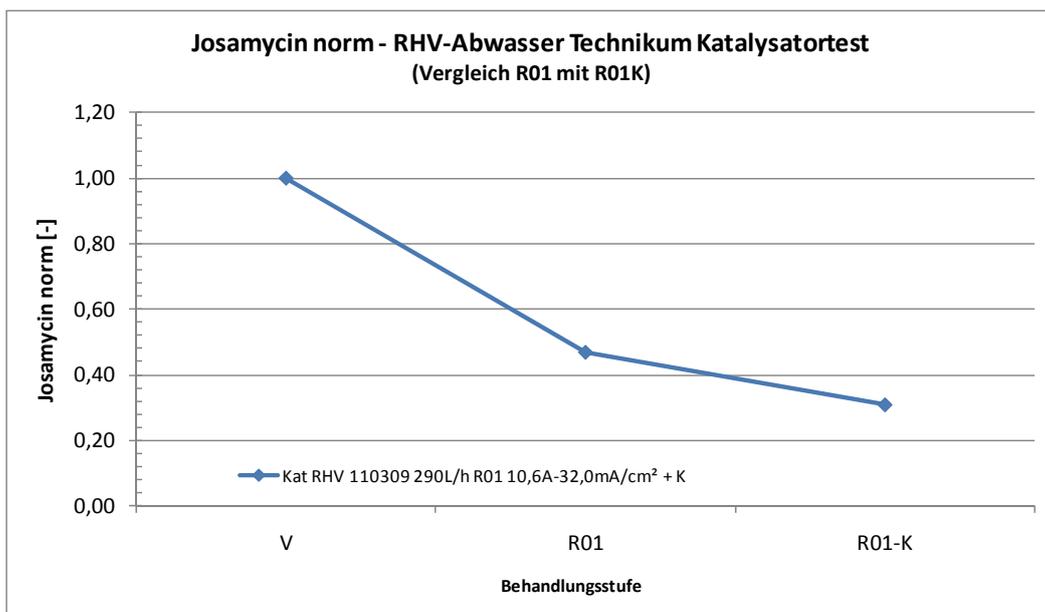


Abbildung 7-28: Untersuchung des Katalysatoreffektes auf der Technikumsanlage am Beispiel des Parameters Josamycin (V...Vorlage, R01K...Reaktor 1 mit Katalysator)

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

In einem weiteren Versuch wurde dem Reaktor R01-K der statische Mischer (SM) des Ozongenerators nachgeschaltet. Hierdurch sollte untersucht werden, ob durch den Einsatz des nachgeschalteten Mischers eine erneute Kontaktierung der im Durchflußreaktor erzeug-

ten Oxidationsmittel mit dem zu behandelnden Medium erzielt werden kann und sich daraus Auswirkungen auf die Behandlungseffizienz ergeben (vgl. Abbildung 7-29).

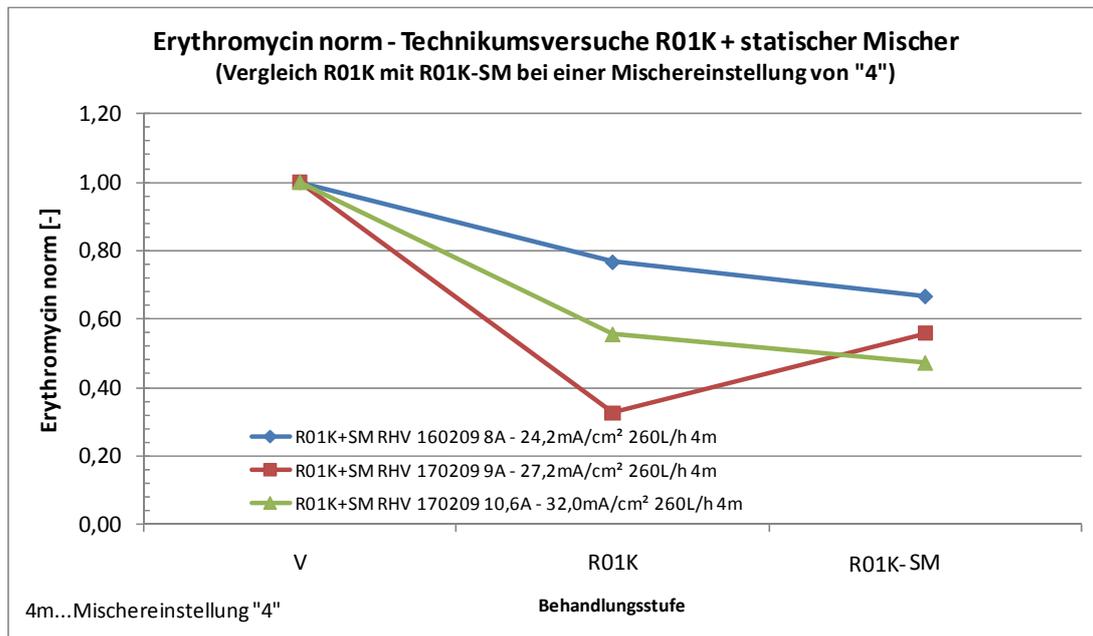


Abbildung 7-29: Untersuchung der Konfiguration Reaktor R01 mit dem statischen Mischer des Ozongenerators (d.h. R01K-SM) auf der Technikumsanlage am Beispiel des Parameters Erythromycin (V...Vorlage, R01K...Reaktor 1 mit Kat., SM...Statischer Mischer)

Für die Versuche mit dieser Konfiguration (Vergleich R01K mit R01K-SM) wurde eine Durchflußrate von 260 L/h gewählt. Um Effekte des nachgeschalteten Mischers leichter identifizieren zu können, wurden am Durchflußreaktor wiederum nur sehr geringe Stromdichten (24,2 bis 27,2 mA/cm<sup>2</sup>) angelegt (vgl. Abbildung 7-29) Zur besseren Vergleichbarkeit der Kurvenverläufe erfolgte eine Normierung der Ergebnisse auf die Ausgangskonzentration an Erythromycin im unbehandelten Kläranlagenablauf.

Für die Versuche wurde die Einstellung „4“ am statischen Mischer gewählt (vgl. Anhang 1.13) und für beide Versuche beibehalten. Aus den Ergebnissen von Abbildung 7-29 zeigt sich zum einen wieder die Auswirkung einer Erhöhung der Stromdichte auf den erzielten Behandlungseffekt. Weiters wird der positive Einfluß des statischen Mischers (Konfiguration R01K-SM) durch eine weitere Abnahme der relativen Konzentration des untersuchten Parameters Erythromycin sichtbar.

### 7.3.2 Ozonierung

Für die Ozonierung wurde auf der Technikumsanlage ein Ozongenerator (Ozongenerierung über Coronaentladung) installiert. Die Kontaktierung wurde mit einem Venturi-Injektor durchgeführt, zudem wurde auch der Effekt eines statischen Mischers im Technikumsmaßstab untersucht. Da es am Anfang der Versuche Probleme mit dem Druckaufbau im Ozongenerator gab, erfolgten zu Beginn jedes Versuchstages Messungen des Überdruckes im Leitungs-

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

In Abbildung 7-30 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 Venturi-Injektor verbessert werden.

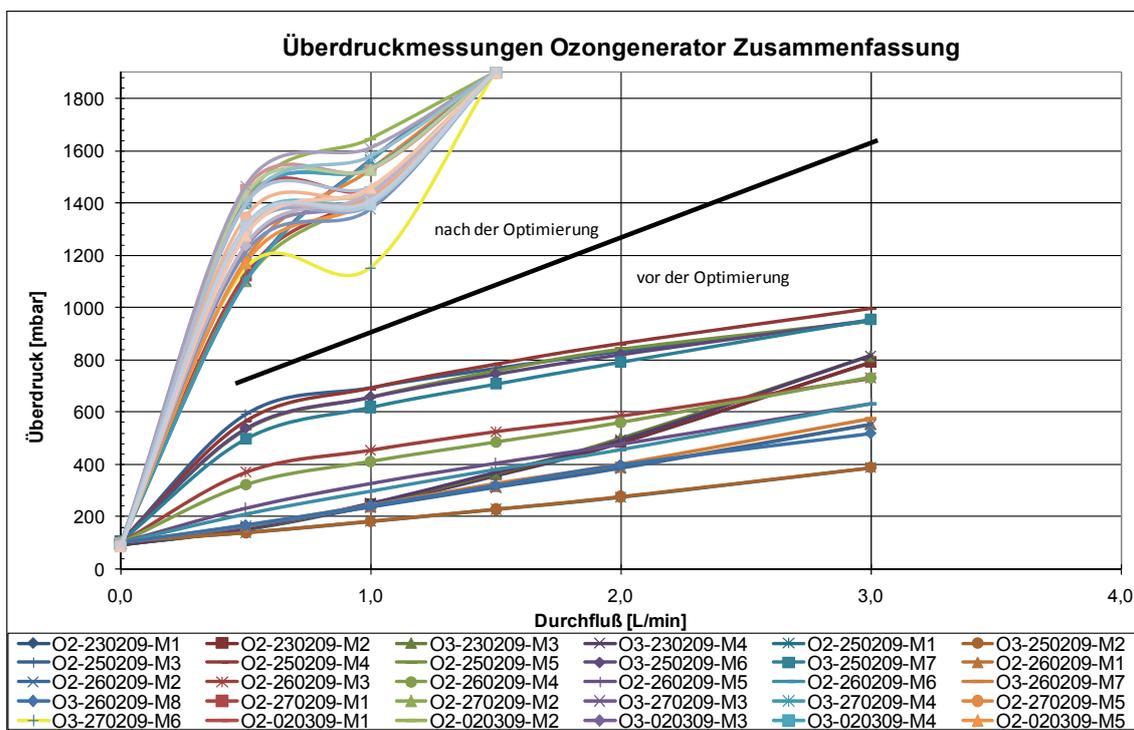


Abbildung 7-30: Druckkurven des Ozongenerators auf der Technikumsanlage – vor und nach der Optimierung (M...Messung)

Für den Parameter Roxithromycin wurden die unter definierten Bedingungen erzielten Behandlungseffekte mit Ozon in Abbildung 7-31 dargestellt. Die Ozonierung wurde mit einer Rohgasförderrate in den OG von 0,5 L O<sub>2</sub>/min durchgeführt. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Behandlungserfolges wurden zwei Versuche unter identen Betriebsbedingungen durchgeführt.

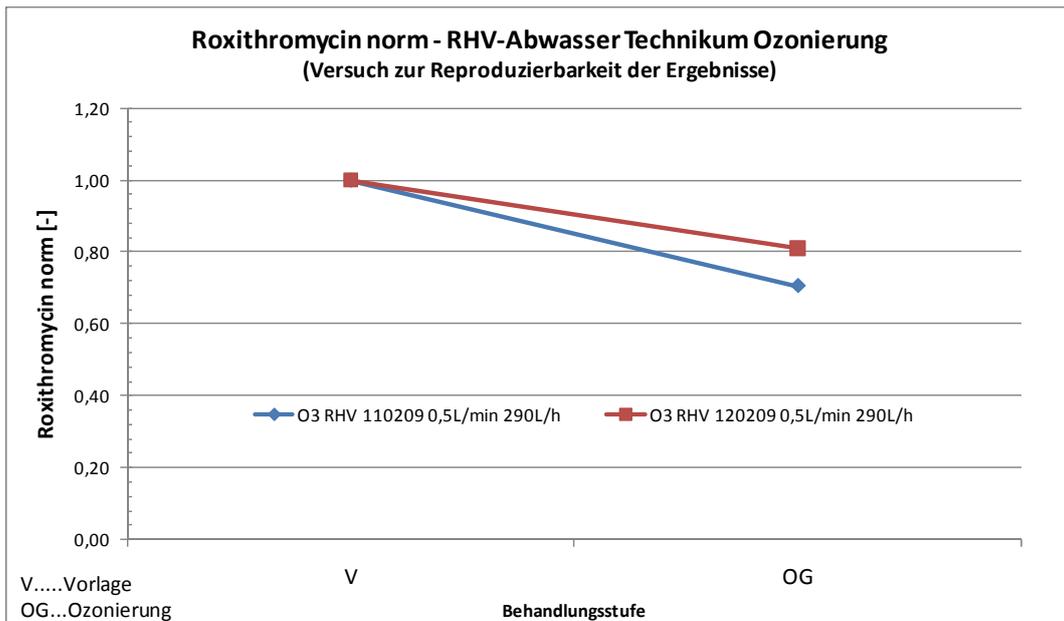


Abbildung 7-31: Behandlung mit Ozon auf der Technikumsanlage, Auswertung am Beispiel der Roxithromycin-Eliminierung (V...Vorlage, OG...Ozonierung)

Im Rahmen weiterer Versuche zur Ozonierung an der Technikumsanlage wurde der Reaktor R01 abgeklemmt und der so frei werdende Strang mit dem Venturi-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 7-31 und Abbildung 7-32). Der Ozongenerator wurde mit Rohgasdurchflußraten von 1 und 1,5 L/h betrieben.

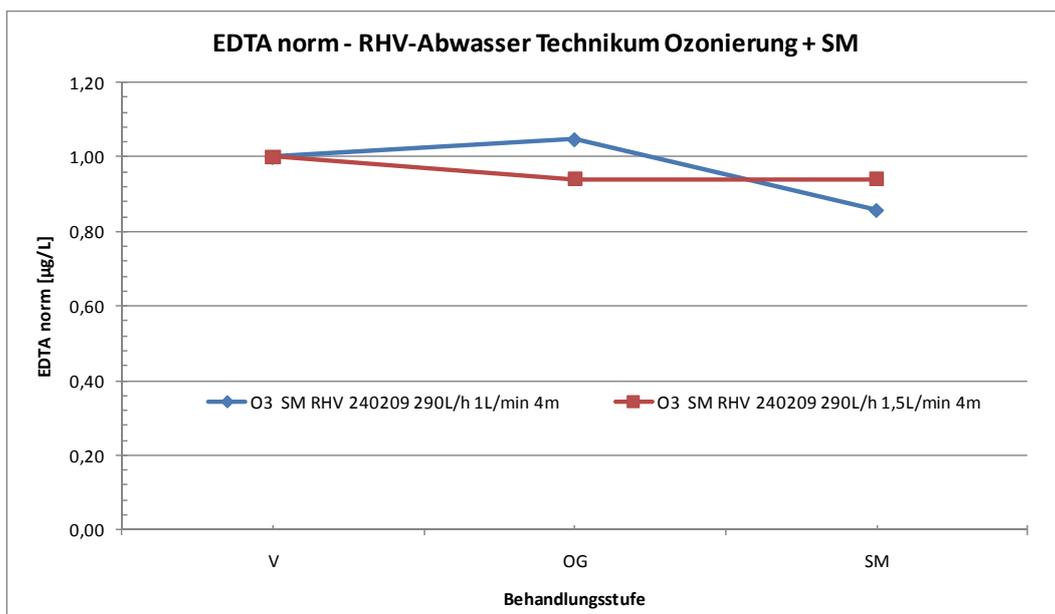


Abbildung 7-32: Behandlung mit Ozon und Statischem Mischer (Stufe 4) auf der Technikumsanlage, Auswertung am Beispiel EDTA-Eliminierung (V...Vorlage, OG...Ozonierung, SM...Statischer Mischer)

Ein Vergleich der beiden Behandlungsstufen zeigt einen geringfügig besseren EDTA-Abbau bei der Behandlung mit einem Rohgasstrom von 1 L O<sub>2</sub>/min, was sich mit den Erkenntnissen aus dem Laborversuch deckt. Das Eliminationsverhalten für den Parameter Sulfamethoxazol ist in Abbildung 7-33 dargestellt. Für diesen Parameter zeigt sich ein deutlich verbessertes Behandlungsergebnis bei der Einstellung eines Rohgasstromes von 1 L O<sub>2</sub>/min. Bei beiden Einstellungen konnte eine Verringerung der relativen Konzentration des untersuchten Parameters durch die Ozonierung erzielt werden, wobei der Einfluß des nachgeschalteten statischen Mixers (SM) nicht signifikant war.

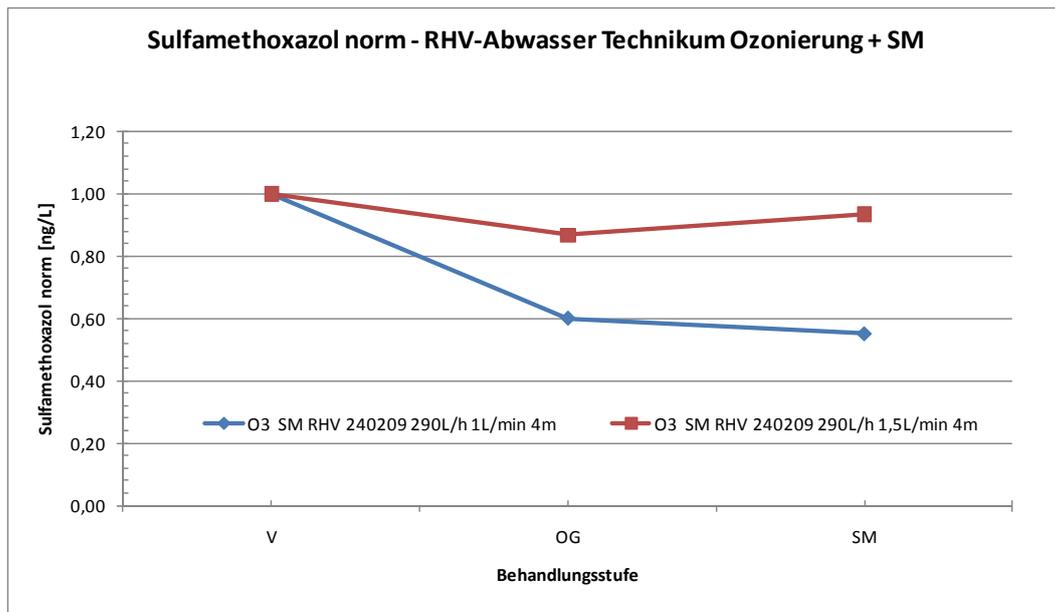


Abbildung 7-33: Behandlung mit Ozon und Statischem Mischer auf der Technikumsanlage, Auswertung am Beispiel Sulfamethoxazol (V...Vorlage, OG...Ozonierung, SM...Statischer Mischer)

### 7.3.3 Kombiniertes Einsatz beider Verfahrensstufen

In abschließenden Versuchen wurde der Einsatz einer Kombination beider Behandlungsstufen (d.h.: Anodische Oxidation und Ozonierung) am Kläranlagenablauf des RHV untersucht. Hierzu erfolgte eine Serienschaltung der Reaktoren R01 und der Ozonierung mit dem Venturi-Injektor. Zudem wurde auch der statische Mischer (SM) für die Versuche herangezogen. Um unterschiedliche Kombinationen beurteilen zu können, erfolgte eine Variation der Reihenfolge der einzelnen Behandlungsstufen.

Für die Versuche wurde eine konstante Stromdichte von 27,2 mA/cm<sup>2</sup> herangezogen, der Betrieb erfolgte mit einer konstanten Durchflußrate von 260 L/h. Der statische Mischer wurde mit der im Laborversuch ermittelten Optimal-Einstellung von Stufe 4 betrieben.

Exemplarisch sind in Abbildung 7-34 die Eliminationskurven für die untersuchten Anlagenstufen-Konfigurationen für das Antibiotikum Josamycin dargestellt. Aus der Abbildung geht hervor, daß bei allen drei untersuchten Einstellungen eine Verringerung der normierten Aus-

gangskonzentration der Leitsubstanz erzielt werden kann, die Konfiguration „Vorlage / Reaktor mit Katalysator / Ozonierung / Statischer Mischer“ lieferte hierbei die besten Resultate.

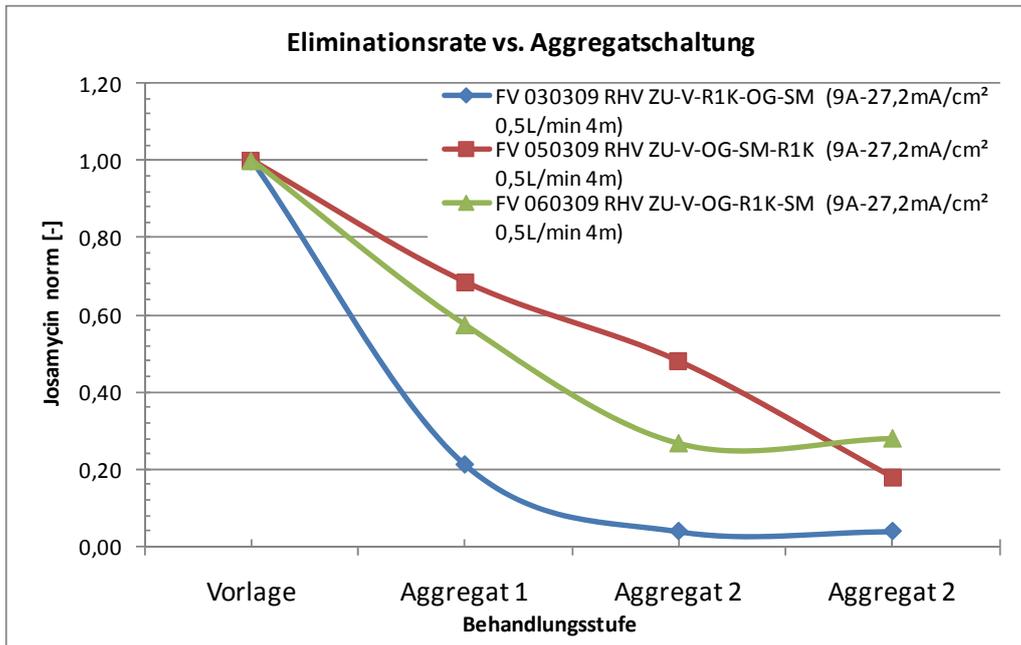


Abbildung 7-34: Kombinationsbehandlung auf der Technikumsanlage, Auswertung am Beispiel Josamycin (ZU...Zulauf, V...Vorlage, R1K...Reaktor R01 mit Katalysator, OG...Ozonierung, SM...Statischer Mischer)

### 7.3.4 Weiterführende Untersuchungen (Desinfektion und Ökotoxizität)

In einem weiteren Versuch auf der Technikumsanlage wurde die Auswirkung der Anodischen Oxidation und eines zusätzlichen experimentellen Reaktors zur Abwasserdesinfektion (BALS Liquid System) [BALS, 2009] untersucht. Hierbei ging es vor allem um die mögliche Optimierung der desinfizierenden Abwasser-Behandlung mittels der Anodischen Oxidation, welche dann wiederum in der Praxis für die Behandlung der Arzneimittel herangezogen werden kann. Durch die Nachschaltung des „BALS“-Reaktors sollte eine intensive Durchmischung der unverbrauchten Oxidationsmittel mit dem Kläranlagenablauf erzielt und damit ein verbessertes Behandlungsergebnis bei der Desinfizierung realisiert werden. Als Parameter wurde hierfür die Anzahl der Koloniebildenden Einheiten ausgewählt. Als Nebenergebnis kann hierbei 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 mA/cm<sup>2</sup> bei einem Durchfluß von 300 L/h.

Für die Versuche wurde zunächst über den Reaktor R03 eine Behandlung des unbehandelten Ablaufes durchgeführt. Die behandelte Vorlage wurde danach in einen großen IBC-Container mit einem Fassungsvermögen von 1.000 L gefördert, dieser bildete wiederum die Vorlage für den BALS-Reaktor (dieser benötigt laut Herstellerangaben Durchflußraten von mehreren 100 L/h). In Abbildung 7-35 ist der gemessene Ausgangswert für die KBE (Koloniebildende Einheiten) 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 desinfizierender Effekt festgestellt werden.

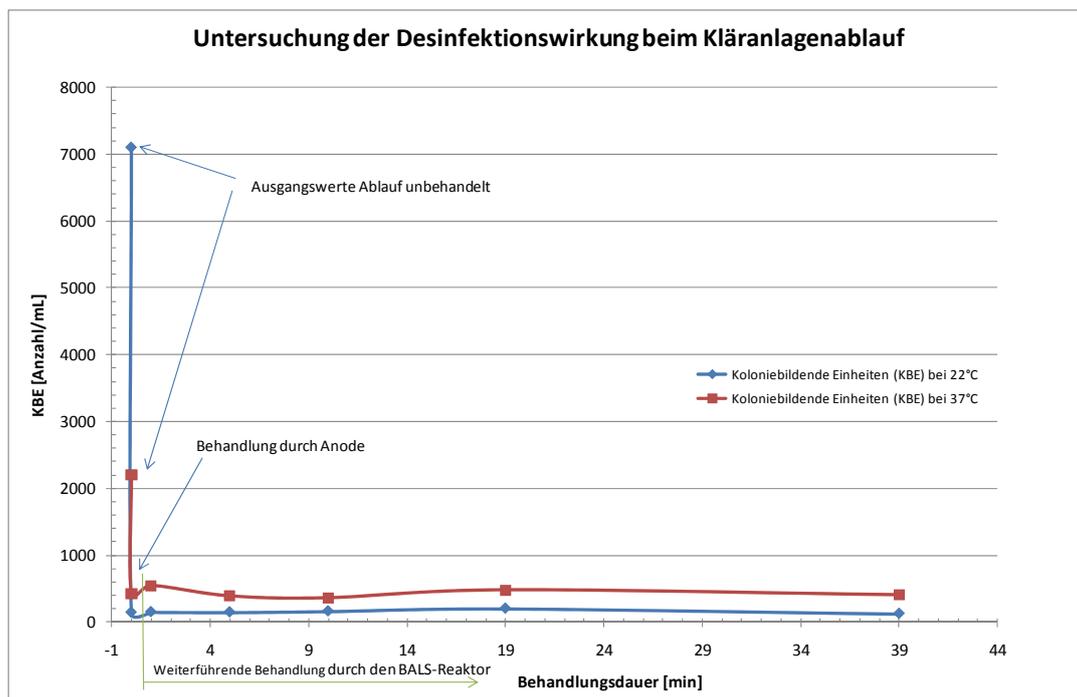


Abbildung 7-35: Abhängigkeit der Kolonie bildenden Einheiten (KBE) im Kläranlagenablauf von einer nachgeschalteten Behandlung (Anodische Oxidation und BALS-Reaktor)

In Abbildung 7-36 ist eine modifizierte Form der Versuchsauswertung dargestellt. Da die Verminderung der KBE für die Desinfektionsleistung in Log-Stufen angegeben wird, wurde für beide Parameter (KBE 22°C und KBE 37°C) 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 jedoch zu einem erneuten Anstieg der KBE-Anzahl. Diese Wiederverkeimung könnte durch mögliche Verunreinigungen im BALS-System sowie im ICB-Container hervorgerufen worden sein.

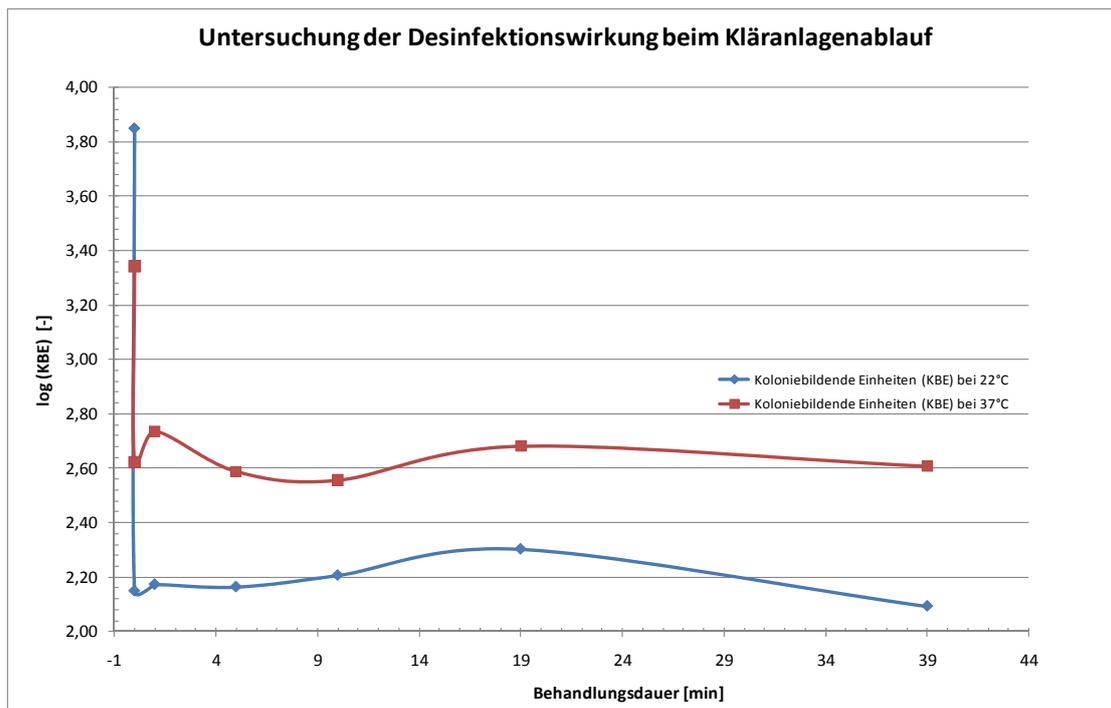


Abbildung 7-36: Verringerung der Log-Stufen an KBE durch eine Nachbehandlung des Kläranlagenablaufes

Um eine Aussage über mögliche toxische Nebeneffekte durch das Behandlungsverfahren (Ausbildung von Metaboliten mit höherem Gefährdungspotential aus den Originalsubstanzen) treffen zu können, erfolgte eine ökotoxische Überprüfung von – durch Anodische Oxidation – behandeltem Kläranlagenablauf, welcher auf eine Leitsubstanzkonzentration von 1 µg/L dotiert wurde und als Vergleichsserie eine mit undotiertem synthetischen Abwasser (vgl. Tabelle 7-4). Für beide Medien wurde eine Stromdichte von 45,5 mA/cm<sup>2</sup> bei der Anodischen Oxidation angelegt.

Tabelle 7-4: Ergebnisse - Leuchtbakterientest und Algentoxizität

Anodische Oxidation mit 45,5 mA/cm <sup>2</sup>			Verdünnung / Hemmung [%]							
Medium	Q [L/h]	Parameter	0	1:2	1:4	1:8	1:16	1:32	1:64	1:128
RHV-Ablauf, 1 µg/L dotiert	3	Leuchtbakterien		67						
		Algen	100							
	26	Leuchtbakterien		21						
		Algen	3							
Syn. Abw. ohne Dotierung	0	Leuchtbakterien		24						
		Algen	n.a.	59	0					
	3	Leuchtbakterien		100	99	89	53	12	2	0
		Algen	100	100	52	21	3			
	26	Leuchtbakterien		90	70	43	10	1	0	
		Algen	100	0						

Die Auswertung zeigt, daß bereits bei der unbehandelten Vorlage (Durchfluß Q = 0) des synthetischen Abwassers eine Hemmung bei Algen und Leuchtbakterien zu verzeichnen ist.

Über eine Erhöhung der Verdünnungsraten kommt es zu einer Verringerung der Hemmeffekte. Beim Vergleich der beiden Medien zeigt sich, daß das synthetische Abwasser – ohne Medikamentenzusatz – durch die Behandlung eine höhere Hemmwirkung bei Algen und Bakterien aufweist, als dies bei den Tests mit dem dotierten Kläranlagenablauf der Fall war. Zudem reagieren bei beiden Medien die Algen (also der höher entwickeltere Organismus) weniger empfindlich auf die Behandlung als die Leuchtbakterien. Graphische Auswertungen zu den Ökotoxizitätstests sind im Anhang 3.5 beigelegt.

Aufgrund der Ergebnisse aus den durchgeführten Versuchsreihen kann die festgestellte Hemmwirkung der Bildung von Oxidantien und der dadurch auftretenden Desinfektionswirkung zugeordnet werden. Dies deckt sich mit den Untersuchungen zur Desinfektionswirkung beim Kläranlagenablauf (KBE-Reduktion) und Versuchen zur Quell- und Abwasserdesinfektion [Staber, 2009 a; Menapace et al., 2010; Menapace, 2008 & 2009].

## 8 Wirtschaftliche Betrachtungen

Für die wirtschaftliche Betrachtung der beiden Behandlungsmethoden (d.h. Anodische Oxidation und Ozonierung) wurde neben einer dezentralen auch eine zentrale Behandlung in Betracht gezogen und beide Herangehensweise überschlägig 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 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 im Projekt entwickelten Endkonfigurationen durchgeführt. Neben der Anodischen Oxidation mittels Diamantelektroden erfolgte dabei 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 für eine Verfahrenskombination. Die Kosten für eine Kombination dürften unter der Summe der Gesamtkosten beider Verfahrensstufen liegen, da Versorgungsaggregate wie Pumpen, Sensortechnik sowie Personalaufwand ja für beide Stufen herangezogen werden können.

### 8.1 Fallbeispiel 1 – Dezentrale Behandlung

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

[Wurster, 2007] hat für diese Problemstellung eine Behandlung durch eine 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 ermittelt. 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 diesem Szenario und seinen Vorgaben erfolgte die in Tabelle 8-1 dargestellte, vergleichende Kalkulation der Behandlung mittels Anodischer Oxidation und Ozonierung.

Tabelle 8-1: Kostenvergleich für Fallbeispiel 1

Vorgaben	UV-Oxidation	Anodische Oxidation	Ozonierung
Anschaffung [€]	60.000	15.940	19.747
Nutzungsdauer [a]	10	5	5
Restwert [€]	6.000	1.594	1.975
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 zehn Jahren von [Wurster, 2007] übernommen, während für den Betrieb der Behandlung mittels Anodischer Oxidation und der Ozonierung von einer Lebensdauer von fünf Jahren ausgegangen wurde. Diese Abschätzung wurde getroffen, um einerseits den derzeit noch „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 Daten aus dem Projekt [Menapace et al., 2007; Menapace, 2009a] 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 8-2).

Tabelle 8-2: Abschätzung Peripheriegeräte – Fallbeispiel 1

Bezeichnung	Kosten [€]
Netzgeräte	3.500
Pumpen	2.000
MSRT (Meß-, Steuer- und Regeltechnik)	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 gegenständlichen 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 Förderkapazität der 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 Hersteller [Staber, 2009] zur Verfügung gestellt.

Für die Kostenabschätzung bei der Behandlung durch die Ozonierung wurde eine Kalkulation von [Egger et al., 2007, S. 72] zu Grunde gelegt. Hierin wird eine Kostenabschätzung für Ozongeneratoren mit einer Produktionsleistung an Ozon von rund 1,4 g/h gegeben. Da für die Behandlung von Kontaminationen im mg/L-Bereich und bei Vorliegen einer organischer Matrix von höheren Durchflußraten und Ozonkonzentration im Bereich von mehreren g/h ausgegangen werden muß – welches ein Vielfaches der Leistung eines der im Projekt genutzten Ozongeneratoren entspricht – erfolgte eine Multiplizierung um diesen Faktor. Dadurch ist eine entsprechende Sicherheit bei der Abschätzung gegeben, da eine Kapazitätsvergrößerung in der Regel kein lineares Anwachsen der Produktionskosten pro Aggregat nach sich zieht. Für die Abschätzung der Kosten für den Sauerstoffbedarf wurden die Projektkosten herangezogen. Dies stellt eine weitere Vereinfachung dar, da im Falle einer kontinuierlich benötigten Sauerstoffmenge eine Einzelversorgung per Druckgasflaschen durch die Bereitstellung eines eigenen Gaslagers ersetzt bzw. durch die Abschließung eines Versorgungsvertrages zumindest vergünstigt wird. In Tabelle 8-3 sind die für die drei verglichenen Verfahren erhaltenen Betriebskosten (Wartung, Energie- und Chemikalienkosten) gegenübergestellt. Unter Berücksichtigung der Anschaffungskosten (vgl. Tabelle 8-1 und Tabelle 8-2) wurden dann, bezogen auf die jeweilig angenommene Lebensdauer der Anlage, die spezifischen Kosten pro m<sup>3</sup> an zu behandelndem Spülabwasser errechnet.

Tabelle 8-3: Betriebskosten – Fallbeispiel 1

Vorgaben	UV-Oxidation	Anodische Oxidation	Ozonierung
Stromkosten [€/a]	2.288	1.408	704
Kosten für H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> & O <sub>2</sub> [€/a]	2.475	---	515
Wartung [€/a]	500	350	200
Summe exkl. Abschreibungen [€]	5.263	1.758	1.419
Abschreibung [€/a]	5.400	2.869	3.554
<b>Summe gesamt [€]:</b>	<b>10.663</b>	<b>4.627</b>	<b>4.973</b>
<b>spezifisch [€/m<sup>3</sup>] (bezogen auf die Laufzeit):</b>	<b>0,48</b>	<b>0,42</b>	<b>0,45</b>

## 8.2 Fallbeispiel 2 – Zentrale Behandlung

Für das zweite Fallbeispiel wurde vom Szenario einer zentralen Behandlung im Rahmen einer zusätzlichen Behandlungsstufe auf einer kommunalen Kläranlage ausgegangen. Als Basis für die Kostenabschätzung wurde ein Anlagenprotokoll des Reinhaltverbandes Leoben herangezogen [RHV, 2006]. Die Abschätzung der Kosten ist dabei etwas problematisch, da seitens des Gesetzgebers keine Grenzwertregelungen vorhanden sind, welche als Zielvorgaben für eine Kostenabschätzung in Frage kommen könnten. Aus diesem Grund wurden die Versuchsparameter der Technikumsanlage herangezogen, und als Ziel die Erreichung / Unterschreitung der Nachweisgrenzen definiert.

Für den Verfahrenvergleich wurden zunächst wieder die drei Verfahren aus dem ersten Fallbeispiel gegenübergestellt. Für die Berechnungen wurde nun einheitlich von einer Anlagenutzungsdauer von zehn Jahren ausgegangen. Mangels zutreffender Abschätzungsmöglichkeit für die UV-Oxidation wurden die Abschätzungskosten vom Fallbeispiel 1 übernommen. Für die Berechnung 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 gewonnenen Erfahrungen am Versuchsstand der Technikumsanlage wurde beim Up-Scaling mit dem 235 fachen Flächenbedarf gerechnet.

Auch bei der Ozonierung wurde dieser Faktor für die Maßstabsvergrößerung herangezogen, wobei im Hinblick auf unzureichende Behandlungsergebnisse bei der Ozonierung an der Technikumsanlage hier zusätzlich noch mit 18 multipliziert wurde. Dieser Faktor ergibt sich aus der Abhängigkeit der benötigten Ozondosis vom DOC (Dissolved Organic Carbon) des zu behandelnden Mediums (vgl. [Zwiener & Frimmel, 2000]). 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 im gegenständlichen Projekt eingesetzten 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, 2000] würde sich eine benötigte Ozondosis von 10 bis 15 g/m<sup>3</sup> ergeben. Unter Vernachlässigung der Löslichkeit von O<sub>3</sub> in Wasser müßten somit theoretisch 4 bis 6 kg/h an Ozon generiert werden.

Natürlich würde schon alleine die kontinuierliche Versorgung der zusätzlichen Behandlungsstufe mit O<sub>2</sub> über Druckgasflaschen im Hinblick auf Kosten und Logistikaufwand ein Problem darstellen. Aus diesem Grund wurde zwar eine grundsätzliche Kostenabschätzung für die Ozonierung kalkuliert, die hier allerdings mangels ausreichender Datenqualität nicht weiter aufgeführt wird.

Da die Kläranlage durchgehend betrieben wird, wurde selbiges auch für die zusätzliche Reinigungsstufe angenommen. Hierdurch ergeben sich pro Jahr 8.760 Betriebsstunden. In der

Tabelle 8-4 sind die geschätzten Anschaffungskosten für diese zentrale Behandlung durch die Anodische Oxidation dargelegt.

Tabelle 8-4: Anschaffungskosten und sonstige Vorgaben – Fallbeispiel 2

Vorgaben	Anodische Oxidation
<b>Anschaffungskosten</b>	1.445.000
Nutzungsdauer [a]	10
Restwert [€]	144.500
Betriebsstunden [h/a]	8.760
Durchsatz [m <sup>3</sup> /h]	417
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. Anhang 3.3), wurde der spezifische Energieverbrauch für alle betrachteten Verfahren mit 5 kWh/m<sup>3</sup> festgelegt. Die Stromkosten pro kWh wurden vom Fallbeispiel 1 übernommen. Für die zusätzlichen Aggregate wurden wieder analog zu den Vorgaben für Fallbeispiel 1 Annahmen getroffen (vgl. Tabelle 8-5).

Tabelle 8-5: Anschaffungskosten für Zusatzaggregate – Fallbeispiel 2

Bezeichnung	Kosten [€]
Netzgeräte	6.000
Pumpen	5.000
MSRT (Meß-, Steuer- und Regeltechnik)	3.000
Gehäuse, Anlagenbau	3.000

In der Tabelle 8-6 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 zehn Jahren bezogen.

Tabelle 8-6: Betriebskosten – Fallbeispiel 2

Vorgaben	Anodische Oxidation
Stromkosten [€/a]	1.460.000
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Kosten/O <sub>2</sub> -Kosten [€/a]	---
Wartung [€/a]	1.000
Summe exkl. Abschreibungen	1.461.000
Abschreibung [€/a]	256.050
<b>Summe gesamt [€]:</b>	<b>1.717.050</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, werden die spezifischen Kosten 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 (d.h. UV-Oxidation und Ozonierung) ergeben sich nach den getroffenen Annahmen überschlagsmäßig ebenfalls spezifische Kosten im Bereich der Anodischen Oxidation. [Rosenwinkel & Lorey, 2009, S. 575] führt im Vergleich dazu, für die Abwasserreinigung auf kommunalen Kläranlagen, spezifische Kosten von ca. 0,75 €/m<sup>3</sup> an. Hierin sind allerdings keine Kosten für das Kanalnetz enthalten.

### 8.2.1 Abschließende Betrachtung

Bei einem Vergleich der beiden Fallbeispiele zeigt sich, daß die Anlagenanschaffungskosten 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 Betriebserfahrung, Vereinfachungen und z.T. wenig abgesicherte Annahmen getroffen werden mußten, konnten zumindest im Verfahrenvergleich 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 hier nicht möglich. Der Zusammenhang der Kostendegression in Abhängigkeit von der Ausbaugröße der Behandlungsanlage wurden von [Müller et al., 2009, S. 598] für die Desinfektion von kommunalen Kläranlagenabläufen mittels UV-Behandlung aufgezeigt (vgl. Abbildung 8-1).

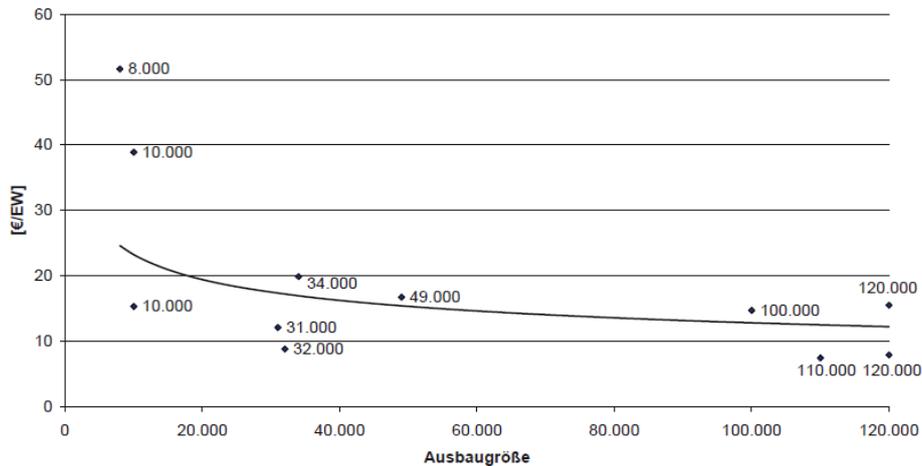


Abbildung 8-1: Spezifische Ausbaukosten von elf UV-Anlagen im Einzugsgebiet von Isar und Würm (Bruttoinvestitionskosten einschließlich Nebenkosten in €/EGW in Abhängigkeit von der Ausbaugröße in EGW [Müller et al., 2009, S. 598])

In Tabelle 8-7 sind für diverse mögliche Behandlungsstufen/-verfahren zur weiterführenden Reinigung von Kläranlagenabläufen die damit verbundenen zusätzlichen Aufwendungen von [Rosenwinkel & Lorey, 2009] zusammengetragen worden. Die angeführten Kosten setzen sich dabei aus den Anschaffungs- und den laufenden Betriebskosten zusammen. Auch hier können nur bedingt Rückschlüsse auf die zugrundegelegte Anlagenkonfiguration und den Einbindungsgrad in die bereits vorhandene Infrastruktur der kommunalen Kläranlage entnommen werden.

Tabelle 8-7: Betriebskosten – Fallbeispiel 2 [Rosenwinkel & Lorey, 2009, S. 575]

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 (nachgeschaltete Mikro-/Ultrafiltration)	0,07 – 0,10	0,12 – 0,15
PAK (Pulveraktivkohle)	0,05 – 0,07	0,05
Ozonierung	0,01 – 0,18	0,1 – 0,3
Nanofiltration	0,15 – 0,8	0,5 – 3,0
UV-Behandlung	0,02 – 0,06	0,03
Abw.-Reinigung ohne Kanalisation	ca. 0,75	0,3 – 0,5

Ein Vergleich der in der Tabelle 8-7 aufgelisteten spezifischen Kosten mit der groben Abschätzung für das Fallbeispiel 2 (vgl. Tabelle 8-6), zeigt, daß sich die angeführten Kosten für die Anodische Oxidation in einem realistischen Bereich bewegen. Beim Einsatz der Pulveraktivkohle (Adsorption der zu entfernenden Spurenschadstoffe an der Oberfläche der Kohlepartikel) und der Mikro-/Ultrafiltration muß berücksichtigt werden, daß die Schadstoffe aus dem Abwasserstrom nur abgezogen und aufkonzentriert werden (vgl. [Metzger & Kapp,

2008]. Eine weitere thermische Behandlung der anfallenden Rückstände wäre in diesen Fällen notwendig. Im Rahmen von mehreren Studien wurden ebenfalls Kostenabschätzungen für die weiterführenden Reinigung auf kommunalen Kläranlagen durchgeführt (vgl. Tabelle 8-8). 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 (z.B. 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, wodurch die Dosierung an Ozon verringert werden kann, 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]).

Durch den Einsatz einer vor-/nachgeschalteten Filtration kommt es zu einer deutlichen Erhöhung der spezifischen Behandlungskosten (Investition + Betrieb), was am Beispiel der Ozonierung und der Behandlung mittels Pulveraktivkohle (PAK) in Tabelle 8-8 dargelegt wird.

Tabelle 8-8: Spezifische Jahreskosten für die Ozonierung und der Pulveraktivkohle-Verfahren [Abegglen et al., 2009]

Autor	Ozonierung m.F.	Ozonierung 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 et al., 2009]	0,06-0,24	0,03-0,13	0,1-0,31	0,07-0,20
[Ternes & Joss, 2006]		0,01-0,04		0,09-0,35
[Metzger & Kapp, 2008]				0,03-0,05
[Türk, 2006]		0,05-0,14		

Eine vorangehende Filtration wäre bei der Anodischen Oxidation in Durchflußreaktoren nicht notwendig, so lange es nicht zu einem Verlegen der Spalten zwischen den einzelnen Plattelektroden durch Schwebstoffe kommt.

## 9 Ergebnisdiskussion

Auf den folgenden Seiten werden die wesentlichen Ergebnisse der vorliegenden Dissertationsarbeit, die im Rahmen des mehrjährigen Projektes „Entwicklung eines Behandlungsverfahren für Arzneimittel und Industriechemikalien in Abwässern“ erarbeitet worden sind, zusammengefaßt. Die die wichtigsten Aussagen und Analysenergebnisse 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 Betrachtungen beider Verfahrensstufen) und der facheinschlägigen Literatur, die Fragestellung zu beantworten, ob nun eine zentrale oder dezentrale Behandlung der untersuchten Spurenschadstoffe sinnvoller ist.

### 9.1 Zusammenfassung wichtiger Ergebnisse

Basierend auf den Ergebnissen der ausgewerteten Daten (vgl. Kapitel 7) kann sowohl im Labormaßstab als auch für den Technikumsmaßstab eine erfolgreiche Behandlung von Arzneimittel und Industriechemikalien in Abwasser durchgeführt werden. Bereits in den ersten Versuchsreihen konnten, bei einer Stromdichte von  $37,5 \text{ mA/cm}^2$  und Durchflußraten von  $3 \text{ L/h}$  durch die Anodische Oxidation einzelne Leitsubstanzen (z.B. Antibiotika wie Roxithromycin, Sulfamethoxazol, Josamycin)soweit eliminiert werden, daß sie analytisch nicht mehr nachzuweisen sind. Für die Komplexbildner wurden Eliminationsraten von 30 bis 50 % erreicht. Bei höheren Stromdichten ( $45,5 \text{ mA/cm}^2$ ) konnten auch bei erhöhten Durchflußraten im kontinuierlichen Betrieb eine weitgehende Eliminierung der Parameter Carbamazepin und Trimethoprim erzielt werden. Bei der Ozonierung konnte durch die Neukonzeption der Ozonproduktion und der Kontaktierungsmethode des Oxidationsmittels mit dem Abwasser die untersuchten Leitsubstanzen im Labormaßstab z.T. bis unter die Nachweisgrenze abgebaut werden.

Mit der beschriebenen Technikumsanlage konnten bei höheren Stromdichten ( $j > 30 \text{ mA/cm}^2$ ) ebenfalls z.T. Eliminationsraten  $> 99,9 \%$  erzielt werden. Beim Vergleich der erzielten Eliminationsraten für die untersuchten Substanzen zeigen sich deutliche Unterschiede in den Behandlungserfolgen. Während Pharmazeutika wie etwa das Antiepileptikum Carbamazepin bis unter ihre jeweiligen Nachweisgrenzen eliminiert werden konnten, fielen die Ergebnisse für die untersuchten Komplexbildner deutlich bescheidener aus, d.h. die Eliminationsraten lagen im Durchschnitt etwa bei 30 bis 50 %. In Laborversuchen mit komplexometrischer EDTA-Bestimmung konnten nach mehreren Betriebsstunden unter optimalen Bedingungen Eliminationsraten um 90 % erreicht werden.

Berücksichtigt muß hierbei auch die angewandte Analysenmethode werden. So liegen die Nachweisgrenzen der vom Umweltbundesamt entwickelten Nachweismethoden bei den untersuchten Komplexbildnern deutlich höher als bei den ebenfalls untersuchten Arzneimitteln. Liegen die Konzentrationen der unbehandelten Vorlage (dies war z.B. beim untersuchten Abwasser des Leiterplattenherstellers der Fall) in der Nähe der Nachweisgrenzen, so werden

auch bei einem weitgehenden Abbau rein rechnerisch generell (vgl. Gl. 9.1) nur geringe Eliminationsraten erzielt.

$$E = \frac{c_0 - c_b}{c_0} \quad (9.1)$$

E.....Eliminationsrate [-]

$c_0$ .....Ausgangskonzentration [ng/L]

$c_b$ .....Konzentration nach erfolgter Behandlung [ng/L]

## 9.2 Einflußfaktoren auf den Behandlungserfolg

Für den Behandlungserfolg der beiden Verfahren sind mehrere unterschiedliche Faktoren (vgl. Abbildung 9-1) verantwortlich, die sich auf unterschiedlichen Gebieten auswirken. Nachfolgend werden die festgestellten Einflußfaktoren aufgeschlüsselt und kurz erläutert.

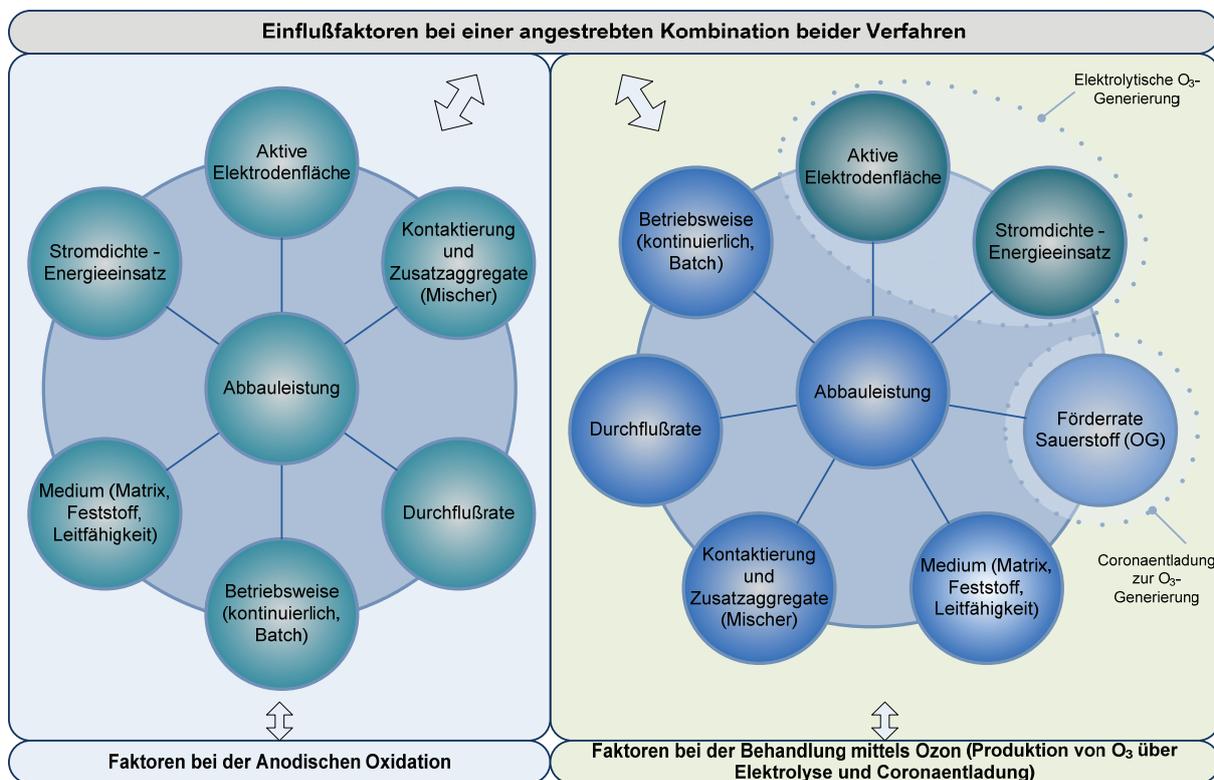


Abbildung 9-1: Übersicht der festgestellten Einflußfaktoren auf die erzielbaren Eliminationsraten bei Anodischer Oxidation (links) und Ozonierung (rechts)

- **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, d.h. hin zu höheren Eliminationsraten, bei steigender Elektrodenfläche nachgewiesen werden (vgl. Abbildung

7-20). Da eine Umrüstung trotz des modularen Aufbaues der Anlage mit entsprechenden Kosten verbunden ist, kommt der Abschätzung von Durchflußrate und benötigter Elektrodenfläche bei der Anlagenkonzeption eine wichtige Funktion zu.

- **Stromdichte  $j$**

Während die aktive Elektrodenfläche bei der Anlagenplanung bereits feststeht, hängt der benötigte Stromdichtenbereich vom jeweiligen Medium / dem jeweils zu behandelnden Schadstoff ab. Bei Vorhandensein einer leistungsfähigen Stromversorgung und abhängig von den Eigenschaften des zu behandelnden Mediums (z.B.: Leitfähigkeit) können während des Betriebes noch Änderungen von  $j$  vorgenommen werden und so z.B. auf Schwankungen der Schadstoffbeladung im Abwasser reagiert werden. Mit höheren Stromdichten kommt es allerdings zu einer verstärkten Erwärmung des Elektrolyten (d.h. zu behandelndes Medium bei der Anodischen Oxidation, bzw. Natriumsulfat bei der Ozonierung), wobei dann die Installation eines zusätzlichen Kühlaggregates erforderlich sein kann (vgl. [Eun-In et al., 2005; Menapace, 2007]). Generell sollte die Stromdichte so gering wie möglich gewählt werden, da es bei höheren Stromdichten zu einem Anstieg des AOX-Gehaltes (bei Vorliegen von Halogenen im zu behandelnden Medium) kommen kann. Zudem stellt die angelegte Stromdichte einen Faktor für die Betriebskosten der Behandlung dar (vgl. Kapitel 8).

- **Medium**

Großen Einfluß auf den erzielbaren Behandlungserfolg hat 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 „Scavenger“-Wirkung (Radikalfänger) einen nachteiligen Effekt auf die Behandlung mittels Ozon. Da Ozon bei Vorliegen von leicht oxidierbarer organischer Matrix zunächst diese bevorzugt 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 Schweb-Stoffen beladenen Abwässern eine vorgeschaltete Filtration trotz des zusätzlichen apparativen Aufwandes als sinnvoll.

Während bei der Ozonierung die Leitfähigkeit des Mediums nicht relevant ist, hat diese für die Anodische Oxidation eine deutliche Auswirkung auf die Energieeffizienz des Verfahrens. So führt eine niedrige Leitfähigkeit über die dadurch ansteigende Spannung (vgl. Abbildung 7-21 und Abbildung 7-22) 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 der Behandlungskosten führt. Im Falle einer zu hohen Leitfähigkeit ( $> 10 \text{ mS/cm}$ ) kann es zur 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 Oxidationsmittelpro-

duktion im Durchflußreaktor, wodurch letztlich ebenfalls verschlechterte Behandlungsergebnisse zu erwarten sind.

Eine weitere medienabhängige Einflußgröße auf den Behandlungserfolg / bzw. Anlagenverfügbarkeit stellt das Vorhandensein von Feststoffteilchen und Schwebstoffen dar (vgl. Kapitel 6.1.1). 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 der Einfluß dieser genannten Probleme von der gewählten Kontaktierung 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 zwischen kontinuierlichem und diskontinuierlichem Betrieb zu unterscheiden. Je nach Anwendungsfall und Medium ist hierbei die geeignetere Betriebsweise zu wählen. Ein kontinuierlicher Betrieb empfiehlt sich dann, wenn die Behandlung im Rahmen eines einzigen Kontaktierungsvorganges (z.B.: Durchfluß durch den Reaktor bei der Anodischen Oxidation, einmalige Zudosierung von Ozon bei der Ozonierung) für den Behandlungserfolg ausreichend ist (vgl. Abbildung 7-5). Für eine Abschätzung der Verhältnisse 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 mit 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 (vgl. Abbildung 7-7) eingesetzt werden, oder wo ein Behandlungsdurchgang zur Erreichung der Behandlungsziele nicht ausreichend ist (vgl. Abbildung 7-12) und der Anfall des Mediums in relativ geringen Mengen stattfindet oder 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 im kontinuierlichen Betrieb die Behandlungsleistung durch die Verringerung der Kontaktzeit abnimmt (vgl. Abbildung 7-9). Dies erklärt sich bei der Behandlung durch Anodische Oxidation auch daraus, daß die Oxidationsmittel bei Durchströmen des Plattenreaktors direkt aus dem zu behandelnden Fluid generiert werden. Für eine möglichst vollständige Behandlung ergibt sich daher die Forderung nach einer Kontaktzeit im Reaktor, die zumindest der Summe der benötigten Zeiten für die Erzeugung der Oxidantien und der Reaktionszeit der gebildeten Verbindungen mit den zu behandelnden Schadstoffen entspricht. Bei der diskontinuierlichen Fahrweise kann über die Kreislaufführung der unbehandelten Lösung auch eine Behandlung von hochkontaminierten Abwässern erfolgen. Hierbei kann durch die Steigerung der Umwälzungen (also einer Erhöhung der Durchflußrate) der Abbau der zu behandelnden Kontaminationen beschleunigt werden (vgl. Abbildung 7-14).

- **Zusatzaggregate / Mischersysteme**

Im Rahmen der Labor-Versuchsreihen wurden mehrere unterschiedliche Zusatzaggregate zur Verbesserung der Kontaktierung getestet, dabei zeigte sich eine verbesserte Abbauleistung bei der Nachschaltung eines statischen Mischers (SM) im Rahmen der Behandlung von synthetischem, mit EDTA dotiertem Abwasser. Des Weiteren erfolgte bei der Behandlung durch die Anodische Oxidation der Einsatz eines nachgeschalteten Katalysators auf Mischoxidbasis. Dieser hatte die Aufgabe, im Überschuß vorhandene Oxidationsmittel mit dem zu behandelnden Abwasser zur Reaktion zu bringen. Die Wirksamkeit dieses Aggregates konnte sowohl im Labormaßstab (vgl. [Menapace, 2007]) als auch für den Einsatz an der Techniksanlage nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 7-27 und Abbildung 7-28). 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 z.B. die Abmessungen der Kathodenröhre, über Betriebsparameter wie z.B.: Feuchtegehalt des Rohgases, Temperatur etc., die erzielbaren Ozonkonzentrationen festgelegt. Durch die Variation der Förderrate an Rohgas (im Projekt wurde Sauerstoff aus Druckgasflaschen genutzt, wobei andere Betriebsvariablen wie Feuchtegehalt, Temperatur und Spannung konstant gehalten wurden) kann die Kontaktzeit des Gases in der Kathodenröhre gesteuert werden. Im Rahmen von Versuchen zur Rohgasförderrate wurde dazu der Einfluß auf die erzielbare Ozonkonzentration im Bereich von 0,5 L O<sub>2</sub>/min bis 3 L O<sub>2</sub>/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 (vgl. Abbildung 7-11).

### 9.3 Wirtschaftliche Betrachtungen

Für die wirtschaftlichen Betrachtungen wurden zwei unterschiedliche Szenarien für die Anodische Oxidation und die Ozonierung betrachtet. Zum einen wurde der Einsatz in der pharmazeutischen Industrie (Behandlung von hochkontaminierten Spülabwässern) untersucht, ein weiteres Szenario betraf die Behandlung von kommunalen Kläranlagenabläufen. Angesichts der unterschiedlichen Konzentrationsbereiche (mg/L vs. ng/L) und Durchflußraten (1,5 m<sup>3</sup>/h gegenüber rund 417m<sup>3</sup>/h auf der Kläranlage) fanden auch variierte Betriebsweisen (Batch-Betrieb, kontinuierlicher Betrieb) Eingang in die Kalkulationen. Bei beiden Berechnungsbeispielen wurde für die Festlegung der Ausgangsparameter (Behandlungsdauer, Zielvorgaben) auf einschlägige Daten und Literaturergebnisse zurückgegriffen, diese dienten in weiterer Folge auch zu einem Vergleich der ermittelten Kosten mit möglichen anderen Behandlungsverfahren.

Bei der Abschätzung der Kosten zeigte sich deutlich, daß vor allem der Betrieb für die Berechnung der spezifischen Behandlungskosten pro m<sup>3</sup> Medium von Relevanz sind. Demgegenüber treten die Anschaffungskosten – vor allem bei großen Anlagen und höheren Durchflußraten – in den Hintergrund. Für die Behandlung von kontaminierten Spülabwässer mittels Anodischer Oxidation (Szenario 1) 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> betragen. Für die Kostenschätzung bei großen Durchflußraten auf einer kommunalen Kläranlage (Szenario 2) wurde für beide Behandlungsstufen Kosten im Bereich von ca. 0,05 €/m<sup>3</sup> erhalten.

Die ermittelten Kosten bewegen sich damit am unteren Ende der in der fach einschlägigen Literatur für alternative Behandlungsmethoden angegebenen Zahlen (vgl. Tabelle 8-8). Weiterführende Versuche mit der Anodischen Oxidation sind, nicht nur aufgrund der positiven Ergebnisse, sondern auch aus Kostengründen klar zu befürworten. Hierdurch könnten genauere Daten ermittelt und eine Expertise über die Chancen zur Implementierung dieser Technologie, zur weitergehenden Nachreinigung von kommunalen Kläranlagenabläufen erstellt werden.

### 9.4 Zentrale vs. dezentrale Behandlung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte neben der prinzipiellen Überprüfung der Behandelbarkeit von arzneimittelhaltigen Abwässern und der Entwicklung eines Verfahrens (respektive der Ermittlung von Betriebsparametern und optimalen Bedingungen) auch eine Aussage über den bevorzugten Einsatzbereich dieses Verfahrens getroffen werden. Für die Beantwortung dieser Frage müssen zumindest drei Faktoren berücksichtigt werden:

- Medienzusammensetzung (Konzentrationen)
- Frachten
- Etwaige notwendige Vorbehandlungen (Verfahrenstechnischer Aufwand)

### 9.4.1 Medienzusammensetzung

Im Hinblick auf die relevanten Emittenten von Arzneimitteln wurden im Rahmen der beschriebenen 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 als Krankenhausabwasser. Dies erklärt sich durch den vorwiegenden Einsatz dieser pharmazeutischen Substanzen im ambulanten Bereich.

Für die Behandlung von Krankenhausabwässern gibt es – trotz fehlender Grenzwerte – bereits einige Verfahren 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 als Versuchsanlage wurde mit Kosten im Bereich von 1,6 €/m<sup>3</sup> (reine Betriebskosten) gerechnet [Flöser & Ternes, 2008, S. 736].

In einem Krankenhaus in Gelsenkirchen soll das ganze Schmutzwasser des Krankenhauses (1.000 EW) im Rahmen eines Forschungsprojektes durch 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 und etwaige Kombinationsmöglichkeiten überprüft werden. Die Anlage soll 2009 genehmigt worden sein und Mitte 2010 in Betrieb gehen. Zunächst ist bis 2011 noch die Einleitung des Krankenhausablaufes in die örtliche kommunale Kläranlage geplant, bis zum Auslaufen des Forschungsprojektes soll dann aber 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 das Vorhandensein einer Trennkanalisation Voraussetzung. Im Projekt wurden allerdings die Proben des untersuchten Krankenhausabwassers aus einer Mischkanalisation bezogen. Hierbei kommt es zu Verdünnungseffekten durch den Eintrag von z.B. Niederschlagswässern, wodurch auch nicht- und minderbelastete Abwasserströme einer Behandlung zugeführt werden. So ist vor allem der Anfall im Küchenbereich (Spülabwasser am Morgen, zu Mittag und zu Abend) zu nennen. Bei den durchgeführten Versuchen und Analysen fielen vor allem die extrem hohen Coffein-Konzentrationen auf. Dies läßt sich einerseits durch die Toilettenabwässer der Patienten erklären, zumal die Probenahmen für die unbehandelten Vorlagen immer an Vormittagen durchgeführt wurden (Probenahmezeiten von 09:00 bis etwa 11:00). Es

besteht allerdings die Vermutung, daß auch kalter Kaffee welcher vom Frühstück übriggeblieben war, in der Krankenhausküche über die Kanalisation entsorgt wurde.

Die höheren Konzentrationen von bestimmten Arzneimitteln im Kläranlagenablauf des RHV Leoben im Vergleich zum Krankenhausabwasser decken sich mit den Ergebnissen aus anderen Untersuchungen in Krankenhausabläufen in Berlin und Freiburg [Flöser & Ternes, 2008].

Diese beobachteten 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 deutlichen Verringerung der durchschnittlichen Aufenthaltsdauer bei stationären Krankenhausaufhalten. 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 3.1). Es werden zudem 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 Kläranlagenabläufen in höheren Konzentrationen als in Krankenhausabwässern vorgefunden werden.

Eine weitere Ursache, weshalb die Arzneimittelkonzentrationen in der kommunalen Kläranlage höher waren als im Krankenhausabwasser, erklärt sich aus den für die Analyse / die Behandlungsversuche ausgewählten Substanzen. Seitens des Umweltbundesamtes wurden diese Leitsubstanzen vorgeschlagen, 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 vor allem 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.

#### 9.4.2 Frachten

Bei der Berechnung der Frachten – basierend auf den Kläranlagendaten des RHV Leoben für Oktober 2006 und den jährlichen Probenahmeprotokollen des LKH, zeigte sich 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 vgl. [CLUG, 2004-2007]) zurückzuführen. Während etwa für Diazepam, Trimethoprim und Coffein noch höhere Konzentrationen im Krankenhausabwasser vorgefunden wurden, ergibt sich durch die geringen Volumenströme des LKH, daß nur noch die Coffein-Frachten im Krankenhausabwasser rechnerisch über den jenen im Kläranlagenablauf liegen. In Tabelle 9-1 ist hierzu ein prozentueller Vergleich der Frachten (bezogen auf den Kläranlagenablauf) dargestellt.

Tabelle 9-1: Frachten im LKH-Abwasser, 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	4.731
min	0,03	2,36	2,01	2,44	0,51	3,36	2,36	6.111
max	0,17	7,69	0,41	31,20	1,16	0,10	0,17	3.093

Die vergleichsweise geringen Frachten im Krankenhausabwasser decken sich mit Vergleichsuntersuchungen aus Deutschland (vgl. [Flöser & Ternes, 2008]). Für Coffein muß berücksichtigt werden, daß der Eintrag ins LKH-Abwasser offensichtlich starken tageszeitlichen Schwankungen unterliegt und die berechneten hohen Frachten durch die Probenahme während der Peak-Konzentrationen zu erklären sind. Es ist davon auszugehen, daß die durchschnittlichen Tagesfrachten deutlich geringer sind.

Ein weiterer Grund, warum die berechneten Frachten für Coffein im LKH-Abwasser viel höher sind, als der Kläranlagenablauf liegt darin begründet, daß diese Substanz in kommunalen Kläranlagen zum Großteil abgebaut wird (vgl. Tabelle 7-3). Dies deckt sich auch mit entsprechenden Angaben aus der Literatur [Schramm et al., 2006; Diskowitzky, 2002].

### 9.4.3 Vorbehandlung

Beim Einsatz der untersuchten Verfahren ist eine Vorbehandlung (Abfiltrierung des Feststoffanteils) der zu reinigenden Medien 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 Betriebskosten gesenkt werden können.

Eine Vorreinigung von separierten Krankenhausabwässern aus unterschiedlichen medizinischen Abteilungen (z.B. Intensivstation, Onkologie, Röntgenabteilung) ist auch in anderen Forschungsprojekten durchgeführt worden, die eine Abwasserbehandlung mit anderen Verfahren zum Ziel haben.

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 übernimmt. Beim Einsatz eines Absetztanks muß allerdings eine möglicherweise auftretende Geruchsproblematik durch die Absetz- und Stillstandszeiten berücksichtigt werden.

#### 9.4.4 Abschließende Bewertung

Anhand der, in der vorliegenden Arbeit, beschriebenen 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 untersuchten Technologien (d.h. Anodische Oxidation und Ozonierung) zur Behandlung von Arzneimittelwirkstoffen nachgewiesen werden.

Während die Behandlung von kommunalen Kläranlagenabläufen im kontinuierlichen Betrieb erfolgen konnte, um die Nachweisgrenzen der untersuchten Parameter unterschreiten zu können, mußte beim Einsatz für Krankenhausabwässern auf einen Batchbetrieb übergegangen werden, um vergleichbare Eliminationsraten erzielen zu können.

In Abbildung 9-2 sind die Ergebnisse (dargestellt als Eliminationskurven, bezogen auf die Ausgangssubstanzen Carbamazepin, Diazepam, Sulfamethoxazol und Trimethoprim) der Ozonierung im Labormaßstab für einen Kläranlagenablauf, Abwasser aus einer Krankenanstalt und synthetisches, dotiertes Abwasser vergleichend abgebildet. Die Behandlung wurde jeweils mit 12 L Vorlage und einer Durchflußrate von 90 L/h (bei einem Rohgasförderstrom von 0,5 L O<sub>2</sub>/min) durchgeführt, da sich diese Betriebsbedingungen als optimal für die verwendete Anlagenkonfiguration (Oxy3 O-1011 und Venturi-Injektor) erwies (vgl. Kapitel 7.2.2).

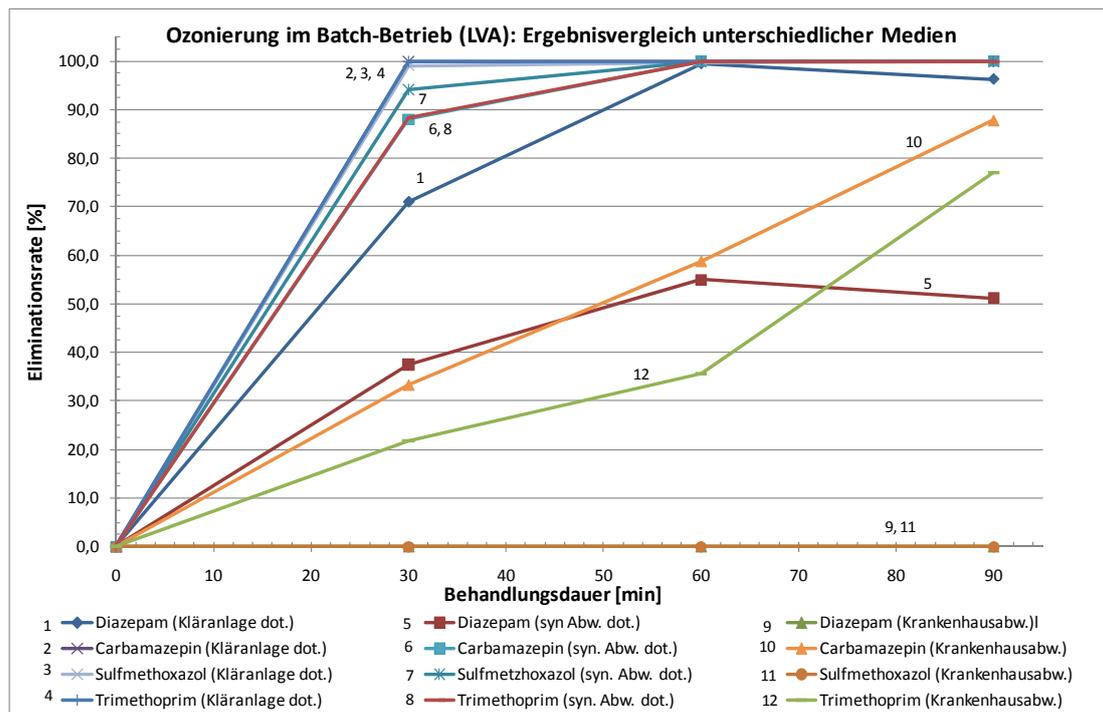


Abbildung 9-2: Medienabhängiger Behandlungseffekt bei der Behandlung mittels Ozon

Wie in Abbildung 9-2 ersichtlich, konnten bei der Behandlung der dotierten Proben aus dem Kläranlagenablauf und den synthetischen Abwasserproben in der Regel deutlich bessere Behandlungsergebnisse erzielt werden, als dies bei den Krankenhausabwässern der Fall war. Dies erklärt sich durch die hohe organische Belastung der unbehandelten Krankenhausabwässer (im Schnitt rund 544 mg O<sub>2</sub>/L an CSB) im Vergleich zum gereinigten Kläranlagenablauf (rund 31 mg O<sub>2</sub>/L an CSB). Da der Organikanteil als Radikalfänger fungiert (vgl. [Zwiener & Frimmel, 2000]), wäre eine vorgeschaltete Behandlung (z.B.: Sedimentation, Filtration) für die zielführende Behandlung der Krankenhausabwässer sinnvoll, um damit den spezifischen Abbau der Arzneimittelrückstände durch Ozon zu erhöhen.

Für die Anodische Oxidation müssen die unterschiedlichen Betriebsbedingungen von Labor- und Technikumsversuchen mitberücksichtigt werden, um die Behandlungserfolge vergleichend bewerten zu können (vgl. Tabelle 9-2).

Tabelle 9-2: Vergleich Elektrodenfläche vs. Durchfluß

Parameter	Labor LVA	TA R01
A: Elektrodenfläche gesamt [cm <sup>2</sup> ]	352	993
Q: Durchfluß [L/h]	26	250
A/Q: Aktive Elektrodenfläche pro Durchfluß [cm <sup>2</sup> h/L]	14	4

Wie Tabelle 9-2 zeigt, stand bei den Versuchen mit der Anodischen Oxidation im Minimum eine aktive Elektrodenfläche von 14 cm<sup>2</sup> pro L Medium /h auf der Laboranlage zur Verfügung, während auf der Technikumsanlage (hier ist nur der kleinste Reaktor aufgeführt) nur eine aktive Fläche von 4 cm<sup>2</sup> vorhanden war. Trotz diesem geringeren A/Q-Verhältnis konn-

ten im Technikumsbereich bessere Resultate erzielt werden. In der Tabelle 9-3 sind die erzielten Behandlungserfolge (ausgedrückt als Eliminationsraten bezogen auf die Ausgangssubstanz) für die Versuche im Labor-, als auch im Technikumsmaßstab, zusammengefaßt. Den Eliminationsraten wurde eine Farbskalierung zugeordnet. Die zugrundegelegten Versuchsdaten sind im Detail in den Anhängen 3.4 bis 3.5 aufgeführt.

Tabelle 9-3: Zusammenfassende Darstellung der durch die Anodische Oxidation (links) und Ozonierung (rechts) erzielten Eliminationsraten von Arzneimittelrückständen und Komplexbildner

Parameter	Laborversuchsanlage LVA [%]					
	Anodische Oxidation			Ozonierung		
	Min.	Max.	MW	Min.	Max.	MW
Carbamazepin	76,93	100,00	88,47	33,33	100,00	66,66
Diazepam	57,03	99,98	78,51	37,50	99,51	68,51
Sulfamethoxazol	99,38	99,90	99,64	94,15	99,92	97,04
Trimethoprim	98,70	99,98	99,34	21,84	99,94	60,89
Erythromycin	85,51	99,97	92,74	50,00	99,91	74,95
Josamycin	72,97	99,99	86,48	97,30	99,98	98,64
Roxithromycin	60,00	99,96	79,98	80,00	99,80	89,90
Coffein	19,44	99,78	59,61	38,89	99,82	69,36
EDTA	14,17	93,27	53,72	12,00	60,00	36,00
NTA	21,11	86,89	54,00	---	12,50	12,50
1,3-PDTA	37,50	58,33	47,92	---	---	---
DTPA	50,00	75,00	62,50	---	---	---
	Technikumsanlage TA [%]					
Carbamazepin	15,00	99,90	57,45	2,00	27,00	14,50
Diazepam	0,00	94,44	47,22	4,00	44,00	24,00
Sulfamethoxazol	0,00	95,24	47,62	7,00	51,00	29,00
Trimethoprim	14,00	98,63	56,32	5,00	33,00	19,00
Erythromycin	23,33	96,97	60,15	10,00	47,00	28,50
Josamycin	53,00	98,70	75,85	0,00	63,00	31,50
Roxithromycin	29,17	95,45	62,31	0,00	32,00	16,00
Coffein	0,00	97,92	48,96	9,00	9,00	9,00
EDTA	6,25	62,22	34,24	4,00	14,00	9,00
NTA	0,00	46,30	23,15	0,00	22,00	11,00
1,3-PDTA	0,00	0,00	---	---	---	---
DTPA	1,96	63,77	32,86	---	---	---

Min...Minimalste Eliminationsrate die für den Parameter aufgezeichnet wurde

Max...Maximale Eliminationsrate die für den Parameter aufgezeichnet wurde

MW...Mittelwert aus Minimal- und Maximalwert

Tabelle 9-3 zeigt, deutlich daß die Anodische Oxidation und die Behandlung mittels Ozon (hier wurden nur die Eliminationsraten mit dem Oxy3-1011 und dem Venturi-Injektor herangezogen) bei Laborversuchen vergleichbare Resultate liefern. Bei den Versuchen auf der

Technikumsanlage schnitt die Ozonierung jedoch deutlich schlechter als die Anodische Oxidation ab. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der eingesetzte Oxy3-1011-Reaktor mit einer maximalen  $O_3$ -Produktion von 1,4 g/h [Oxy3, 2009], für die Durchflußraten im Bereich 290 L/h, zu gering dimensioniert war. Bei den Laborversuchen lagen die Durchflußraten im Gegensatz dazu, im Bereich von 3 L/h bis 90 L/h.

Einzelne geringere Eliminationsraten bei der Anodischen Oxidation auf der Technikumsanlage (Minima und Mittelwerte) sind auf Versuchsreihen zurückzuführen, bei denen die Stromdichte für eine Durchflußrate von 260 L/h bewußt sehr niedrig (Bereich 24,2 bis 27,2 mA/cm<sup>2</sup>) eingestellt wurde. Hierdurch sollten mögliche Effekte bei einer Kombination des Reaktors R01 mit dem Statischen Mischer besser erfaßt werden können.

Ein Vergleich der spezifischen Kosten in € pro m<sup>3</sup> für die Behandlung von Krankenhausabwasser (bzw. hochkontaminierter Branchenabwasser) mit den Kosten für die Behandlung durch eine dem Ablauf einer kommunalen Kläranlage nachgeschaltete Stufe zeigt, daß bei den Branchenabwässern mit deutlich höheren spezifischen Kosten gerechnet werden muß. Während bei der Kalkulation für Branchenabwasser spezifische Kosten von 0,40 bis 0,50 € pro m<sup>3</sup> erhalten wurden, konnten für die Behandlung im Rahmen einer zusätzlichen Kläranlagenstufe geschätzte Kosten im Bereich von 0,05 € 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 bis zu 5,6 €/m<sup>3</sup>. Trotz dieser eher groben Abschätzungen und des Prototypcharakters der, in der vorliegenden Dissertation, eingesetzten Aggregate dürften auch nach einer weiteren Optimierung die Kosten bei der direkten Behandlung von Krankenhausabwasser deutlich höher als bei einer nachgeschalteten Behandlung auf der Kläranlage liegen. Zudem würde eine Behandlung von Krankenhausabwässern nur dann Sinn machen, wenn diese danach in den Vorfluter geleitet werden können, 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 Problemfälle wie z.B. der Chemotherapie von Patienten. Eine mögliche getrennte Behandlung von Krankenhausabwässern könnte sich aus der Notwendigkeit heraus ergeben, das Auftreten und den Eintrag von multiresistenten Keimen in das Ökosystem zu vermeiden. So wurden in Krankenhausabwasser und in kommunalem Abwasser 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 Medika-

mentenbedarfs im Alter dürften hier Arzneimittelrückstände in vergleichsweise hohen Konzentrationen auftreten, da es sich ja um stationäre Einrichtungen handelt.

Generell wäre eine Abschätzung der Arzneimittelkonzentrationen in Abwässer durch mathematische Modelle über die Verbrauchsdaten sinnvoll, da 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 dadurch Umweltqualitätsnormen – ähnlich wie in der Wasserrahmenrichtlinie – entwickelt werden und damit lokale Punktquellen, welche zu einer Überschreitung dieser Vorgabewerte führen, identifiziert und zielgerichtet mit zusätzlichen Behandlungsstufen ausgerüstet werden. [Bergmann et al., 2009].

## 10 Weiterer Forschungsbedarf

Angesichts der komplexen Problemstellung, ein Behandlungsverfahren für Mikroverunreinigungen (Schadstoffkonzentrationen im ng/L bis µg/L-Bereich) zur Eliminierung von Arzneimittel(rückständen) und Komplexbildner in unterschiedlichen Abwassertypen zu entwickeln, ergibt sich fast zwangsläufig auch nach dem erfolgreichen Abschluß dieser Arbeiten weiterer Forschungsbedarf. So bestehen für die Behandlung der untersuchten Medikamente und Industriechemikalien seitens des Gesetzgebers noch keine Vorgaben (wie z.B. Grenzwertregelungen) und auch die Interessensgruppen (z.B. Pharmazeutische Industrie, Abwasserverbände) haben noch keine Regelblätter oder Normen herausgegeben. Forschungsergebnisse werden daher nach wie vor als Datengrundlage für zukünftige Regelwerke dringend benötigt (vgl. Abbildung 10-1).

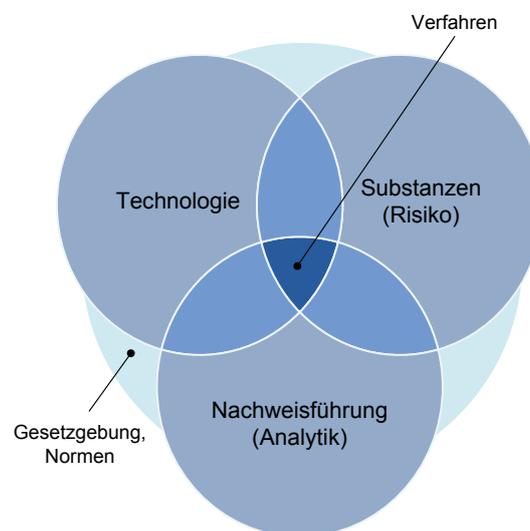


Abbildung 10-1: Charakterisierung des weiteren Forschungsbedarfes

In Abbildung 10-1 sind Themenbereiche schematisch dargestellt, für die unbestritten ein Forschungsbedarf besteht. Aus der Schnittmenge der Themenfelder gehen letztlich die zukünftigen Anforderungen an ein Behandlungsverfahren für weitgehend persistente Mikroverunreinigungen hervor, die durch herkömmliche Abwasserreinigungstechnologien bisher nicht eliminiert werden können.

- **Technologie**

Insbesondere bei der Anodischen Oxidation besteht – trotz der, in dieser Arbeit erzielten, guten Versuchsergebnisse – noch weiterer Forschungsbedarf. Dazu ist vor allem die in situ-Produktion der Oxidationsmittel anzuführen. Vor allem bei stark schwankender Zusammensetzung des zu behandelnden Inputstromes ist nach wie vor die Erzeugung einer Mindestmenge an produziertem Oxidationsmittel, die für einen ausreichenden Behandlungserfolg erforderlich ist, schwierig. Im Bereich der Abwasserdesinfektion wird etwa die Forderung nach einem Überschuß an Oxidationsmittel (etwa 0,2 mg/L freies Chlor im desinfizierten

Wasser) erhoben [ÖNORM EN 12255]. Eine garantierte Oxidationsmittelproduktion könnte nach [DVGW, 2008] auch durch eine modifizierte Bauform der Elektrolysezelle, verbunden mit einer geregelten Zufuhr von Natriumchlorid, gewährleistet werden. Hierzu wären allerdings weitere Versuche notwendig, um die Eignung dieser elektrochemisch gebildeten Oxidantien für die Behandlung von Arzneimittel und Industriechemikalien nachweisen zu können.

Generell sollten die elektrochemischen (Transport-)Vorgänge in der Durchflußzelle noch näher untersucht werden. So müßte überprüft werden, ob die Eliminierungsreaktionen durch eine indirekte Oxidation ablaufen (die Oxidantien also an der Elektrodenoberfläche gebildet und dann im Fluid gelöst werden) oder eine direkte Oxidation vorherrschend ist. Über eine längere Kontaktzeit kann zwar eine größere Menge an Oxidationsmittel für die Behandlung generiert werden, vom energetischen Gesichtspunkt betrachtet, ist die Ausbildung einer Gasphase an der Elektrodenoberfläche jedoch ungünstig, da sie zu einem Anstieg des Zellenwiderstandes führt und so höhere Energiekosten verursacht werden. Im Rahmen von Versuchen müßte daher die Zweckmäßigkeit eines dem Durchflußreaktor nachgeschalteten Nachreaktionsbehälters überprüft werden.

Da der Einsatz von Ozon (Erzeugung mittels Coronaentladung) in der Trinkwasseraufbereitung bereits seit etlichen Jahren gängige Praxis ist, wäre hier die weitere Forschung bei der elektrolytischen Ozonerzeugung anzusetzen. Hier wären vorwiegend werkstoffliche Fragestellungen von Interesse, die zu einer erhöhten Betriebsstabilität dieses alternativen O<sub>3</sub>-Erzeugungsverfahrens führen könnte.

Ein weiterer Punkt wäre die Kontaktierung bei der konstruktive Vorgaben im Fokus von Untersuchungen stehen sollten. D.h. ab welchen Baugrößen ist eine Blasensäule, wann ein Venturi-Injektor für die Einbringung des Oxidationsmittels vorteilhafter?

- **Substanzen (Risikoabschätzung)**

Derzeit sind in Österreich rund 11.800 [Apothekerkammer, 2009] Arzneimittelpräparate zugelassen. Angesichts dieser hohen Anzahl an Medikamenten ist es sinnvoll, Substanzgruppen zu identifizieren, die bedingt durch ihre Verbrauchszahlen, Eigenschaften und ihr Verhalten in der Umwelt ein Risiko darstellen können. Nach einer Nutzen/Risiko-Analyse könnten Grenzwertregelungen (und damit Vorgaben für eine potentiell Behandlungsvorgehen) seitens des Gesetzgebers erlassen werden.

[Bergmann et al., 2008] führten zur Bewertung von Umweltrelevanzen von Arzneimitteln eine zweistufige Methodik ein. So wurde in einem ersten Schritt ein Screening anhand der Parameter: Verkaufsmenge, Wirkung und Verhalten sowie der Konzentration in der Umwelt eine Einschränkung auf wenige relevante Substanzen vorgenommen. Diese wurden dann Einzelstoffbewertungen unterzogen und so eine Gesamt-Bewertung zur Umweltrelevanz abgegeben (vgl. Anhang 2.1 bis 2.11).

Forschungsbedarf besteht weiters zu den Eintragungspfadern von Arzneimittel in das aquatische Ökosystem und zu den Abbauvorgängen (Metabolismen), denen sie nach ihrem Eintrag unterworfen sind (so wäre etwa bei Veterinärarzneimitteln das Abbauverhalten und die Metabolitenbildung in Böden von Interesse). Zudem fehlen laut [Bergmann et al., 2008] noch Langzeitstudien über die Auswirkungen von Arzneimitteln und deren Metaboliten auf Organismen unterschiedlicher Trophiestufen (vgl. Fick et al., 2010]). So ist auch zu prüfen, ob es bei Vorhandensein von Wirkstoffgemischen (wie dies etwa in kommunalen Abwässern und Abwässern aus medizinischen Einrichtungen der Fall ist) zu einer unerwünschten Synergiewirkung im Vergleich zu den Einzelsubstanzen kommt.

- **Nachweisführung des Behandlungsergebnisses (Analytik)**

Die Nachweisführung des Behandlungserfolges stellt einen wichtigen Aspekt dar. Mangels derzeit gültiger gesetzlichen Regelungen (Grenzwerte) bei Arzneimitteln können keine verbindlichen Zielvorgaben für ein Behandlungsverfahren gestellt werden. Im Rahmen der, in dieser Arbeit beschriebenen, Behandlungsversuche wurden zur Quantifizierung des Behandlungserfolges daher die Analysengrenzen (d.h. < Nachweisgrenze) herangezogen.

Sinnvoll wäre die Entwicklung von Analysenmethoden bzw. Summenparametern, die auch einem chemischen Laien (wie etwa bei Kläranlagenpersonal oder Haustechnikern in Industriebetrieben und Krankenanstalten der Fall) – bei möglichst geringem analytischen Aufwand – eine verlässliche Nachweisführung des Behandlungserfolges erlauben. Denkbar wäre hier der Einsatz von Schnelltest zur Messung der Biotoxizität. Des weiteren könnte auch eine schnelle Erfassung des Oxidationspotentials (in mg/L Substanz) in Frage kommen, welches über einen photometrischen Schnelltest ermittelt werden könnte. Dabei wäre zu untersuchen, welche Querempfindlichkeiten bei Vorhandensein von unterschiedlichen Oxidantien in einer Lösung (etwa OH-Radikale, Ozon, Persulfate) bestehen. Zusätzlich dazu könnte über zertifizierte, externe Fachanstalten eine Überprüfung von Behandlungsleistungen und Meßergebnissen an den Anlagen, in vorgegebenen Intervallen, erfolgen. Als Parameter für den Abbau könnten dabei etwa Carbamazepin oder die Komplexbildner EDTA und NTA eingesetzt werden.

## 11 Zusammenfassung

Da Arzneimittel(rückstände) und Industriechemikalien (wie z.B. Komplexbildner) mit den konventionellen Behandlungsstufen auf kommunalen Kläranlagen nur unzureichend behandelt und abgebaut werden können, kommt es über die Abläufe zum Eintrag dieser Substanzen in aquatische Ökosysteme. Studien [Fick et al., 2010; Balcioglu & Ötker, 2003; Bergmann et al., 2008] haben gezeigt, daß diese Stoffe aufgrund ihres Verhalten und ihrer ökotoxikologischen Wirkung (Eintrag von hormonaktiven Substanzen, Ausbildung von Antibiotikaresistenzen) von umweltrelevanter Bedeutung für das aquatische Ökosystem sein können. Eine zusätzliche Priorität erlangt diese Problematik durch die steigende Lebenserwartung [Statistik Austria, 2009a] und die damit einhergehenden höheren Medikamentenverbräuche der Bevölkerung [Apothekerkammer, 2001-2009]. Eine Vermeidung des Eintrages durch Wirkstoffsubstitution auf Verbraucherseite einerseits bzw. die Entwicklung von Verfahren zur Behandlung kontaminierter Stoffströme andererseits ist daher im Sinne des Vorsorgeprinzips. Die vorliegende Dissertation wurde im Rahmen eines mehrjährigen Forschungsprojektes – mit Start Juni 2006 – wurden am Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik (IAE) erstellt. Dabei wurden zwei innovative Abwasserreinigungstechnologien untersucht und auf ihre Eignung hin überprüft, Arzneimittel und Komplexbildner in diversen Abwässern (geklärtes Abwasser aus einem kommunalen Kläranlagenablauf, Abwasser aus einem Industriebetrieb der Elektronikbranche, Krankenhausabwasser aus einer Mischkanalisation und synthetisches Abwasser) behandeln zu können.

Zum Einsatz kam dabei die sogenannte **Anodische Oxidation**, welche über Bordotierte Diamantelektroden in situ aus dem zu behandelnden Fluid unter Anlegung von Gleichspannung Oxidantien erzeugt. Diese werden genutzt, um die Arzneimittel und Komplexbildner in der Abwassermatrix abzubauen bzw. zu eliminieren (d.h. eine Abspaltung funktioneller Gruppen aus den Ausgangsubstanzen, womit diese ihre ursprünglichen Wirkungen verlieren). Bei den – in einen Durchflußreaktor – eingesetzten Elektroden sind dotierte Diamantpartikel auf einem folienartigen Kunststoffträger mechanisch aufgebracht. Diese Sonderform von Diamantelektroden verfügt damit über eine große mechanische und chemische Stabilität sowie ein starkes oxidatives Potential [Maier, 2008] das für die Behandlung der untersuchten Substanzen eingesetzt wurde.

Als weitere, optionale Verfahrensstufe für die kontaminierten Abwässer kam eine **Behandlung mit Ozon (Ozonierung)** zum Einsatz. Auch hier sollte durch einen oxidativen Angriff eine Eliminierung der Arzneimittelwirkstoffe und Komplexbildner hervorgerufen und untersucht werden. Für die Generierung des O<sub>3</sub> wurde zunächst eine elektrolytische Erzeugung mittels Volldiamantelektroden (und in späterer Folge Bordotierte Diamantelektroden auf einem Titanträger) herangezogen. Angesichts von anhaltenden Instabilitäten beim Betrieb des Reaktors, die auch durch das Setzen diverser Optimierungsmaßnahmen nicht nachhaltig verbessert werden konnten, erfolgte danach eine Umrüstung auf die Bereitstellung des Ozons mittels Coronaentladung. Für die Einbringung des Ozons in das zu behandelnde Abwasser wurde zunächst eine Reaktionssäule (mit und ohne Füllkörper) genutzt, in dem das Oxidands im Gegenstrom zum Abwasser geführt wurde. Zur Verbesserung der Kontaktie-

rung konnte diese Säule mit einer Zerstäuberdüse und Füllkörper ausgestattet werden. In den späteren Versuchen wurde für die Einbringung des Ozons in den zu behandelnden Abwasserstrom ein Venturi-Injektor eingesetzt. Bedingt durch die kompakte Bauweise, den stabilen Betrieb und die intensive Durchmischung bei hohen Volumenströmen wurde diese Kontaktierungsmethode bei weiterführenden Versuchen beibehalten.

Sowohl für die Anodische Oxidation als auch für Behandlung mittels Ozon (d.h. Ozonierung) wurde der Effekt eines nachgeschalteten statischen Mischers auf den Behandlungserfolg untersucht. Entsprechende Versuche hierzu sind auf Anlagen im Labormaßstab als auch im Technikum auf einem Kläranlagenareal durchgeführt worden. Durch eine stufenlose Verstellbarkeit der Querschnittsverengung des Mischers konnte der erzielbare Effekt auf die Abbauleistung genauer untersucht werden. So wurden die Abbaukurven mit der Zunahme der Querschnittsverengung stetig steiler. Für die Quantifizierung des Behandlungserfolges wurden diverse Arzneimittel (etwa das Antiepileptikum Carbamazepin, das Sedativum Diazepam sowie diverse Antibiotika wie Trimethoprim, Sulfamethoxazol und Josamycin) analytisch erfaßt und die Konzentrationen vor und nach der Behandlung gemessen und miteinander verglichen. Des weiteren wurden auch die Gehalte an Komplexbildner wie etwa EDTA und NTA in den gezogenen Proben analysiert. Für diese erweiterten Analysetätigkeiten wurde das Umweltbundesamt (UBA) in Wien beauftragt. Aus den erhaltenen Analysendaten konnten u.a. auch Schwankungen in den Arzneimittelkonzentrationen des unbehandelten Kläranlagenablaufes erfaßt und mit den Verbrauchszahlen der betreffenden Substanzen aus den maschinellen Heilmittelabrechnungen [Hauptverband der Sozialversicherungsträger, 2010] verglichen werden. So konnten insbesondere für die Antibiotika Erythromycin, Josamycin und Roxithromycin deutlich saisonale Abhängigkeiten (Anstieg der Verbräuche und damit korrelierend der Konzentrationen im Kläranlagenablauf während der Wintermonate) nachgewiesen werden.

Im Rahmen der ersten, im Labormaßstab durchgeführten, Untersuchungen wurden Versuche mit synthetischem Abwasser betrieben, welches mit Arzneimittelwirkstoffen und Komplexbildnern versetzt waren. Zusätzlich erfolgten auch Versuche mit EDTA-Vorlagen im mg/L-Bereich. Daher konnte eine behandlungsbedingte Konzentrationsabnahme mit Hilfe einer komplexometrischen Titration nachgewiesen werden. Im Labormaßstab wurden weitere Versuche mit unterschiedlichen Durchflußraten (3 bis zu 90 L/h für die Ozonbehandlung, 3 bis 26 L/h für die Anodische Oxidation) durchgeführt. Bei den Durchflußreaktoren der Anodischen Oxidation erfolgte eine Steuerung der Oxidationsmittelproduktion über die angelegte Stromdichte an die Plattenelektroden (20 bis 45,5 mA/cm<sup>2</sup> für die Proben aus den Kläranlagenablauf, 30 bis 68 mA/cm<sup>2</sup> für Versuche mit teilweise hochbelasteten Branchenabwässern). Neben Versuchen im kontinuierlichen Betrieb erfolgten auch Versuchsreihen im Batch-Betrieb. Diese erwiesen sich besonders für die Behandlung von Medien mit hohen CSB-Gehalten (z.B. Laugen mit einem CSB-Gehalt > 35.000 mg/L) als sinnvoll, da in diesen Fällen ein einziger Durchlauf durch die Reaktorzone nicht ausreichend ist. Bei der Behandlung mit Ozon wurde die Produktion des Oxidationsmittels über den Rohgasförderstrom (Sauerstoff) in die Kathodenröhre des Generators reguliert, eine Einstellung von 0,5 L O<sub>2</sub>/min er-

wies sich dabei als optimal. Die Einbringung des  $O_3$  in die Abwässer wurde mittels Venturi-Injektor durchgeführt, die Regulierung des Oxidans-Ansaugdruckes erfolgte über die Drehzahlregulierung der für die Förderung des Abwasserstromes eingesetzten Schlauchpumpe. Beim eingesetzten Injektor konnte ein optimaler Betrieb bei einer Durchflußrate von 90 L/h verzeichnet werden. Sowohl bei der Anodischen Oxidation als auch bei der Behandlung mittels Ozon konnten bei Laborversuchen Eliminationsraten  $> 99\%$  bezogen auf die jeweilige Ausgangskonzentration der Arzneimittel erzielt werden. Generell zeigte sich, daß die untersuchten Komplexbildner (EDTA, NTA, 1,3-PDPA, DTPA) – bedingt durch ihre Struktur – schwerer zu behandeln waren als die Pharmazeutika. Auch bei diesen konnten Unterschiede im Behandlungserfolg beobachtet werden, so zeigten etwa Diazepam und Carbamazepin geringere Behandlungserfolge als die Antibiotika.

An einer Technikumsanlage wurden ab Dezember 2007 Versuche im Ausmaß von insgesamt rund 300 Stunden betrieben. Da diese Anlage im Bypass zum Kläranlagenablauf betrieben wurde und die Vorlage aus einer vorhandenen Probenahmestation der Kläranlage stammte, konnten die Versuche unter realitätsnahen Bedingungen durchgeführt werden. Während der Versuchstätigkeiten wurde die Technikums-Anlage sukzessive erweitert und deren Automatisierungsgrad erhöht. So erfolgte etwa die Installation einer Umpoleinheit für die insgesamt drei Durchflußreaktoren (R01, R02, R03), der Anodischen Oxidation und der Einbau einer automatischen Probenahmestation. In mehreren Versuchsreihen wurde vor allem an der Technikumsanlage die Behandlung des Kläranlagenablaufes in Form einer zusätzlichen Reinigungsstufe realitätsnah erprobt. Dabei wurden unterschiedliche Reaktor-anordnungen (Parallel- und Serienschaltung), Variationen der Stromdichte und Durchflußrate sowie Kombinationen zwischen Anodischer Oxidation und Ozonierung sowie der Einsatz von Katalysatoren und statischer Mischer als Zusatzaggregate, erprobt. Die Reaktoren der Anodischen Oxidation wurden dabei mit Durchflußraten von 100 bis 290 L/h pro Reaktor betrieben, die Stromdichten variierten dabei von 24 bis 43 mA/cm<sup>2</sup>. Ein Vergleich der Behandlungsergebnisse für die Reaktorgrößen (Parallel- und Serienschaltungen) und variierten Stromdichten zeigt, daß im Hinblick auf die spezifischen Betriebskosten € pro m<sup>3</sup> eher eine Vergrößerung der aktiven Elektrodenoberfläche, denn eine Erhöhung der angelegten Stromdichte, sinnvoll ist.

Hinsichtlich der Fragestellung, ob eine zentrale oder dezentrale Anwendung des entwickelten Behandlungsverfahrens angestrebt werden sollte, zeigte sich, daß die diffusen Einleitungen aus privaten Haushalten deutlich gegenüber den Frachten aus Krankenhäusern überwiegen. Dies entspricht für den Einsatz des entwickelten Verfahrens als zusätzliche, nachgeschaltete Behandlungsstufe für geklärte Abläufe von Abwasserreinigungsanlagen, wobei hierfür die spezifischen Behandlungskosten um die 0,05 € pro m<sup>3</sup> liegen. Ein möglicher Einsatz auf dezentraler Ebene ist daher eher unter dem Gesichtspunkt der Verhinderung eines potentiellen Eintrags von multiresistenten Keimen in das Ökosystem (z.B. über Krankenhausabwasser) zu sehen. Auf Basis der Versuchsergebnisse wäre – nach einer vorgelagerten Risikoabschätzung – der Einsatz der neuen Technologie für einzelne, lokale Punktquellen, zu untersuchen.

## 12 Verzeichnisse

### 12.1 Tabellen

Tabelle 2-1: Oxidationspotential verschiedener Oxidationsmittel nach .....	5
Tabelle 2-2: Übersicht gängiger Elektroden .....	7
Tabelle 2-3: Übersicht der Vor- und Nachteile beim Einsatz der MPCVD-Elektrode zur Ozonerzeugung .....	16
Tabelle 2-4: Wärmeleitfähigkeit unterschiedlicher Materialien .....	16
Tabelle 2-5: Thermische Längenausdehnungskoeffizienten $\alpha$ unterschiedlicher Materialien	18
Tabelle 2-6: Technische Daten OG Oxy3 O-1011 .....	22
Tabelle 2-7: Verfahrensvergleich elektrolytische Ozonproduktion und Erzeugung mittels Corona-Entladung .....	23
Tabelle 2-8: Verfahren für die Dispergierung von Gasen in Wasser .....	24
Tabelle 2-9: Technische Daten Venturi-Injektor, Laboranlage .....	29
Tabelle 2-10: Technische Daten Venturi-Injektor, Technikumsanlage .....	30
Tabelle 3-1: Im Projekt eingesetzte Arzneimittel und Industriechemikalien im Abwasser .....	34
Tabelle 3-2: Im Projekt eingesetzte zusätzliche Leitsubstanzen für hormonaktive Substanzen im Abwasser .....	35
Tabelle 3-3: Verteilungskoeffizient und Löslichkeit der untersuchten Arzneimittel .....	36
Tabelle 3-4: Detektierte Konzentrationen an Carbamazepin in Abhängigkeit vom Gewässertyp .....	37
Tabelle 3-5: Ermittelte Verbräuche ausgewählter Medikamente .....	42
Tabelle 4-1: Eingesetzte Reaktoren für die Anodische Oxidation, Rohdaten .....	44
Tabelle 4-2: Technische Daten der eingesetzten Netzgeräte .....	45
Tabelle 4-3: Eingesetzte Reaktoren für die elektrolytische Ozongewinnung .....	46
Tabelle 4-4: Technische Daten des Netzgerätes für die elektrolytische Ozongewinnung .....	46
Tabelle 4-5: Übersicht der verwendeten Netzgeräte .....	48
Tabelle 4-6: Daten der Durchflußzellen für die Technikumsanlage .....	50
Tabelle 5-1: Übersicht der Vorversuchsbedingungen .....	54
Tabelle 5-2: Übersicht der Bedingungen zu den UBA-Versuchen .....	55
Tabelle 5-3: Übersicht der Bedingungen zu den Versuchen mit den Branchenabwässern ...	56
Tabelle 5-4: Versuchsbedingungen zur photometrischen Bestimmung des gelösten Ozons	57

Tabelle 5-5: Übersicht Toxizitäts-Versuche.....	57
Tabelle 5-6: Übersicht Vorversuche-Ozonierung .....	58
Tabelle 5-7: Übersicht UBA-Ozonierung .....	58
Tabelle 5-8: Übersicht industrielle Branchenabwässer-Ozonierung .....	59
Tabelle 5-9: Übersicht Elektrodenbauformen.....	60
Tabelle 5-10: Übersicht zur Kombination von Anodischer Oxidation & Ozonierung .....	60
Tabelle 5-11: Vorversuch an der TA .....	62
Tabelle 5-12: Weitere Versuche auf der Technikumsanlage .....	62
Tabelle 5-13: Serienschaltungen der Reaktoren auf der Technikumsanlage .....	63
Tabelle 5-14: Übersicht zur Behandlung von Branchenabwasser im Labor .....	63
Tabelle 5-15: Übersicht der Optimierungsversuche zur Ozonierung im Labor .....	64
Tabelle 5-16: Übersicht der Kombinationsversuche im Labor bei einem Durchfluß von 26 L/h .....	65
Tabelle 5-17: Übersicht der durchgeführten Kombinationsversuche im Technikum .....	66
Tabelle 5-18: Übersicht Kombinationsversuche-erweiterter Feldversuch .....	66
Tabelle 6-1: Synthetisches Abwasser, Zusammensetzung gemäß .....	68
Tabelle 6-2: Einwaagen für die Stammlösung.....	69
Tabelle 6-3: Übersicht der Einstellungen für die automatische Probenahme .....	72
Tabelle 7-1: Übersicht der Konzentrationsbereich der untersuchten Leitsubstanzen .....	78
Tabelle 7-2: Frachtenvergleich Kläranlage vs. Krankenhaus.....	79
Tabelle 7-3: Coffeinkonzentrationen im Zu- und Ablauf des RHV Leoben.....	79
Tabelle 7-3: Ergebnisse - Leuchtbakterientest und Algentoxizität .....	110
Tabelle 8-1: Kostenvergleich für Fallbeispiel 1.....	113
Tabelle 8-2: Abschätzung Peripheriegeräte – Fallbeispiel 1 .....	113
Tabelle 8-3: Betriebskosten – Fallbeispiel 1.....	114
Tabelle 8-4: Anschaffungskosten und sonstige Vorgaben – Fallbeispiel 2 .....	116
Tabelle 8-5: Anschaffungskosten für Zusatzaggregate – Fallbeispiel 2.....	116
Tabelle 8-6: Betriebskosten – Fallbeispiel 2.....	116
Tabelle 8-7: Betriebskosten – Fallbeispiel 2.....	118
Tabelle 8-8: Spezifische Jahreskosten für die Ozonierung und der Pulveraktivkohle- Verfahren .....	119
Tabelle 9-1: Frachten im LKH-Abwasser, bezogen auf den Kläranlagenablauf.....	128

Tabelle 9-2: Vergleich Elektrodenfläche vs. Durchfluß .....	130
Tabelle 9-3: Zusammenfassende Darstellung der durch die Anodische Oxidation (links) und Ozonierung (rechts) erzielten Eliminationsraten von Arzneimittelrückständen und Komplexbildner .....	131

## 12.2 Abbildungen

Abbildung 2-1: Arbeitsbereich für unterschiedliche Elektrodenmaterialien bezogen auf das Potential der Standardwasserstoffelektrode nach.....	6
Abbildung 2-2: Herstellung von BDD-Elektroden auf einem Kunststoffträger .....	8
Abbildung 2-3: Mono- und bipolare Schaltungsmöglichkeit .....	8
Abbildung 2-4: Stromdichte bei einer Plattenelektrode .....	9
Abbildung 2-5: Schema einer Reaktorzelle mit sechs plattenförmigen Diamantelektroden – Spannungsquelle (1), Gehäuse (2), zu behandelndes Fluid (3), Diamantelektrode (4), Kontaktierungselektroden (5).....	10
Abbildung 2-6: Im Projekt eingesetzte Produktionsverfahren für Ozon.....	13
Abbildung 2-7: Komponenten für den Betrieb eines auf Elektrolyse basierenden Ozongenerators und nachgeschaltete Aggregate.....	14
Abbildung 2-8: Schematischer Aufbau des Generators zur elektrolytischen Ozongewinnung, adaptiert von .....	15
Abbildung 2-9: Eingesetzte Anodentypen (a) einseitig beschichtet, (b) beidseitig beschichtet, (c) Kathode.....	17
Abbildung 2-10: Schematischer Aufbau, Corona-Entladung zur Ozonerzeugung .....	19
Abbildung 2-11: Ozonerzeugung mittels stiller elektrischer Entladung – Ozongenerator inklusive Hilfsaggregate und Reaktionskammer .....	20
Abbildung 2-12: Ozonerzeugung mittels Kathodenröhre – Versuchsaufbau im Projekt .....	21
Abbildung 2-13: Im Projekt eingesetzte Kontaktierungsmethoden für die Ozonierung .....	25
Abbildung 2-14: Schematische Darstellung der Reaktionssäule; A: ohne Füllkörper; B: mit Füllkörper; C: mit Füllkörper und O <sub>3</sub> -Absaugung .....	25
Abbildung 2-15: Schematische Darstellung von Blasensäulen; A: Batch-Betrieb im Labormaßstab mit möglichen O <sub>3</sub> -Verteilern; B: Kontinuierlicher Betrieb im Technikumsmaßstab.....	27
Abbildung 2-16: Schematischer Aufbau eines Venturi-Injektors für die Kontaktierung von O <sub>3</sub> mit Wasser .....	28
Abbildung 2-17: Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeiten und des Differenzdruckes $\Delta p$ vom eingestellten Volumenstrom Q, Laboranlage .....	30

Abbildung 2-18: Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeiten und des Differenzdruckes $\Delta p$ vom eingestellten Volumenstrom $Q$ , Technikumsanlage .....	31
Abbildung 2-19: Links: Schematischer Aufbau des Statischen Mischers für die Labor- und Technikumsversuche; Rechts: Aufnahme vom Einsatz des Mischers im Laborbereich .	32
Abbildung 2-20: Durchtrittsgeschwindigkeit im Statischen Mischer in Abhängigkeit von der axialen Verschiebung der Mischerkomponenten .....	33
Abbildung 3-1: Mögliche Eintragspfade von Arzneimitteln in das aquatische Ökosystem .....	37
Abbildung 3-2. Altersstruktur und Verbrauch an Arzneimittel.....	40
Abbildung 3-3: Abhängigkeit des Medikamentenverbrauches vom Lebensalter.....	40
Abbildung 3-4: Saisonale Schwankungen im Verbrauch von Diazepam .....	43
Abbildung 3-5: Saisonale Schwankungen im Verbrauch von Roxithromycin .....	43
Abbildung 4-1: Elektrodenfläche (links), Katalysator mit Gehäuse (Mitte), Katalysator auf Mischoxid-Basis .....	45
Abbildung 4-2: Trockenraum mit Steuerung (links); Naßraum mit den Reaktoren (rechts) ...	47
Abbildung 4-3: links: Netzgeräte von vorne; rechts: Anschlüsse der Netzgeräte hinten; oben: Umpoleinrichtung .....	49
Abbildung 4-4: Netzgeräte-Display mit Soll- und Istwert .....	49
Abbildung 4-5: links: Umpolung; rechts: SPS-Steuerung .....	51
Abbildung 4-6: Programmoptionen (links); Abfrage der Ein- und Ausgänge der SPS-Steuerung (rechts) .....	51
Abbildung 4-7: Statusbildschirm (links) und Aufzeichnungsparameter (rechts) .....	52
Abbildung 5-1: Übersicht der Versuchsreihen aus der ersten Projektphase .....	53
Abbildung 5-2: Übersicht der Versuchsreihen aus der zweiten Projektphase.....	61
Abbildung 6-1: Kläranlagenablauf .....	70
Abbildung 6-2: Probenahme.....	70
Abbildung 6-3: Mischprobe RHV .....	70
Abbildung 6-4: Probenahme.....	70
Abbildung 6-5: Kanal .....	70
Abbildung 6-6: Mischprobe Krankenhaus .....	70
Abbildung 7-1: Konzentrationen für Trimethoprim (linke Skala) und Carbamazepin (rechte Skala) in den beprobten Kläranlagenabläufen .....	80
Abbildung 7-2: Konzentrationen für Erythromycin und Josamycin in den beprobten Kläranlagenabläufen .....	81
Abbildung 7-3: Konzentrationen für Coffein in den beprobten Kläranlagenabläufen .....	81

Abbildung 7-4: Vorversuche zur Anodischen Oxidation mit synthetischem Abwasser und EDTA.....	83
Abbildung 7-5: Eliminationsraten der untersuchten Leitsubstanzen für unterschiedliche Durchflußraten bei einer konstanten Stromdichte $j$ von $45,5 \text{ mA/cm}^2$ .....	84
Abbildung 7-6: Eliminationsraten der untersuchten Leitsubstanzen bei unterschiedlichen Stromdichten $j$ ( $22,7 / 37,5 / 45,5 \text{ mA/cm}^2$ ) und einer konstanten Durchflußrate $Q$ von $2 \text{ L/h}$ .....	85
Abbildung 7-7: Behandlungsversuche im Batchbetrieb mit Krankenhausabwasser, filtriert ..	86
Abbildung 7-8: Kontinuierliche Behandlung (Krankenhaus), unterschiedlichen Stromdichten .....	86
Abbildung 7-9: Kontinuierliche Behandlung von Krankenhausabwasser bei unterschiedlichen Durchflußraten und konstanter Stromdichte von $j = 68,2 \text{ mA/cm}^2$ .....	87
Abbildung 7-10: Behandlungsversuche mit Krankenhausabwasser im Batchbetrieb mit unterschiedlicher Behandlungsdauer.....	88
Abbildung 7-11: Erzielbare Ozonkonzentration bei unterschiedlichen Einstellungen des Fördergasstromes an Sauerstoff.....	89
Abbildung 7-12: Relativer EDTA-Abbau bei unterschiedlichen Einstellungen des Sauerstoff-Fördergasstromes .....	90
Abbildung 7-13: Unterdruck am Ozoneinlaß des Venturi-Injektors in Abhängigkeit von der Durchflußrate der Laborpumpe zur Förderung des Fluids .....	91
Abbildung 7-14: Abbaukurven für EDTA bei unterschiedlichen Durchflußraten des behandelten Fluids.....	92
Abbildung 7-15: Abbaukurven für EDTA bei unterschiedlichen Fluid-Durchflußraten und unter Einsatz eines statischen Mischers .....	93
Abbildung 7-16: Abbaukurven für Sulfamethoxazol bei unterschiedlichen Durchflußraten....	94
Abbildung 7-17: Abbaukurven für Sulfamethoxazol in realem und synthetischen Abwasser bei Batchbehandlung, je $12 \text{ L}$ Vorlage, dotiert mit Stammlösung, Fluid-Durchflußrate $90 \text{ L/h}$ .....	94
Abbildung 7-18: Abbaukurven für Diazepam in realem und synthetischen Abwasser bei Batchbehandlung und vergleichbaren Bedingungen wie in Abbildung 7-17 .....	95
Abbildung 7-19: Abbaukurven für Trimethoprim bei einer Kombination beider Verfahren, V...Vorlage, LR...Laborreaktor (Anodische Oxidation), O3...Ozonierung mit Venturi-Injektor .....	96
Abbildung 7-20: Eliminationsraten für Carbamazepin bei unterschiedlichen Stromdichten und Reaktorgrößen ( $R01 < R02 < R03$ ).....	97
Abbildung 7-21: Abhängigkeit der Zellspannung der Reaktoren R01 bis R03 von unterschiedlichen Stromdichten .....	98

Abbildung 7-22: Abhängigkeit der Zellspannung der Reaktoren R01 bis R03 von der Durchflußrate des zu behandelnden Mediums .....	99
Abbildung 7-23: Gehalt an gebundenem Chlor in Abhängigkeit von Stromdichte und Reaktorfläche (UB...unbehandelte Vorlage, R1K...Reaktor R01 mit Katalysator, R2K...Reaktor R02 mit Katalysator, R3K...Reaktor R03 mit Katalysator, R1KSM...Reaktor R01 mit Katalysator und nachgeschaltetem statischen Mischer) .....	100
Abbildung 7-24: Parallelschaltung der Reaktoren der Technikumsanlage und dabei erzielte Eliminationsraten für den Parameter Carbamazepin .....	101
Abbildung 7-25: Vergleich der Schaltung R01-R02-K mit R03-K der Technikumsanlage am Beispiel der Elimination des Parameters Sulfamethoxazol in behandeltem Medium ...	101
Abbildung 7-26: Vergleich der Schaltung R01-R02-K mit R03-K der Technikumsanlage am Beispiel der Elimination des Parameters Carbamazepin im behandelten Medium.....	102
Abbildung 7-27: Untersuchung des Katalysatoreffektes an der Technikumsanlage am Beispiel des Parameters EDTA (V...Vorlage, R01K...Reaktor 1 mit Katalysator).....	103
Abbildung 7-28: Untersuchung des Katalysatoreffektes auf der Technikumsanlage am Beispiel des Parameters Josamycin (V...Vorlage, R01K...Reaktor 1 mit Katalysator)	103
Abbildung 7-29: Untersuchung der Konfiguration Reaktor R01 mit dem statischen Mischer des Ozongenerators (d.h. R01K-SM) auf der Technikumsanlage am Beispiel des Parameters Erythromycin (V...Vorlage, R01K...Reaktor 1 mit Kat., SM...Statischer Mischer) .....	104
Abbildung 7-30: Druckkurven des Ozongenerators auf der Technikumsanlage – vor und nach der Optimierung (M...Messung).....	105
Abbildung 7-31: Behandlung mit Ozon auf der Technikumsanlage, Auswertung am Beispiel der Roxithromycin-Eliminierung (V...Vorlage, OG...Ozonierung).....	106
Abbildung 7-32: Behandlung mit Ozon und Statischem Mischer (Stufe 4) auf der Technikumsanlage, Auswertung am Beispiel EDTA-Eliminierung (V...Vorlage, OG...Ozonierung, SM...Statischer Mischer).....	106
Abbildung 7-33: Behandlung mit Ozon und Statischem Mischer auf der Technikumsanlage, Auswertung am Beispiel Sulfamethoxazol (V...Vorlage, OG...Ozonierung, SM...Statischer Mischer) .....	107
Abbildung 7-34: Kombinationsbehandlung auf der Technikumsanlage, Auswertung am Beispiel Josamycin (ZU...Zulauf, V...Vorlage, R1K...Reaktor R01 mit Katalysator, OG...Ozonierung, SM...Statischer Mischer).....	108
Abbildung 7-35: Abhängigkeit der Kolonie bildenden Einheiten (KBE) im Kläranlagenablauf von einer nachgeschalteten Behandlung (Anodische Oxidation und BALS-Reaktor)...	109
Abbildung 7-36: Verringerung der Log-Stufen an KBE durch eine Nachbehandlung des Kläranlagenablaufes .....	110

Abbildung 8-1: Spezifische Ausbaurkosten von elf UV-Anlagen im Einzugsgebiet von Isar und Würm (Bruttoinvestitionskosten einschließlich Nebenkosten in €/EGW in Abhängigkeit von der Ausbaugröße in EGW .....	118
Abbildung 9-1: Übersicht der festgestellten Einflußfaktoren auf die erzielbaren Eliminationsraten bei Anodischer Oxidation (links) und Ozonierung (rechts) .....	121
Abbildung 9-2: Medienabhängiger Behandlungseffekt bei der Behandlung mittels Ozon ...	130
Abbildung 10-1: Charakterisierung des weiteren Forschungsbedarfes.....	134
Abbildung 0-1: Reaktor für die Behandlung der UBA-Versuche .....	3
Abbildung 0-2: Schlauchpumpe und Reaktor, Branchenabwasser-Versuche.....	3
Abbildung 0-3: Reaktor mit Meßarmatur inkl. Sensoren und Katalysator .....	3
Abbildung 0-4: Vorlage und Membranpumpe, UBA-Versuche.....	3
Abbildung 0-5: Reaktoren, Meßarmatur und Katalysator .....	3
Abbildung 0-6: Ausschnitt der Meßarmatur, Blasenbildung aufgrund der Oxidationsmittel .....	3
Abbildung 0-7: Prototyp des OG im Abzug + Reaktionskammer (links).....	IV
Abbildung 0-8: Reaktionskammer .....	IV
Abbildung 0-9: Eindüsung des erzeugten Ozons .....	IV
Abbildung 0-10: Volldiamantelektroden, gummiummantelt .....	IV
Abbildung 0-11: Keramikträger mit Gummierung .....	IV
Abbildung 0-12: Diamantelektroden auf Ti-Oxid-Träger (links einseitig, rechts doppelseitig beschichtet).....	IV
Abbildung 0-13: Prototyp d. Ozongenerator, links: O <sub>3</sub> -Öffnung, rechts: H <sub>2</sub> -Öffnung .....	IV
Abbildung 0-14: Weiterentwickelter Ozongenerator, links: Abwasserpumpe, rechts: Elektrolytpumpe .....	V
Abbildung 0-15: Zufuhr des generierten Ozons in die Reaktionssäule .....	V
Abbildung 0-16: Membran .....	V
Abbildung 0-17: Innere des Elektrolyttanks .....	V
Abbildung 0-18: Reaktions-Säule mit Glasperlen, 6 mm.....	5
Abbildung 0-19: Ozonerzeugung mittels Corona-Entladung, Venturi-Injektor.....	VI
Abbildung 0-20: Poröse Körper für den Einsatz in einer Blasensäule.....	VI
Abbildung 0-21: Einsatz einer porösen Kugel für die Kontaktierung mittels Blasensäule .....	VI
Abbildung 0-22: Optischer Vergleich, Vor- und nach der Ozonierung (Bleicheffekte) .....	VI

## 12.3 Literatur

- Ahel, M. & Giger, W.:** Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. *Chemosphere*, 26 (8). 1993. pp. 1461-1470.
- Ahel, M. & Giger, W.:** Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates between water and organic solvents. *Chemosphere*, 26 (8). 1993a. pp. 1471-1478.
- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Marotta, R.; Vogna, D.:** Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system. *Water Research*, Vol. 37 (5). 2002. pp. 993-1004.
- Abegglen, Ch.; Rosenstiel, R.; Ort, Ch.; 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, S. 584-592.
- Adamant Technologies SA:** Specification sheets. <http://www.adamantec.com/>. Abgefragt im September 2009.
- ami – Arzneimittelinformation, MedEval GmbH:** Tagesaktuelle Arzneimittelinformation auf <http://www.ami-info.at>, Stand: 27.04.2008.
- Apothekerkammer:** Apotheke in Zahlen, Ausgaben 2001 bis 2009.
- 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 (1). 2003. pp. 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.; Cramer, C.; Bieling, U.; Mauer, Ch.; Courth, F.; Weber, M.; Mielcke, J.; Selke, D.:** Untersuchungen zur separaten Erfassung und Behandlung von Krankenhausabwasser mit Membrantechnik und weitergehenden Verfahren. *GEWÄSSERSCHUTZ - WASSER - ABWASSER*, Aachen. 2008. ISBN 978-3-938996-17-1.
- Bergmann, A.; Fohrmann, R.; Hembrock-Heger, A.:** Bewertung der Umweltrelevanz von Arzneistoffen. *Umweltwiss. Schadst. Forsch.*, 20. 2008. S. 197-208.
- Bergmann, A.; Mälzer, H.J.; Pinnekamp, J.:** Möglichkeiten zur Senkung des Anteils organischer Spurenstoffe durch zusätzliche Behandlungsstufen auf kommunalen Kläranlagen am Beispiel der Ruhr. *Gewässerschutz – Wasser - Abwasser*, Aachen. 2009. ISBN: 978-3-938996-23-2.
- Berthold, G.; Seel, P.; Rückert, H.; Toussaint, B.; Ternes, T.:** Beeinflussung des Grundwassers durch arzneimittelbelastete oberirdische Gewässer. *Arzneimittel in Gewässern (Fachtagung im Landesmuseum Wiesbaden, 4. Juni 1998)*. Hessische Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden. 1998.
- Bode, H.; Grünebaum, T.; Klopp, R.; Jardin, N.:** Spurenstoffe – Eintragspfade, Bewertung und Maßnahmen aus Sicht des Ruhrverbandes als Betreiber. In: *Wiener Mitteilungen*, Band 212, Institut für Wassergüte, TU-Wien. Wien. 2009. S. 51-74. ISBN: 978-3-85234-104-0.
- Brooke, L. T. & Thursby, G.:** Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria – Nonylphenol. United States Environmental Protection Agency, EPA-822-R-05-005, Washington. 2005.
- Brünemann, H.:** *Maschinenmarkt*, 79, Nr. 10, 1973. S. 182.
- Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt- und Wasserwirtschaft (Hrsg.):** Bundesabfallwirtschaftsplan 2006. Druckerei Friedrich VDV. Wien. 2006. ISBN: 3-902 010-70-3.
- 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, ausgegeben am 2. März 2006

**Carballa, M.; Omil, F.; Lema, J.M.; Ilompart, M.; Garcia-Jares, C.; Rodriguez, I.; Gomez, M.; Ternes, T.:** Behaviour of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*. Vol. 38, 2004. pp 2918-2926.

**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*. Vol. 39 (19). 2005. pp. 4797-4807.

**Clara, M.:** Das Verhalten ausgewählter organischer Spurenstoffe bei der biologischen Abwasserreinigung. Dissertation. In: *Wiener Mitteilungen*, Band 191, Wien. 2004. ISBN: 3-85234-082-9.

**CLUG Chemisches Laboratorium für Umwelt und Gesundheit:** Prüfprotokoll Tagesmischprobe Krankenhausablauf. 2004 bis 2007.

**CONDIAS GmbH:** Specification sheets. <http://www.condias.de/>. Abgefragt im September 2009.

**Czichos, H. (Hrsg.):** Hütte – Grundlagen der Ingenieurwissenschaften. Springer, Berlin, 31. Auflage, 2000.

**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 Wirkung von Abwasser gegenüber Grünalgen (Scenedesmus-Chlorophyll-Fluoreszenztest) über Verdünnungsstufen (L 33); Ausgabe 2002.

**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.

**DIN EN ISO 7027:** Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Trübung (ISO 7027:1999); Ausgegeben 2000.

**DIN EN ISO 7887:** Wasserbeschaffenheit - Untersuchung und Bestimmung der Färbung (ISO 7887:1994); Ausgegeben 1994.

**DVGW:** Verfahren zur Desinfektion von Trinkwasser mit Chlor und Hypochloriten. Arbeitsblatt W229, Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW), Mai 2008.

**ECHEM - Kompetenzzentrum für angewandte Elektrochemie:** <http://www.echem.at/ecre2b.html>, abgefragt am 07.07.2009.

**ECT Ökotoxikologie GmbH:** Liste physikalisch-chemischer Stoffeigenschaften der ausgewählten Substanzen. 5. POSEIDON-Meeting, Wien. 02.04.-05.04.2003.

**Egger, A.:** Schriftliche Auskunft vom 26. Juni 2009.

**Egger, A.:** Schriftliche Auskunft vom 20. Juli 2009a.

- 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, Wien. 2007.
- Eun-In, C.; Gyu-Sik, K.; Jong-Eun, P.; Soo-Gil, P.:** Ozone Generation with Boron-Doped Diamond Electrodes and Its Applications. In: Fujishima, Akira (ed); et al.: Diamond Electrochemistry. Tokyo: BKC Inc., 2005. pp. 502-524. ISBN 0-444-51908-4.
- 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 über Detergentien. Ausgegeben am 31. März 2004.
- 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.
- 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 (4). 2005. S. 388-398. ISSN: 1616-430X.
- Fick, J.; Lindberg, R.H.; Parkkonen, J.; Arvidsson, B.; Tysklind, M.; Joakim-Larsson, D.G.:** Therapeutic Levels of Levonorgestrel Detected in Blood Plasma of Fish: Results from Screening Rainbow Trout Exposed to Treated Sewage Effluents. Environ. Sci. Technol., 44 (7), 2010, pp 2661-2666.
- Flöser, V. & Ternes, T.:** Arzneimittelrückstände und antibiotikaresistente Keime im Abwasser – Zentrale oder dezentrale Vorbehandlung. In: KA Korrespondenz Abwasser Abfall, Vol. 56 (7), 2008. S. 732-737.
- 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.
- Frey, G.:** Mündliche Auskunft durch den verantwortlichen Prozeßbeauftragten bei der Betriebsbesichtigung am 22. März 2007.
- Fricke, U.; Günther, J.; Zawinell, A.:** Anatomisch-therapeutisch-chemische Klassifikation mit Tagesdosen für den deutschen Arzneimittelmarkt. GKV-Arzneimittelindex, Bonn. 2007.
- Gabriel, F. & Kohler, H. P.:** Nonylphenole - Abbau und Östrogenität. EAWAG News 66d, Zürich. 2009. S. 28-30. ISSN 1420-3979.
- Gao, Min-Tian; Hirata, Makoto; Takanashi, Hirokazu; Hano Tadashi:** Ozone mass transfer in a new gas-liquid contactor – Karman contactor. Separation and Purification Technology 42. 2005. pp. 145-149.
- 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) abgefragt am 09.04.2008.
- 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
- 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 (6). 2009. S. 578-583.
- Hach-Lange:** Applikation A20: Analyse von Oxidationsmitteln mit den Dr. Lange Tests LCK 310 und LCW 510. Stand 01.03.2007.
- Hauptverband der Sozialversicherungsträger:** Datenauswertung ausgewählter Substanzen aufgrund Mailanfrage. Abteilung Vertragspartner Medikamente. Abfragen vom 20.11.2007, 22.01.2010 und 05.02.2010.

- 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. pp. 185-193.
- Huber, M.; Göbel, A.; Joss, A.; Hermann, N.; Löffler, D.; McArdell, Ch.; Siegrist, H.; Ternes, T.; Von Gunten, U.:** Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal wastewater Effluents: A Pilot Study. *Environ. Sci. Technol.*, Vol 39. 2005. pp 4290-4299.
- IMAS - International:** Die private Arzneimittel-Entsorgung. – Ergebnisse einer repräsentativen Bevölkerungsbefragung. Wien. 1996.
- Jekel, M.:** Tätigkeitsbericht 2003/2004 – Katalytische und elektrochemische Oxidation in der Abwasserbehandlung. Technische Universität Berlin, Fachgebiet Wasserreinigung, 2004. S. 9.
- 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.
- Kolar, V.:** Arzneimittel – Futtermittel, Giftpflanzen, Kräuter, Aromastoffe. - Lehrgang Futtermittelrecht und -kontrolle. AGES Österreichische Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit GmbH, 4.3. bis 7.3.2008 bzw. 8.4.2008.
- Kraft, A.; Stadelmann, M.; Blaschke, M.:** Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. In: *Journal of Hazardous Materials*. 2003. pp. 247-261.
- Land Salzburg:** Verordnung der Salzburger Landesregierung zum Schutz des Bodens bei der Verwendung von Klärschlamm und klärschlammhaltigen Materialien (Klärschlamm-Bodenschutzuverordnung). LGBl Nr. 82/2002. 2002.
- 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.
- Lenntech:** <http://www.lenntech.de/systeme/ozon/mischen/ozon-mischen.htm>, abgefragt am 02. März 2010.
- Maier, D.:** Untersuchung zur Wirkung des von der Fa. pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH entwickelten AOP-Verfahrens bei der Reinigung von Karlsruher Abwasser. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW), Karlsruhe. 2008.
- 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. 1995. pp 175-182.
- Menapace, H.; Fellerer, M.; Treschnitzer, M.; Weiß, S.; Adam, J.:** Usability of boron doped diamond electrodes in the field of waste water treatment and tap water disinfection. In: *Fluid Waste Disposal*; Novapublishing. New York. 2010. in press. ISBN-10: 1607419157.
- Menapace, H.:** Behandlung kontaminierten Quellwassers mittels Anodischer Oxidation. Montanuniversität Leoben – IAE, Forschungsbericht, Leoben. 2009.
- Menapace, H.:** Behandlungsverfahren für Arzneimittel und Industriechemikalien in Abwässern. Lebensministerium. A600760. Endbericht. Wien. 2009a.
- Menapace, H.:** Optimierung der Desinfektionsanlage-Häuslalm. Montanuniversität Leoben – IAE, Forschungsbericht, Leoben. 2008.

- Menapace, H.; Fellerer, M.; Treschnitzer, M.; Weiß, S.:** Verfahren für den Abbau von Arzneimitteln und Industriechemikalien. in: Tagungsband zur 9. DepoTech-Konferenz. VGE-Verlag Essen. 2008a. S. 367-372. ISBN: 978-3-86797-028-0.
- Menapace, H.; Treschnitzer, M.; Fellerer, M.; Weiß, S.:** Electrochemical treatment of pharmaceutical and industrial wastewater by anodic oxidation. in: Third International Meeting on Environmental Biotechnology and Engineering (3IMEBE). Palma de Mallorca. 2008b. ISBN: 978-84-692-4948-2.
- Menapace, H.; Diaz, N.; Weiß, S.:** Electrochemical treatment of pharmaceutical wastewater by combining anodic oxidation with ozonation. in: Journal of environmental science and health / A (Part A, Toxic : hazardous substances & environmental engineering), Vol. 43(8). 2008c. pp. 961–968.
- Menapace, H.; Lorber, K.E.; Weiß, S.; Diaz, N.:** Behandlungsverfahren für den Abbau von Arzneimitteln und Industriechemikalien in Abwässern - Zwischenbericht zur ersten Projektphase. Montanuniversität Leoben. Leoben. 2007.
- Menapace, H.; Diaz, N. ; Weiß, S.:** Electrochemical treatment of pharmaceutical wastewater by combining electrochemical oxidation with ozonation. - in: 6th Symposium on elektrokinetic remediation 2007 a, University of Vigo. Dept. of Chemical Engineering. Vigo. 2007. pp. 89-90.
- 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. Berlin. 2003.
- Metzger, S. & Kapp, H.:** Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen, VSA-Verbandsbericht Nr.: 586, VSA–Fachtagung vom 28. Oktober 2008. Biberach. 2008. S. 1-20.
- Mutschler, E.; Geisslinger, G.; Kroemer, H. K.; Peter, R.; Schäfer-Korting, M.:** Mutschler Arzneimittelwirkungen, 8. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft. Stuttgart. 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 (6). 2009. S. 593-599.
- Nolte, R.F.:** Verminderung der Emission schwer abbaubarer Komplexbildner in Österreich; Phase I, Teil 2: Quantitativer Materialfluß in Österreich; Ecotecinstitut für chemischtechnische und ökonomische Forschung und Beratung, Bundesministerium für Land-und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (Hrsg), Endbericht (Textband), Wien. 2003.
- Oxy3 Ozongeräte Produktion GmbH:** Bedienungsanleitung Oxy3 O-1011. Stand 2009.
- ÖNORM S2104:** Abfälle aus dem medizinischen Bereich. Ausgabe 2005
- 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 12255-14:** Kläranlagen – Teil 14: Desinfektion. Ausgabe 01.04.2004.
- 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 (5). 1979. S. 347-364.
- Panizza, M; Michaud, P.A.; Cerisola, G.; Cominellis, Ch.:** Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area. Electrochemistry Communications 3. 2001. pp 336-339.
- Paumann, R. & Vetter, S.:** Hormonwirksame Stoffe in Österreichs Gewässern – Ein Risiko? – ARCEM-Endbericht. Umweltbundesamt GmbH. Wien. 2003. ISBN 3-85457-695-1.
- pro aqua GmbH:** Datenblätter. <http://www.proaquac.cc>. 2009.

- Prösch, J. & Puchert, W.:** Coffein: Vorkommen in Fließgewässern Mecklenburg-Vorpommerns. *Vom Wasser*, 91, 1998. S 207-214.
- Red Bull:** Produktinformation auf der Dose. August 2009.
- Reinhalteverband Leoben:** Anlagenprotokoll, Oktober 2006.
- Rohweder, U.:** Arzneimittel in der Umwelt - Auswertung der Untersuchungsergebnisse. Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC). JVA Fuhlsbüttel Hamburg (Druck). Hamburg. 2003.
- Rosenwinkel, K.H. & Lorey, C.:** Gewässerschutz in Deutschland - Viel erreicht? Viel zu tun? In: KA Korrespondenz Abwasser, Abfall, Jhg. 65 (6). 2009. S. 570-576.
- 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. & Sattelberger, R.:** Hormonell wirksame Substanzen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen. Berichte; BE-151, Wien. 1999. ISBN: 3-85457-501-7, 85 S.
- Scharf, S.; Gans, O.; Sattelberger, R.:** Arzneimittelwirkstoffe im Zu- und Ablauf von Kläranlagen. Umweltbundesamt, BE-201, Wien. 2002. ISBN: 3-85457-624-2.
- Schelch, M; Staber, W; Wesner, W; Hermann, R.:** Method for the production of a diamond electrode and diamond electrode, Patent: WO 2007/116004 A2 / PCT/EP2007/053337. 18. October 2007.
- Schmalz, V.; Dittmar, T; Fischer, D.; Worch, E.:** Diamantelektroden in der dezentralen Abwasserbehandlung – Elektrochemischer Abbau des chemischen Sauerstoffbedarfs organisch hochbelasteter Härtereiabwässer. *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 80 (10). 2008. S. 1545-1550.
- Schmidt, V. M.:** Elektrochemische Verfahrenstechnik – Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozeßoptimierung. Weinheim, Wiley-VCH. 2003. ISBN: 3527299580.
- Schramm, C.; Gans, O., Uhl, M.; Grath, J.; Scharf, S.:** 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.; Dullemontc, Y.; Rietvelde, L.; van Dijkstra, 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.
- Spar S Budget:** Produktinformation auf der Dose, August 2009.
- Staber, W.:** Mündliche Auskunft bei einer Projektbesprechung in Niklasdorf am 15. September 2009
- Staber, W.:** Abwasserdesinfektion – AOP-Verfahren mit pro aqua Diamantelektroden. Vortrag, Technologieakademie Leoben, 11.11.2009a.
- Staples, C.A.; Dorne, P.B.; Klecka, G.M.; O'Block, S.T.; Harris, L.R.:** A review of the environmental fate, effects and exposures of bisphenol A. *Chemosphere*, 36(19). 1998, pp. 2149-2173.
- Statistik Austria:** Sterbetafeln bzw. Mikrozensus-Sonderprogramme 1978, 1983, 1991, 1999 und Gesundheitsbefragung 2006/07. Erstellt am: 09.10.2009 a.
- Statistik Austria:** Spitalsentlassungsstatistik; vor 1990 BMGF. - Von 1960 bis 1988 sind Verlegungen innerhalb der Krankenanstalten inkludiert. Erstellt am 24.06.2009.
- Streiff, 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. pp. 3245-3260.

- Ternes, T. A.; Stuber, 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.
- Tkocz, K.:** Fachkunde Elektrotechnik. Europa Lehrmittel, 27. Auflage. 2009. ISBN: 3808531886.
- Tröster, I.; Fryda, M.; Hermann, D.; Schäfer, L.; Hänni, W.; Perret, A.; Blaschke, M.; Kraft, A.; Stadelmann, M.:** Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem electrodes. *Diamond and Related Materials*. 11. 2002. pp 640-645.
- Türk, J.:** Entwicklung und Anwendung von LC-MS/MS Multimethoden zur Bestimmung von Antibiotika und Zytostatika bei Arbeitsschutz- und Umweltuntersuchungen. Dissertation. Universität Duisburg-Essen, Fachbereich Chemie, Instrumentelle Analytik. Duisburg. 2006.
- Udert, K.:** NoMix beginnt im Badezimmer. *EAWAG News* 63d. 2007. S. 11-13.
- Umweltbundesamt:** Untersuchungen von Waschmitteln und Haushaltsreinigungsmitteln auf nichtnestsidische Waschmittelinhaltsstoffe. UBA-89-038. 1989.
- Umweltbundesamt:** Öffentliche Trinkwasserversorgung – Bewertung organischer Mikroverunreinigungen. Stellungnahme des Umweltbundesamtes für das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz NRW vom 14.03.2008 (II 3.6 26000-1/1).
- Umweltbundesamt:** Fact Sheet Alkylphenole und Bisphenol A und Bisphenol F. abgerufen aus dem Internet <http://www.umweltbundesamt.at/umweltschutz/gesundheit/schadstoffeges/>, abgerufen im September 2009.
- 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.
- Weiß, S.:** Schriftliche Auskunft vom 19.08.2009.
- Wiegel, S.; Harms, H.; Stachel, B.; Aulinger, A.; Timpling, W.; Brockmeyer, R.; Schmidt, R.; Reincke, H.:** Arzneistoffe in Elbe und Sarle. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe. Potsdam. 2003.
- Wricke, B.:** Allgemeine Anforderungen an Desinfektionsmittel und –verfahren. Vortrag, Forum Wasseraufbereitung 2005. 16. November 2005.
- Wurster, B.:** Inaktivierung von Arzneistoffen in Pharmaindustrie und Kläranlagen – Kombinierte UV-Oxidation. In: e.l.b.w. Umwelttechnik, Lisey, Vol. 5, Wien, 2007, pp 8-13.
- Zwiener, C& Frimmel, F.H.:** Oxidative Treatment of Pharmaceuticals in water. *Wat. Res.* Vol. 34 (6). 2000. pp 1881-1885.

## 12.4 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
$\alpha$	Thermischer Längenausdehnungskoeffizient
$\beta_{Ca}$	Gehalt an Calcium
$\beta_{EDTA}$	Gehalt an EDTA
$\mu\text{g}$	Mikrogramm
$\Delta p$	Differenzdruck
$\rho_F$	Fluiddichte
$\kappa$	Leitfähigkeit
$\zeta$	Spezifischer Widerstand
$\lambda$	Wellenlänge
$\chi$	Verhältnis der Querschnittsflächen

$\bar{x}$	Mittel
$\Sigma$	Summe
a	Jahr
A	Ampere
$A_Q$	Querschnittsfläche
abh.	abhängig
Abw.	Abwasser
AC	alternated current, Wechselstrom
AEV	Abwasseremissionsverordnung
Al	Aluminium
ami	Arzneimittelinformation
AOP	Advanced oxidation Process
AOX	Adsorbierbare Organisch gebundene Halogene
ASS	Acetylsalicylsäure
BDD	Boron doped diamond
BG	Bestimmungsgrenze
BoKU	Universität für Bodenkultur
bzw	beziehungsweise
$c_0$	Ausgangskonzentration
$c_B$	Konzentration in der behandelten Probe
Ca	Calcium
$CaCl_2$	Calciumchlorid
CAS	Chemical Abstracts Service
$CO_2$	Kohlendioxid
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
Cu	Kupfer
CVD	Chemical Vapour Deposition
d	Tag
D	Durchmesser
DC	direct current, Gleichstrom
Deionat	Deionisiertes $H_2O$
d.h.	das heißt
DOC	Dissolved Organic Carbon, gelöster organischer Kohlenstoff
dot.	Dotiert
DPD	Dipropyl-p-phenylendiamin
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
E	Eliminationsgrad
$E_0$	Bildungspotential
eAOP	electrochemical Advanced Oxidation Process
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EG	Europäische Gemeinschaft
EMA	European Medicines Agency
EMS	Express Mails Service
etc.	et cetera
EWG	Einwohnergleichwert
FAU	Formazine Attenuation Units
g	Erdbeschleunigung

g	Gramm
GC	Gaschromatographie
GESTIS	Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung
Gew.-%	Gewichtsprozent
ggf.	gegebenenfalls
Gl.	Gleichung
h	Stunde
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
HClO	Unterchlorige Säure
H <sub>2</sub> O	Wasser
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Wasserstoffperoxid
HNO	Hals-Nasen-Ohren
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure
I	Strom
ICB	International Container-Bureau
IFA	Interuniversitäres Department für Agrarbiotechnologie
IPPC	Integrated Pollution Prevention Control
j	Stromdichte mA/cm <sup>2</sup>
K	Katalysator
k.A.	Keine Angabe
Kat.	Katalysator
KBE	Koloniebildende Einheiten
K <sub>OW</sub> -Wert	Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
KW	Kalenderwoche
kW	Kilowatt
kWh	Kilowattstunde
l	Länge
L	Liter
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
LC	Flüssigchromatographie
LD	Lethale Dosis
LKH	Krankenhaus
LPH	Leiterplattenhersteller
LS-MS	Flüssigchromatographie/Massenspektrometrie
LC-MS/MS	Flüssigchromatographie-Tandemmassenspektrometrie
LR	Laborreaktor
LVA	Laborversuchsanlage
m <sup>3</sup>	Kubikmeter
M	Metall
MBA	Membranbelebungsanlage
MBR	Membranbioreaktor
MEC	measured environmental concentration
MF	Mikrofiltration
m.F.	mit Filtration
mg	Milligramm
Mg	Magnesium
MIG	Metall-Inertgas
Min	Minimum
Max	Maximum
mL	Milliliter

MM	Molmasse
MM <sub>Ca</sub>	Molmasse Calcium
MM <sub>EDTA</sub>	Molmasse EDTA
MO	Mischoxid
MPCVD	Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition
ms	Milisekunde
MS	Massenspektrometrie
MSRT	Meß-, Steuer- und Regeltechnik
MW	Mittelwert
N <sub>2</sub>	Stickstoff
NaN <sub>3</sub>	Natriumazid
NaHSO <sub>4</sub>	Natriumhydrogensulfat
NO	Stickstoffmonoxid
NO <sub>2</sub>	Stickstoffdioxid
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Di-Stickstoffpentoxid
NF	Nanofiltration
n.n.	nicht nachweisbar
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	Nitritriessigsäure
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
O <sub>3</sub>	Ozon
o.a.	oben angeführt
OG	Ozongenerator
PAK	Pulveraktivkohle
PbO <sub>2</sub>	Bleioxid
PNEC	Predicted No Effect Concentration
Pt	Platin
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVD	Physical Vapour Deposition
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
R	Elektrischer Widerstand
Re	Widerstand Diamantelektrode [ $\Omega$ ]
Rg	Gesamtwiderstand [ $\Omega$ ]
RHV	Reinhalteverband

rpm	revolutions per minute, Drehzahl [ $\text{min}^{-1}$ ]
Rs	Widerstand bedingt durch den Abstand zwischen den Elektroden [ $\Omega$ ]
s	Elektrodenpaketanzahl
SHE	Standard Hydrogen Electrode, Standardwasserstoffelektrode
Si	Silizium
SM	Statischer Mischer
SnO <sub>2</sub>	Zinndioxid
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
Std	Stunde
syn.	synthetisch
T	Temperatur
TA	Technikumsanlage
Ti	Titan
t <sub>R</sub>	Reaktionszeit
u.a.	und andere
Ua	Angelegte Spannung [V]
UB	unbehandelter Strang / Vorlage
UF	Ultrafiltration
U <sub>R</sub>	Reaktorspannung
U <sub>EP</sub>	Spezifischer Spannungsabfall pro Elektrodenpaket
UV	Ultraviolettes Licht
V	Vorlage
V	Volt
V <sub>P</sub>	Probenvolumen
V <sub>ζ</sub>	Verbrauch an Calciumlösung
v.a.	vor allem
VIS	Visible, Sichtbarer Wellenlängenbereich
vgl.	vergleiche
WIG	Wolfram-Inertgas
z.B.	zum Beispiel
ZMP	Zweitagesmischprobe
ZMR	Zentrales Melderegister
Zn	Zink
ZU	Zulauf
z.T.	zum Teil

## 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 Bilder der LVA (Anodische Oxidation)

Anhang 1.3 Bilder der LVA (Ozonierung)

Anhang 1.4 Fließschemata der LVA (Kombination)

Anhang 1.5 Fließschemata der LVA (Anodische Oxidation)

Anhang 1.6 Fließschemata der LVA (Ozonierung)

Anhang 1.7 Einseitige BDD-Elektrode (Anode) für den Ozongenerator

Anhang 1.8 Doppelseitige BDD-Elektrode (Anode) für den Ozongenerator

Anhang 1.9 Titan-Kathode für den Ozongenerator

- Versuchsaufbau in der zweiten Projektphase

Anhang 1.10 Schematischer Versuchsaufbau der Technikumsanlage

Anhang 1.11 R&I-Schemata der Technikumsanlage

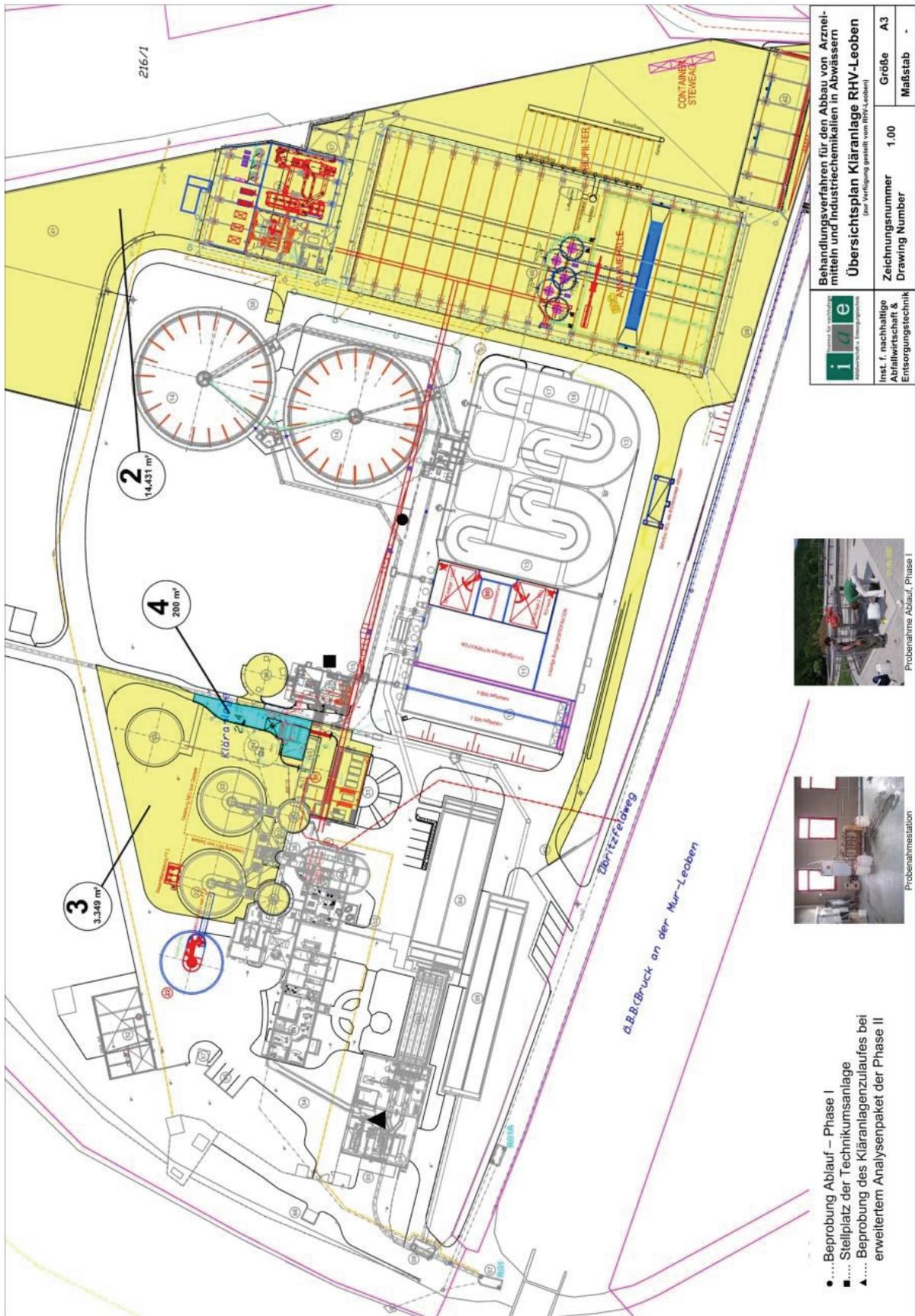
Anhang 1.12 Statischer Mischer für die verbesserte Kontaktierung

Anhang 1.13 Querschnittsverengungen – Betriebsstufen beim Statischen Mischer

### Anhang 1.1: Probenahmestellen und Aufstellplan auf der kommunalen Kläranlage

Nachfolgend ist der Anlagenplan der Kläranlage des RHV 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 des erweiterten Analysenprogrammes zum Ende der zweiten Projektphase eingetragen.

- Übersicht der Probenahmestellen und des Stellplatzes der Technikumsanlage



## Versuchsaufbauten in der ersten Projektphase

In den folgenden Abbildungen sind die Versuchsanlagen dargestellt, die im Rahmen der Laborversuche herangezogen wurden. Zudem werden die Elektrodentypen mit ihren jeweiligen Abmaßen dargestellt.

### Anhang 1.2 Bilder der LVA (Anodische Oxidation)



Abbildung 0-1: Reaktor für die Behandlung der UBA-Versuche

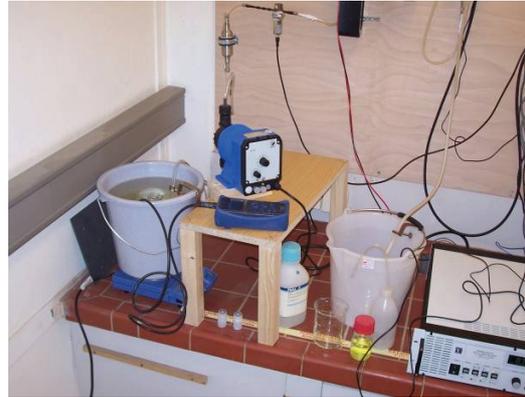


Abbildung 0-4: Vorlage und Membranpumpe, UBA-Versuche

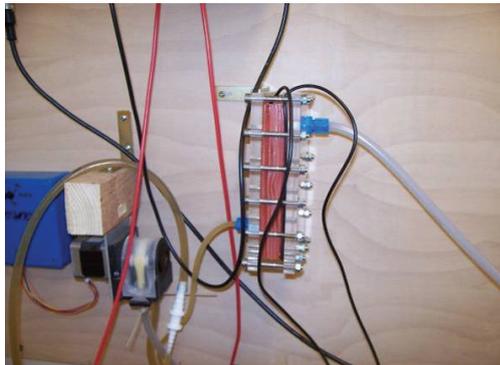


Abbildung 0-2: Schlauchpumpe und Reaktor, Branchenabwasser-Versuche



Abbildung 0-5: Reaktoren, Meßarmatur und Katalysator



Abbildung 0-3: Reaktor mit Meßarmatur inkl. Sensoren und Katalysator



Abbildung 0-6: Ausschnitt der Meßarmatur, Blasenbildung aufgrund der Oxidationsmittel

### Anhang 1.3 Bilder der LVA (Ozonierung)



Abbildung 0-7: Prototyp des OG im Abzug + Reaktionskammer (links)



Abbildung 0-11: Keramikträger mit Gummierung



Abbildung 0-8: Reaktionskammer



Abbildung 0-12: Diamantelektroden auf Ti-Oxid-Träger (links einseitig, rechts doppelseitig beschichtet)



Abbildung 0-9: Eindüsung des erzeugten Ozons



Abbildung 0-13: Prototyp d. Ozongenerator, links: O<sub>3</sub>-Öffnung, rechts: H<sub>2</sub>-Öffnung



Abbildung 0-10: Volldiamantelektroden, gummiummantelt



Abbildung 0-14: Weiterentwickelter Ozongenerator, links: Abwasserpumpe, rechts: Elektrolytpumpe

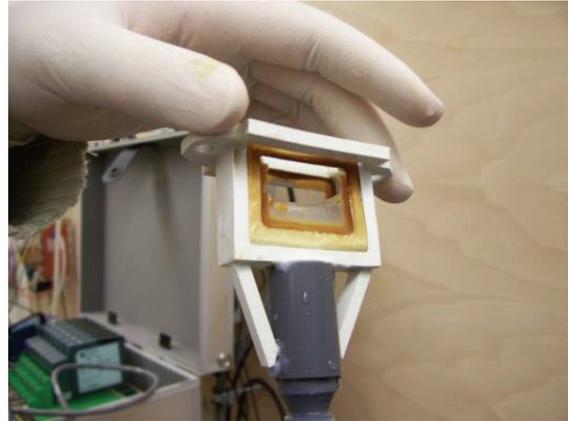


Abbildung 0-16: Membran



Abbildung 0-15: Zufuhr des generierten Ozons in die Reaktionssäule



Abbildung 0-17: Innere des Elektrolyttanks



Abbildung 0-18: Reaktions-Säule mit Glasperlen, 6 mm



Abbildung 0-19: Ozonerzeugung mittels Corona-Entladung, Venturi-Injektor



Abbildung 0-21: Einsatz einer porösen Kugel für die Kontaktierung mittels Blasensäule

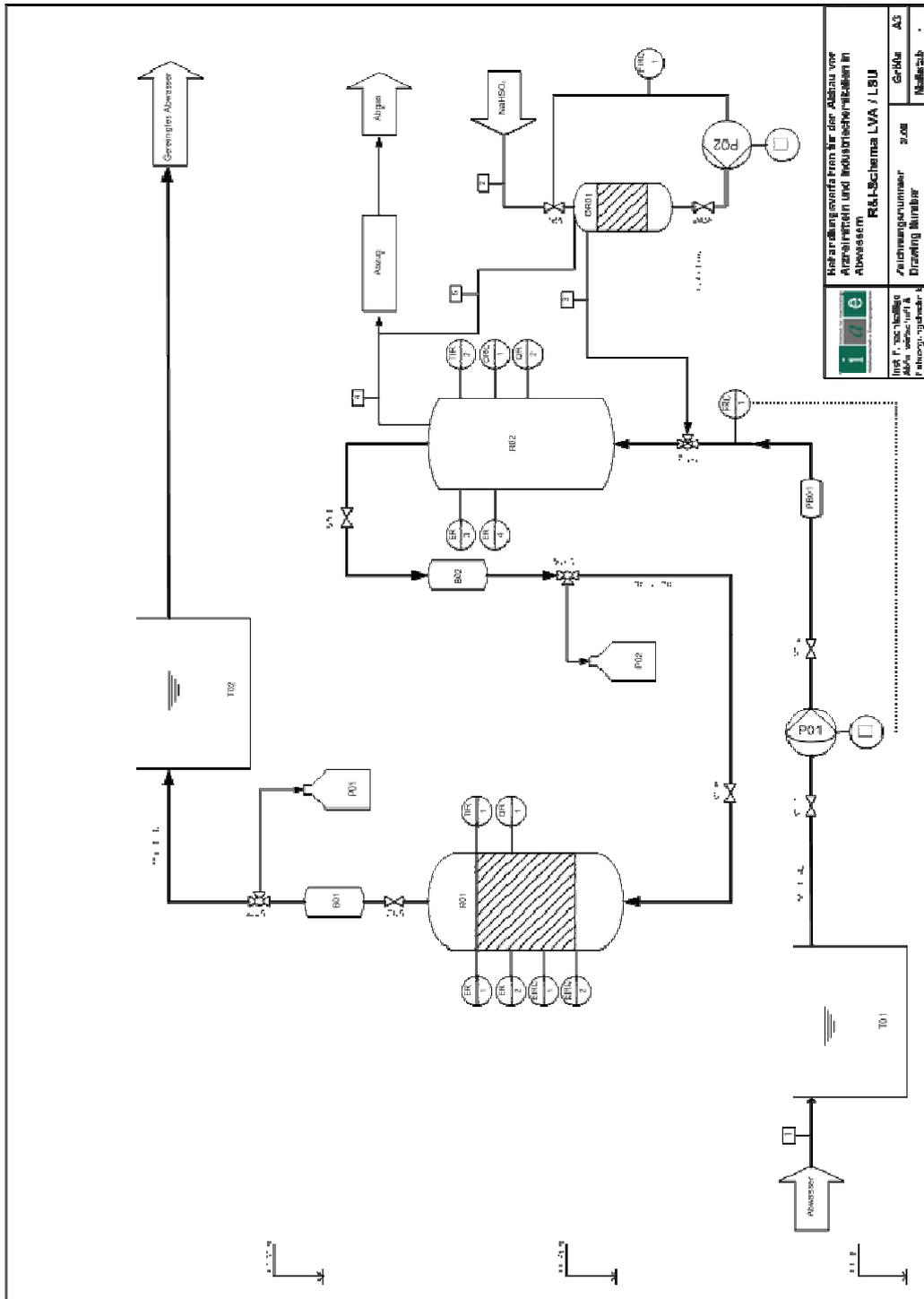


Abbildung 0-20: Poröse Körper für den Einsatz in einer Blasensäule



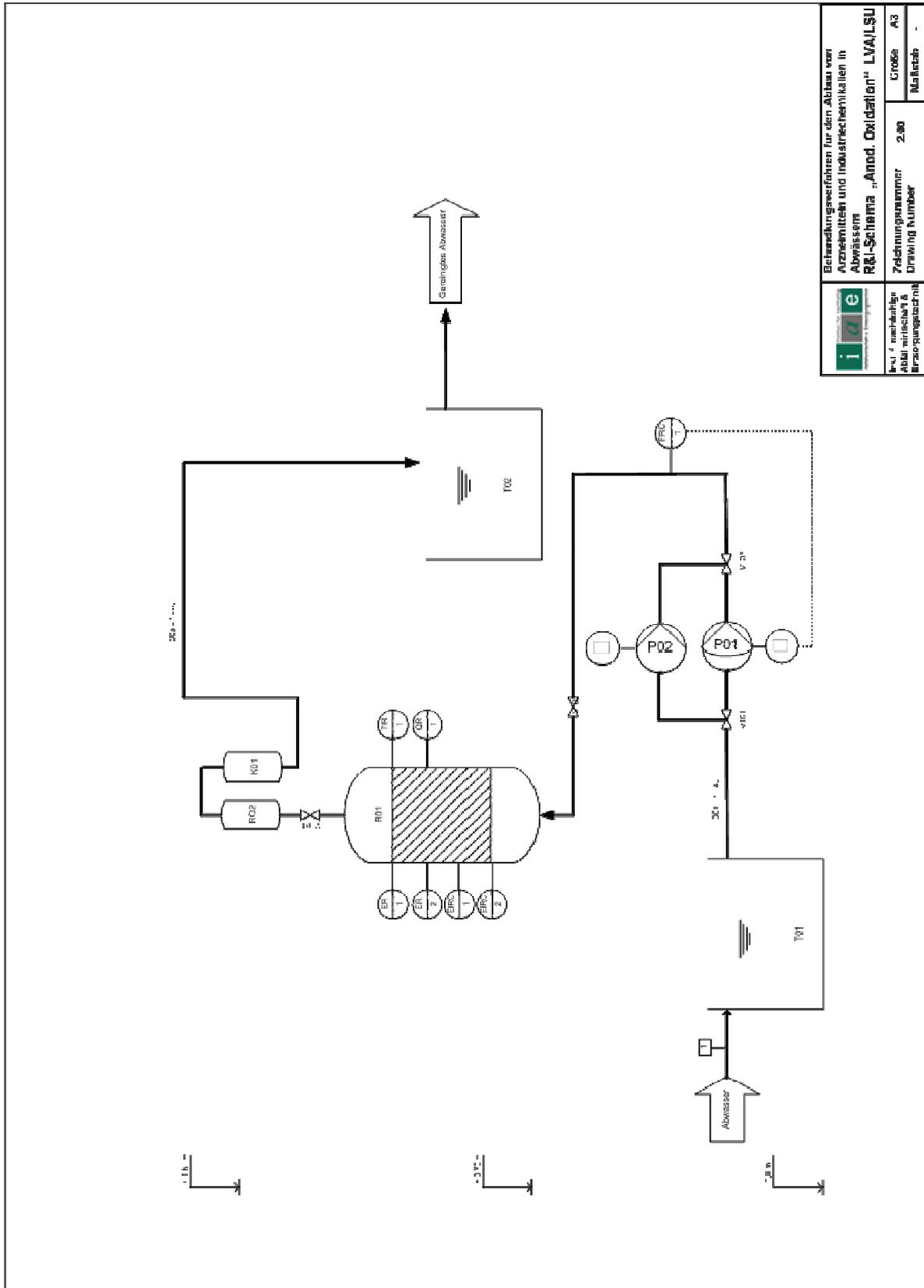
Abbildung 0-22: Optischer Vergleich, Vor- und nach der Ozonierung (Bleicheffekte)

Anhang 1.4 Fließschemata der LVA (Kombination)

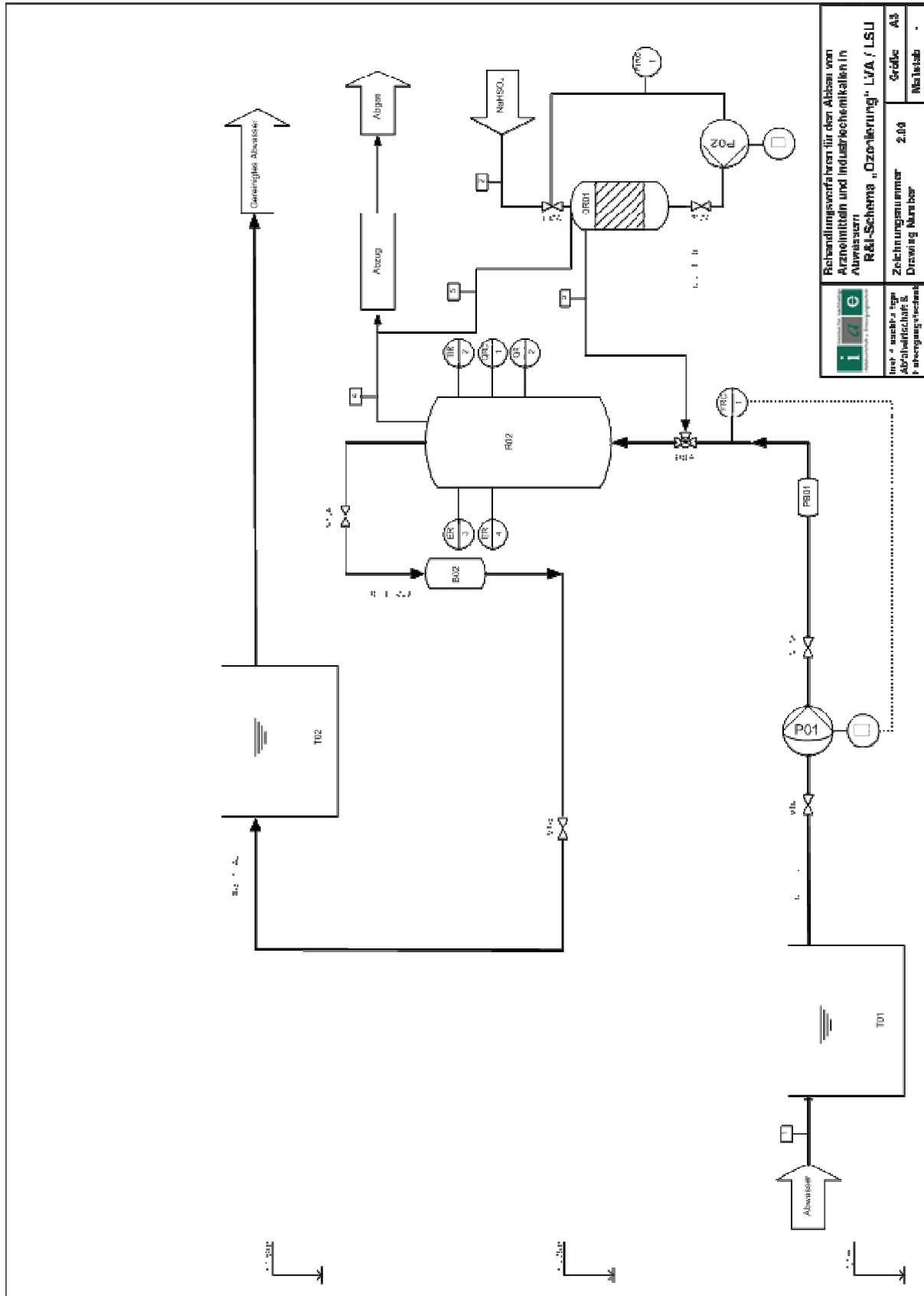


	Hochschule für Technik der Abfallwirtschaft Abfallwirtschaft und Umweltschutztechnik Abwasser		
	Fachbereich Umwelttechnik Fachrichtung Abfallwirtschaft Fachrichtung Umweltschutztechnik		
Zeichnungsnummer 2008		Blatt 01	
Projektname Abwasser		Maßstab 1:1	

Anhang 1.5 Fließschemata der LVA (Anodische Oxidation)

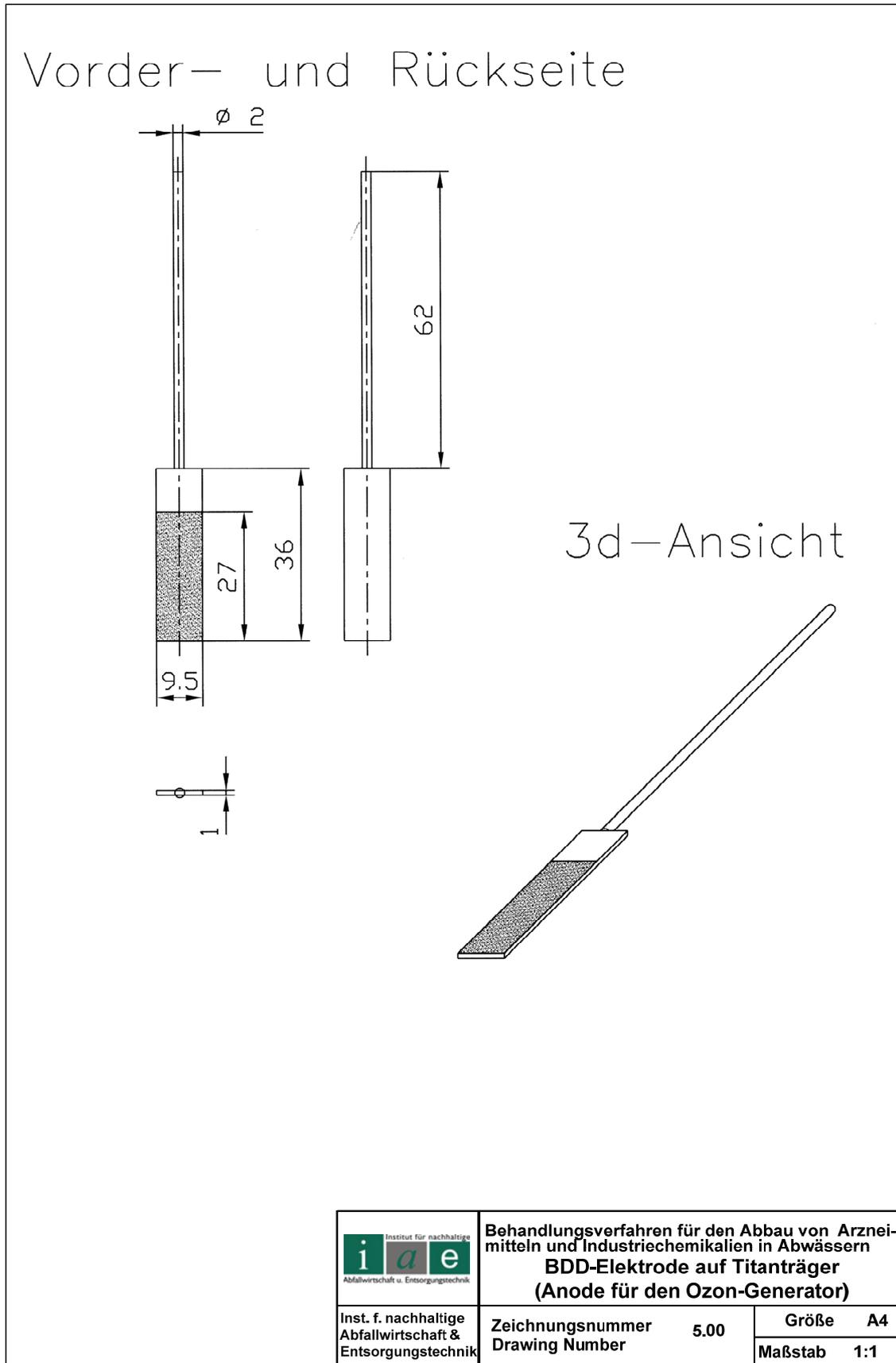


Anhang 1.6 Fließschemata der LVA (Ozonierung)

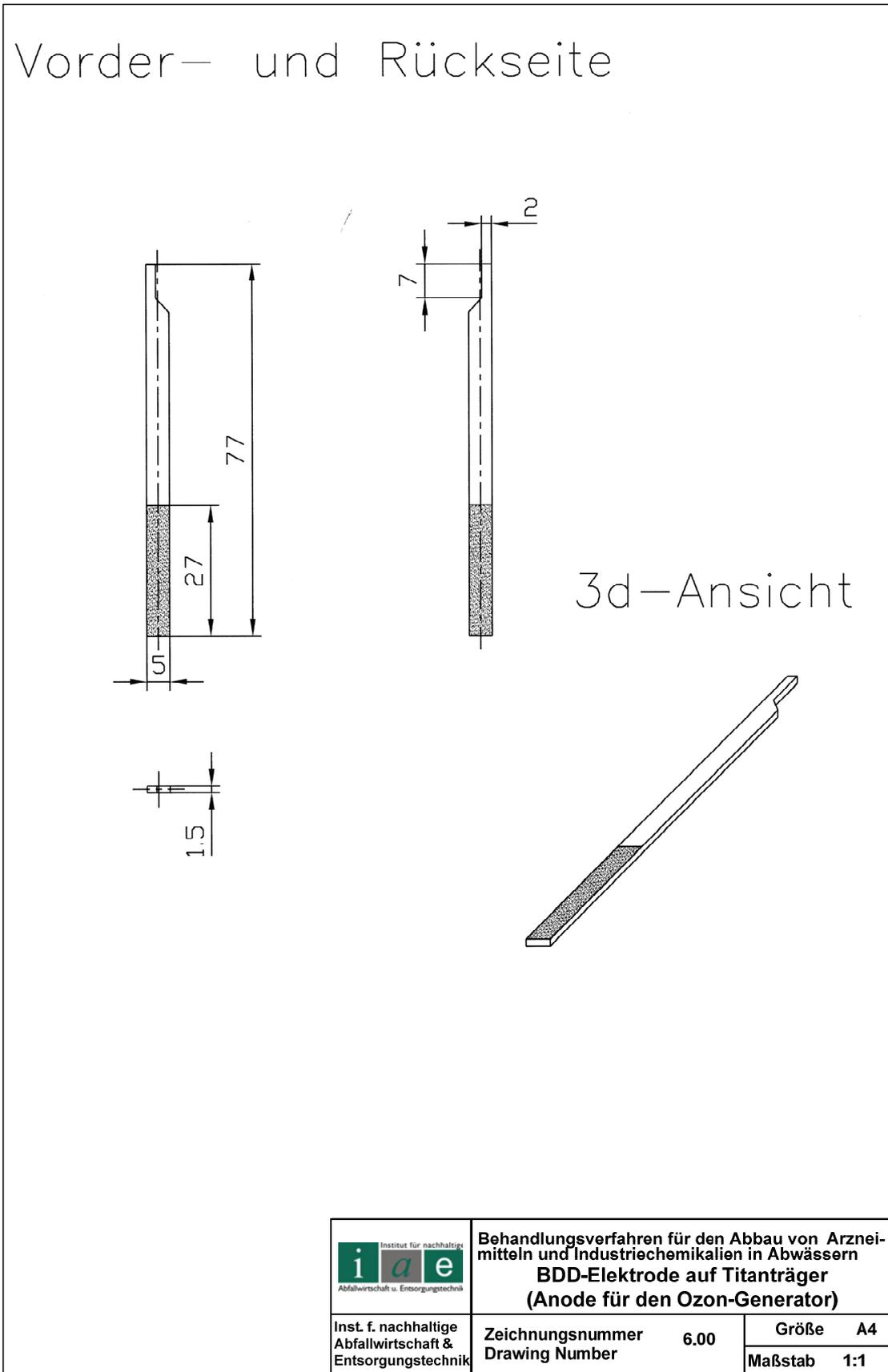


	Fachbereich für die Abfallwirtschaft Abfallwirtschaftliche Anlagenbau R&I-Schema „Ozonierung“ LVA / LSU	
	Zeichnungsnummer Drawing Number	2.00
Serie Material	AB	-

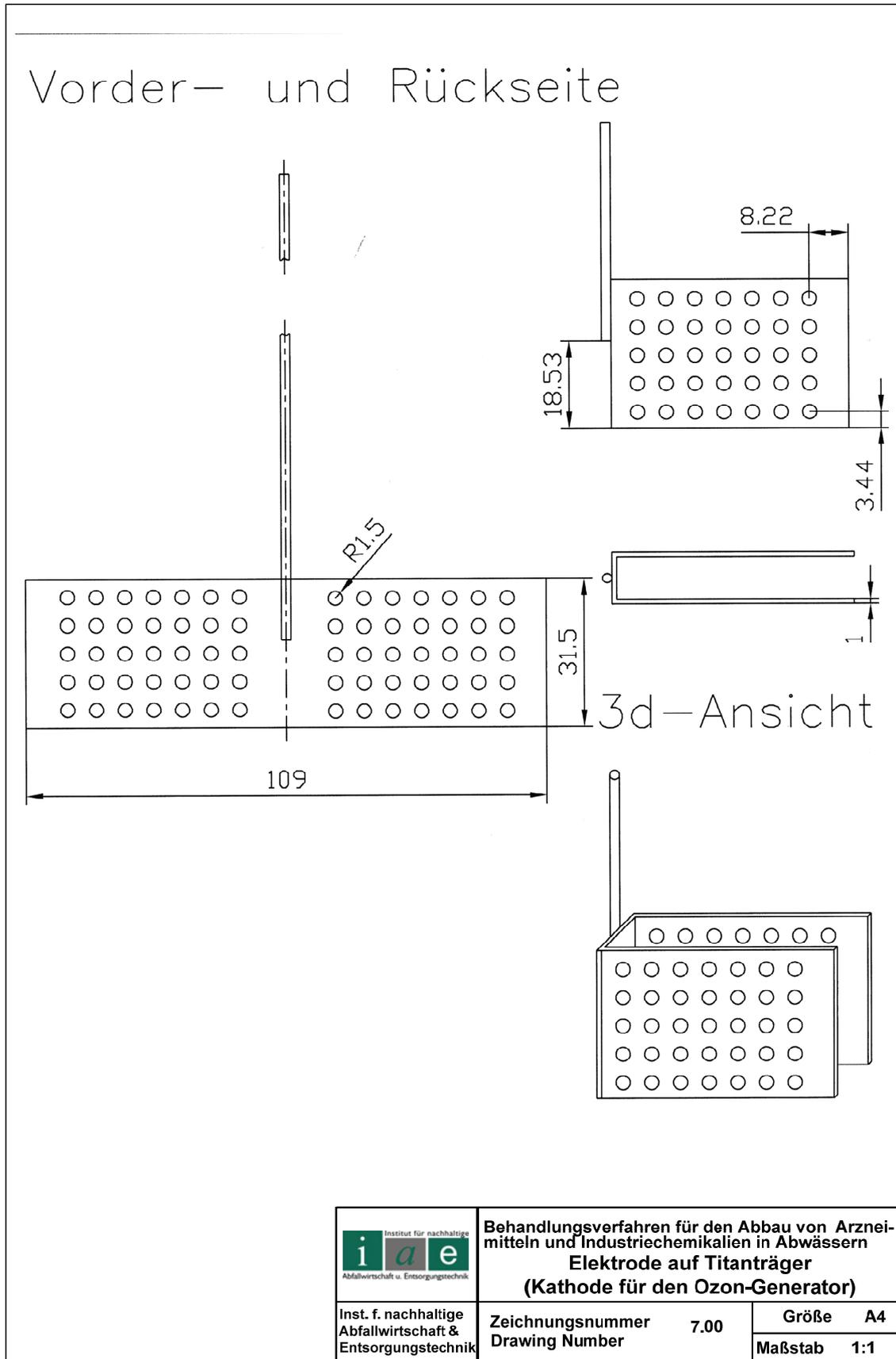
Anhang 1.7 Einseitige BDD-Elektrode (Anode) für den Ozongenerator



Anhang 1.8 Doppelseitige BDD-Elektrode (Anode) für den Ozongenerator



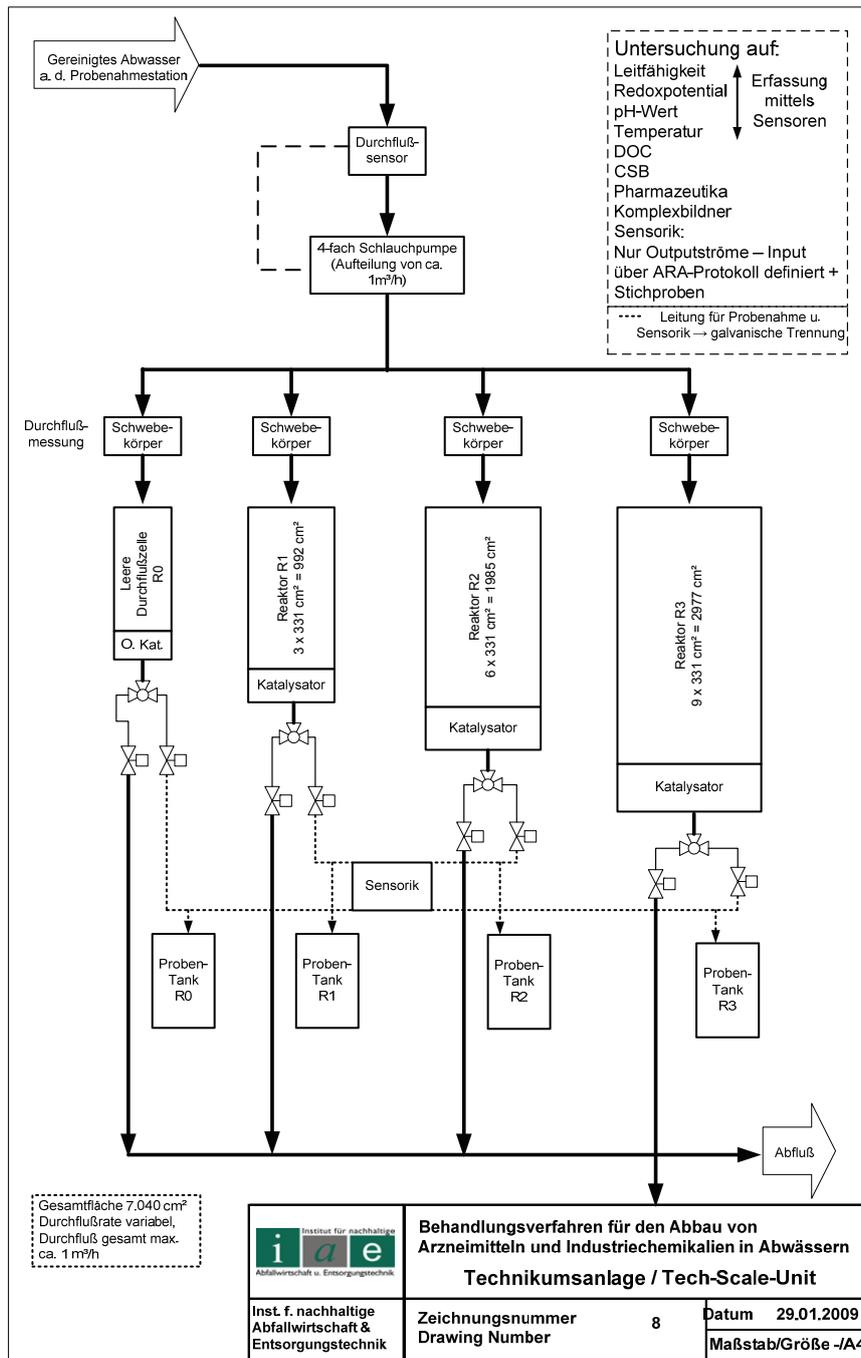
Anhang 1.9 Titan-Kathode für den Ozongenerator



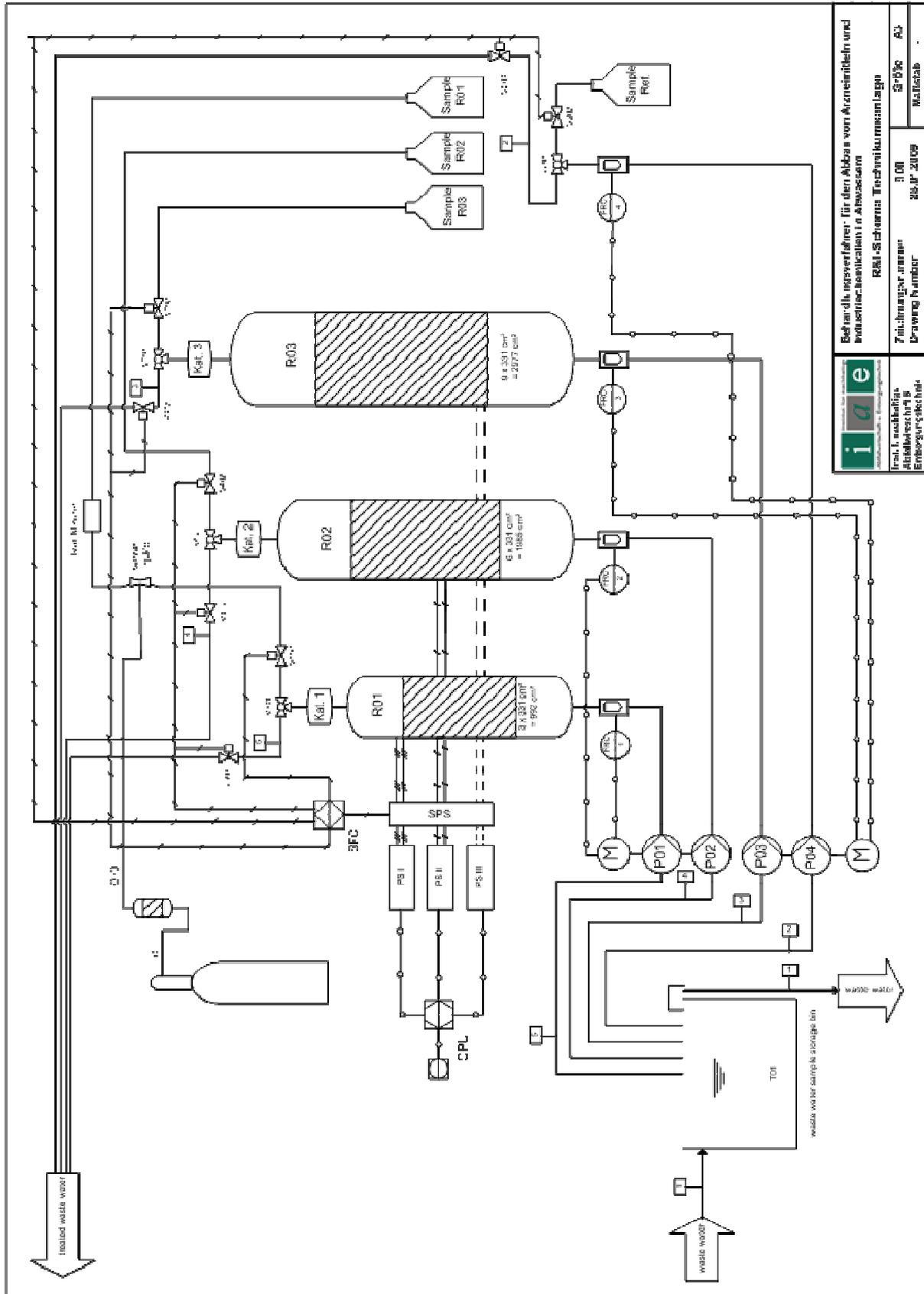
### Versuchsaufbauten in der zweiten Projektphase

Für die zweite Projektphase wurden neben den weiterführenden Laborversuchen und der Neukonzeptionierung der Behandlung mittels Ozon auch Versuchsreihen an 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 1.10 Schematischer Versuchsaufbau der Technikumsanlage

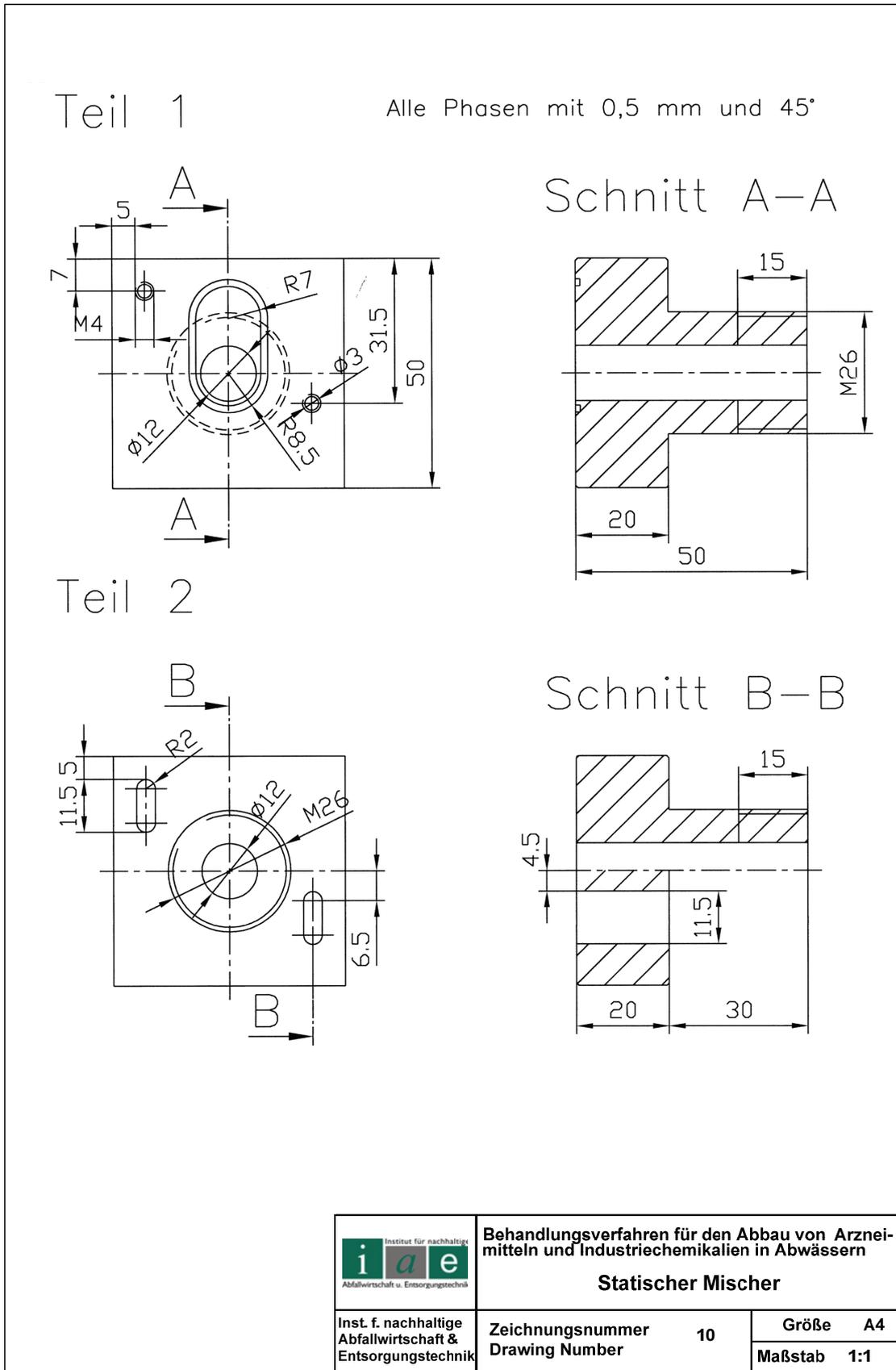


Anhang 1.11 R&I-Schemata der Techniksanlage

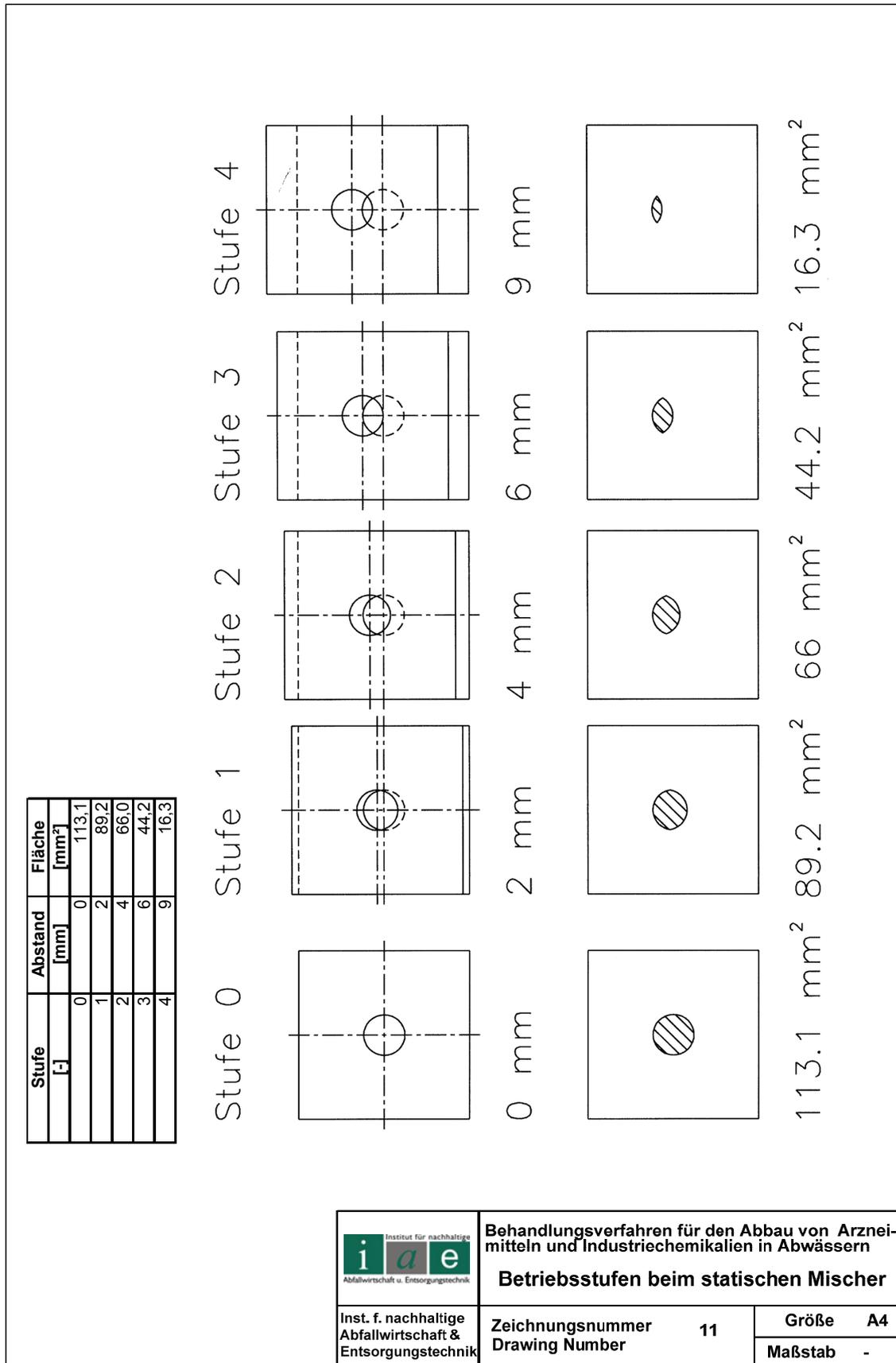


	Bedarfs- und Verfahrensführer für den Abbau von Arzneistoffen und Kunststoffen in Abwasser R&I-Steuer- und Technikanlage		
	Fachlehrer Dr. rer. oec. habil. Dr. rer. h. c. mult. Dr. rer. h. c. mult.	3.08 28.07.2009	2009 2009 2009

Anhang 1.12 Statischer Mischer für die verbesserte Kontaktierung



Anhang 1.13 Betriebsstufen beim statischen Mischer

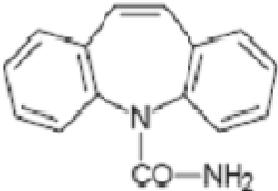


<p>Inst. f. nachhaltige Abfallwirtschaft &amp; Entsorgungstechnik</p>	<p><b>Behandlungsverfahren für den Abbau von Arzneimitteln und Industriechemikalien in Abwässern</b></p> <p><b>Betriebsstufen beim statischen Mischer</b></p>	
	<p>Zeichnungsnummer 11</p> <p>Drawing Number</p>	<p>Größe A4</p> <p>Maßstab -</p>

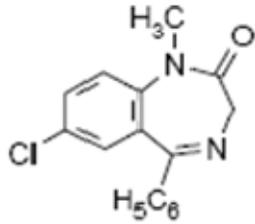
## **ANHANG 2 - BETRACHTETE LEITSUBSTANZEN**

Im Folgenden soll ein Überblick auf die Einsatzbereiche, die Bioverfügbarkeit und den Metabolismus im menschlichen Körper sowie die Umweltrelevanz der Arzneimittelwirkstoffe und betrachteten Industriechemikalien gegeben werden.

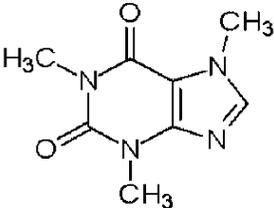
## Anhang 2.1 Carbamazepin

Carbamazepin			
Einsatzgebiet	Strukturformel	Bioverfügbarkeit	Umweltrelevanz und Abbauverhalten
<p>Einsatz als Antiepileptikum, zudem Stimmungsaufhellende Wirkung, Anwendung zur Therapie von Trigeminusneuralgie (Gesichtsschmerz) oder Migräne. [Mutschler et al., 2001, S. 299-304]</p>	 <p>[Rohweder, 2003, S. 23]</p>	<p>70 – 80 %. [Mutschler et al., 2001, S. 304] Carbamazepin wird fast vollständig in metabolisierter Form über Fäkalien und Urin ausgeschieden (72 % der aufgenommenen Carbamazepindosis über den Urin, und 28 % mit den Fäkalien) [Wiegel et al., 2003, S. 16; Sattelberger, 1999, S. 22]</p>	<p>Aufgrund seiner beschränkten Abbaubarkeit in kommunalen Kläranlagen wird Carbamazepin als Screeningparameter für die Dichtheit von Kläranlagen angesehen. [Schramm et al., 2006, S. 3; Fenz et al., 2005]</p> <p>Carbazepin zählt zu den am häufigsten detektierten Arzneimittelwirkstoffen, [Hembrock-Heger &amp; Bergmann, 2007, S. 70; Clara et al., 2005, S. 4797 ff]</p> <p>Tagesdosen für Carbamazepin liegen laut [Schramm et al., 2006, S. 3] bei 200 mg bis 1600 mg. Von [Mersmann, 2003] wurden für Kläranlagenzuläufe Konzentrationen bis 46 µg/L, für Abläufe bis 1,76 µg/L angeführt.</p> <p>Für Carbamazepin wird von [Bode et al., 2009, S. 56] auf einen Gesundheitlichen Orientierungswert von 0,3 µg/L in [Umweltbundesamt, 2008] für einen lebenslangen Konsum verwiesen.</p>

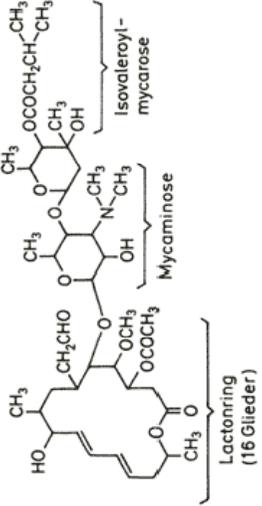
## Anhang 2.2 Diazepam

Diazepam			
Einsatzgebiet	Strukturformel	Bioverfügbarkeit	Umweltrelevanz und Abbauverhalten
<p>Einsatz als Psychopharmaka, bekannt unter anderem unter den Markennamen Valium (vertrieben von Homann-La Roche), Psychopax und Gewacalm. [ami-Arzneimittelinformation, 2008]</p>	 <p>[Rohweder, 2003, S. 23]</p>	<p>Der Wirkstoff wird nach oraler Aufnahme resorbiert. Bei der Metabolisierung kommt es zu Demethylierung und Hydroxylierung. Hierbei werden die ebenfalls pharmakologisch aktiven Metaboliten Nordazepam, Temazepam und Oxazepam gebildet. Die Ausscheidung erfolgt renal als auch biliär. [Mutschler et al., 2001, S. 185; Sattelberger, 1999; Sattelberger, 1999, S. 22]</p>	<p>Diazepam ist in konventionellen Kläranlagen schlecht bis gar nicht abbaubar. [Rohweder, 2003, S. 123; Clara et al., 2002; Ternes, 1998] konnte Diazepam in Konzentrationen bis 40 ng/L in deutschen Kläranlagenabläufen nachweisen, nicht jedoch in Oberflächengewässern.</p>

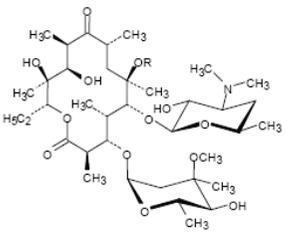
## Anhang 2.3 Coffein

Coffein			
Einsatzgebiet	Strukturformel	Bioverfügbarkeit	Umweltrelevanz und Abbauverhalten
<p>Neben dem Einsatz von Coffein in in coffeinhaltigen Getränken und Limonaden [Spar, 2009; CocaCola, 2009] zur temporären Leistungssteigerung findet Coffein Verwendung bei der Behandlung von Kopfschmerzen. Durch seine Wirkung auf Adenosinrezeptoren in der Großhirnrinde werden Ermüdungserscheinungen aufgehoben. Es unterstützt die Wirkung von Acetylsalicylsäure (ASS) und Paracetamol [GESTIS, 2009]</p> <p>Coffein ist etwa in den Medikamenten Thomapyrin und Gripstad C enthalten. [ami-Arzneimittelinformation, 2008]</p>	 <p>[GESTIS, 2009]</p>	<p>Die Absorption von Koffein über den Magen-Darm-Trakt in die Blutbahn erfolgt sehr rasch und nahezu vollständig. Die Form der oralen Aufnahme (Tabletten, Getränke) ist dabei nicht von Bedeutung. Die Bioverfügbarkeit beträgt 90–100 %. [GESTIS, 2009]</p>	<p>Der Eintrag von Coffein in die Kläranlagen und aquatischen Ökosysteme ist nur zu einem geringen Anteil durch koffeinhaltige Arzneimittel bedingt. Der Haupteintrag erfolgt durch den Konsum von Coffein in Form von Kaffee (60 – 120 mg/L; Energydrings (320 mg/L) [Red Bull, 2009] und Softdrinks (100 – 120 mg/L) [Spar, 2009; Coca Cola, 2009].</p> <p>Coffein wird in kommunalen Kläranlagen zum Großteil abgebaut; in Oberflächengewässern verhält es sich allerdings chemisch stabil, [Schramm et al., 2006, S. 17 &amp; 32; Dsikowitzky, 2002, S. 47]</p> <p>Für Coffein geht das [Bayrische Landesamt für Umwelt, 2005] von einer Emission von 15 mg/ Tag und Einwohner in Kläranlagen aus.</p> <p>Bei Coffein wird eine ökotoxische Relevanz vermutet [Prösch &amp; Puchert, 1998]</p>

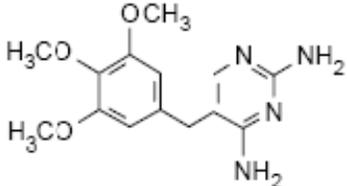
## Anhang 2.4 Josamycin

Josamycin			
Einsatzgebiet	Strukturformel	Bioverfügbarkeit	Umweltrelevanz und Abbauverhalten
<p>Josamycin zählt wie das verwandte Erythromycin zur Gruppe der Makrolide. Es wird zur Behandlung von Atemwegsinfektionen, des HNO-Bereiches und bei Harnwegsinfektionen eingesetzt. [Österreichische Gesellschaft für Antimikrobielle Chemotherapie 2008]</p>	 <p>[Österreichische Gesellschaft für Antimikrobielle Chemotherapie 2008]</p>	<p>Josamycin wird im menschlichen Körper vorwiegend über die Leber metabolisiert. Hierbei wurden vier Metaboliten identifiziert, wovon der 15-hydrocyclierte Metabolit noch antimikrobiell aktiv ist. Die biliäre Ausscheidung beträgt über 50 % und ungefähr 5 % werden renal (über die Nieren) ausgeschieden. [Österreichische Gesellschaft für Antimikrobielle Chemotherapie 2008]</p>	<p>Bei der Auswertung der Datenabfragen beim Hauptverband der Sozialversicherungsträger lag der Verbrauch an Josamycin über dem der anderen Makrolid-Antibiotika. [Hauptverband, 2010]</p>

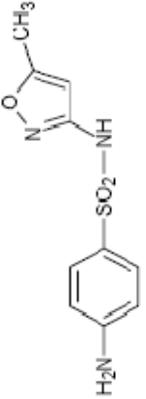
## Anhang 2.5 Erythromycin

Erythromycin			
Einsatzgebiet	Strukturformel	Bioverfügbarkeit	Umweltrelevanz und Abbauverhalten
<p>Das Makrolid-Antibiotikum Erythromycin wird zur Behandlung von Akne (Ak-nemycin) als auch zur Behandlung von Lungenentzündungen eingesetzt. [ami-Arzneimittelinformation 2008]. In geringen Mengen erfolgt auch ein Einsatz in der Tiermedizin [Hembrock-Heger &amp; Bergmann, 2007, S. 82]</p>	 <p>Erythromycin R = H Clarithromycin R = CH<sub>3</sub></p> <p>[Rohweder, 2003, S. 32]</p>	<p>Die Bioverfügbarkeit der Wirksubstanz ist stark von der Nahrungsaufnahme abhängig und variiert zwischen 25 – 50 %. In der Leber findet eine teilweise Metabolisierung statt. 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. 308; Hembrock-Heger &amp; Bergmann, 2007, S. 82]</p>	<p>Aufgrund neuer, wirksamerer Mittel sind die Verkaufszahlen in der Apotheke rückläufig [vgl. Hauptverband, 2010].</p> <p>Bedingt durch den schnellen Abbau über Bodenorganismen stellt der Eintrag über Wirtschaftsdünger über den Boden in das Grundwasser nur ein geringes Risiko für die Umwelt dar. Im Bereich der Abwasserbehandlung wird es von [Hembrock-Heger &amp; Bergmann, 2007, S. 82-84] als nicht biologisch abbaubar eingestuft. [Sattelberger, 1999, S. 30] konnte für Kläranlagenabläufe und Oberflächengewässer im Mittel höhere Konzentrationen anführen.</p>

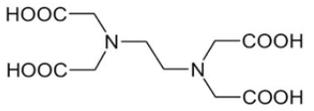
## Anhang 2.6 Trimethoprim

Trimethoprim			
Einsatzgebiet	Strukturformel	Bioverfügbarkeit	Umweltrelevanz und Abbauverhalten
<p>Trimethoprim zählt zur Gruppe der bakteriostatisch wirksamen Diaminobenzylpyrimidine. Es wird zumeist in Kombination mit Sulfamethoxazol zur Behandlung von Harnwegsinfekten und Infektionen der oberen Atemwege eingesetzt. Zudem findet es auch in der Veterinärmedizin Anwendung [Mutschler et al., 2001; Hembrock-Heger &amp; Bergmann, 2007, S. 87]</p>	 <p>[Hembrock-Heger &amp; Bergmann, 2007, S. 87]</p>	<p>Sowohl die Originalsubstanz als auch die Metabolite werden über die Nieren ausgeschieden, wobei 50 – 80 % unverändert emittiert werden. [Mutschler et al., 2001, S. 819; Hembrock-Heger &amp; Bergmann, 2007, S. 87]</p>	<p>Bedingt durch seine Bio-, Photo- und Thermostabilität gilt Trimethoprim als schwer- bzw. nicht biologisch abbaubar. Durch den Einsatz in der Veterinärmedizin ist es auch in Wirtschaftsdüngern nachweisbar. [Hembrock-Heger &amp; Bergmann, 2007, S. 88]. Von [Hembrock-Heger &amp; Bergmann, 2007, S.89] wurde ein MEC/PNEC-Verhältnis für Oberflächengewässer von 0,07 ermittelt, wobei keine ökotoxikologische Relevanz für aquatische Organismen festgestellt wurde. Bei Klärschlambakterien konnten allerdings Resistenzplasmide nachgewiesen werden. [Hembrock-Heger &amp; Bergmann, 2007, S. 88]</p>

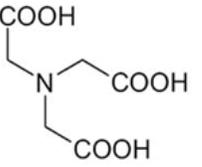
## Anhang 2.7 Sulfamethoxazol

Sulfamethoxazol			
Einsatzgebiet	Strukturformel	Bioverfügbarkeit	Umweltrelevanz und Abbauverhalten
<p>Sulfamethoxazol gehört zur Gruppe der Sulfonamide und wird in Kombination mit Trimethoprim zur Behandlung von Harnwegsinfekten und Lungenentzündungen eingesetzt. [Mutschler et al., 2001, S. 816]</p>	 <p>[Rohweder, 2003, S. 26]</p>	<p>Sulfamethoxazol wird rasch und vollständig resorbiert. Die Ausscheidung erfolgt hauptsächlich über die Nieren, wobei 15 bis 30 % unverändert emittiert werden. [Mutschler et al., 2001; Hembrock-Heger &amp; Bergmann, 2007, S. 73]</p>	<p>Sulfamethoxazol kann durch seine schlechte biologische und photolytische Abbaubarkeit als ubiquitärer Schadstoff bezeichnet werden. Es ist gut wasserlöslich und kann daher über den Boden schnell ins Grundwasser gelangen. Vorliegende Konzentrationen in Kläranlagen reichen zwar nicht für eine toxische Wirkung auf Mikroorganismen (<math>EC_{50} &gt; 100</math> mg/L), es wird allerdings die Ausbildung von Resistenzen gefördert, zudem wird eine Auswirkung auf aquatische Ökosysteme vermutet. Sulfamethoxazol wurde daher von [Hembrock-Heger &amp; Bergmann, 2007, S. 73-75] als umweltrelevant eingestuft.</p>

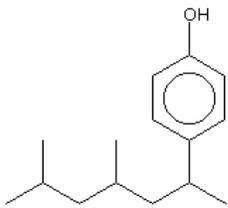
## Anhang 2.8 Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)

EDTA			
Einsatzgebiet	Strukturformel	Bioverfügbarkeit	Umweltrelevanz und Abbauverhalten
Zur Komplexierung der Härtebildner im Wasser ( $Mg^{2+}$ und $Ca^{2+}$ ) herangezogen. EDTA wird als Phosphatersatz in Waschmitteln eingesetzt. Weiters erfolgt ein Einsatz in industriellen Bädern zur Oberflächenbehandlung	 <p>[Nolte, 2003]</p>	k.A.	<p>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 [Umweltbundesamt, 1989].</p> <p>EDTA kann in Fluß- und Ufersedimenten abgelagerte Schwermetalle remobilisieren und so dem aquatischen Ökosystem Schaden zufügen. [Hohenblum et al., 2000, S. 5]</p>

## Anhang 2.9 Nitrilotriessigsäure (NTA)

NTA			
Einsatzgebiet	Strukturformel	Bioverfügbarkeit	Umweltrelevanz und Abbauverhalten
Zur Komplexierung der Härtebildner im Wasser ( $Mg^{2+}$ und $Ca^{2+}$ ) herangezogen. NTA wird als Phosphatersatz in Waschmitteln eingesetzt. Weiters erfolgt ein Einsatz in industriellen Bädern zur Oberflächenbehandlung	 <p>[Nolte, 2003]</p>	k.A.	<p>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 [Umweltbundesamt, 1989].</p> <p>NTA kann in Fluß- und Ufersedimenten abgelagerte Schwermetalle remobilisieren und so dem aquatischen Ökosystem Schaden zufügen. [Hohenblum et al., 2000, S. 5]</p>

## Anhang 2.10 Nonylphenol

Nonylphenol			
Einsatzgebiet	Strukturformel	Bioverfügbarkeit	Umweltrelevanz und Abbauverhalten
<p>Nonylphenol wird als Ausgangsstoff für die Herstellung von Kunstharzen und -lacke; Alkylphenolethoxylate als Bohr-, Flotations-, Netz- und Verlaufsmittel; Additive zu Schmierölen, und Weichmacher eingesetzt. [Umweltbundesamt, 2009]</p>	 <p>[Umweltbundesamt, 2009]</p>	<p>Nonylphenoethoxylaten/Nonylphenol aus industriellen Spülabwässern werden durch mikrobiellen Abbau in Kläranlagen zu Nonylphenol umgewandelt. Bedingt durch seine lipophilen Eigenschaften kommt es zu einer Anreicherung im Klärschlamm. [Gabriel &amp; Kohler, 2009]</p>	<p>Wegen einer Strukturverwandtschaft zum weiblichen Geschlechtshormon 17-β-Östradiol können Nonylphenole eine hormonelle Aktivität auf Wirbeltiere in aquatischen Ökosysteme entfalten. NOAEL: 15 mg/kg KG/Tag. [Gabriel &amp; Kohler, 2009; Brooke &amp; Thursby, 2005; Umweltbundesamt, 2009]</p>

## Anhang 2.11 Bisphenol A

Bisphenol A			
Einsatzgebiet	Strukturformel	Bioverfügbarkeit	Umweltrelevanz und Abbauverhalten
<p>Bisphenol A wird in der Kunststoffherzeugung zur Produktion von Polycarbonat und Epoxidharzen eingesetzt. [Umweltbundesamt, 2009]</p>	 <p>[Umweltbundesamt, 2009]</p>	<p>Von [Scharf &amp; Sattelberger, 1999] wurden für den Zu- und Ablauf von Kläranlagen die Konzentrationen von Bisphenol A gemessen. Hierbei kann im Mittel von einem rund 56 %igen Abbau in den Kläranlagen ausgegangen werden.</p>	<p>Bei einer chronischen Einwirkung konnte eine östrogene Wirkung nachgewiesen werden [Umweltbundesamt, 2009]</p>

## ANHANG 3 – 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 3.1 Allgemeine Diagramme und Analysenprogramm

Anhang 3.2 Auswertungen der Arzneimittelverbräuche

Anhang 3.3 Inputkonzentrationen während des Projektverlaufes

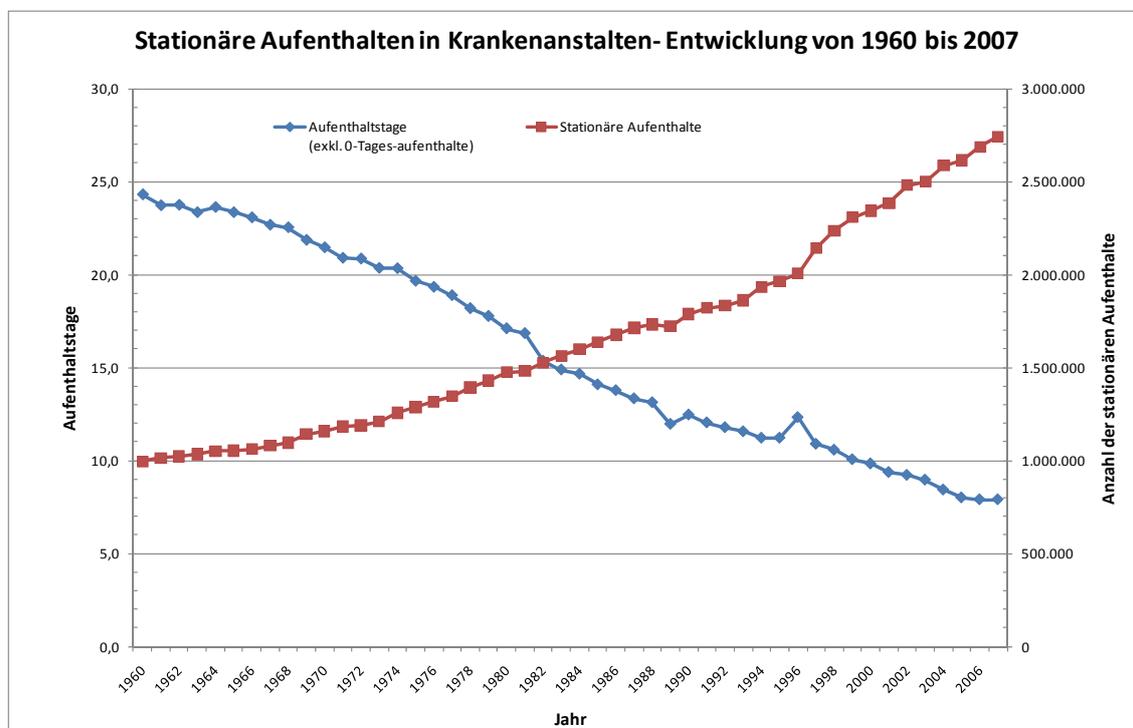
Anhang 3.4 Analysen in der ersten Projektphase

Anhang 3.5 Analysen in der zweiten Projektphase

### Anhang 3.1: Allgemeine Diagramme

In dieser Rubrik sind allgemeine Diagramme zum Arzneimittelaufkommen und zur Entwicklung der stationären Aufenthaltsdauer in Spitälern 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.

Übersicht des durchgeführten Analysenprogrammes mit den jeweils beauftragten Institutionen

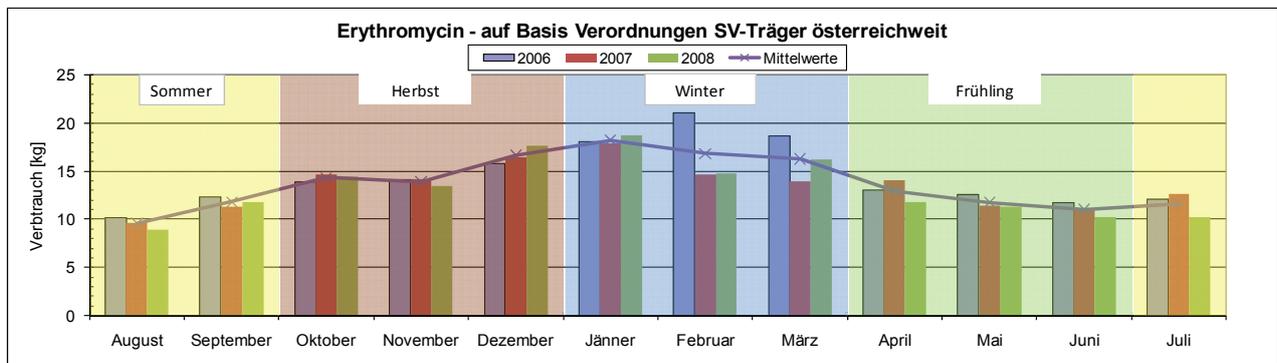
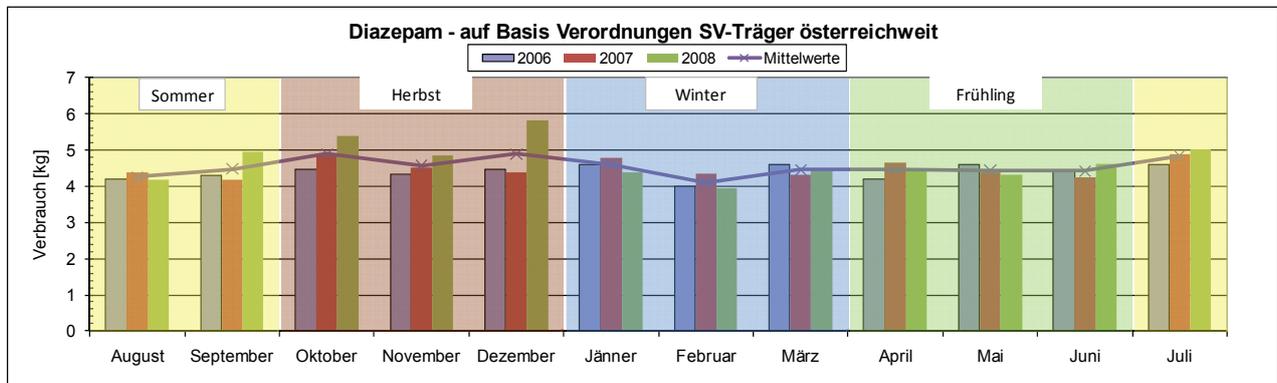
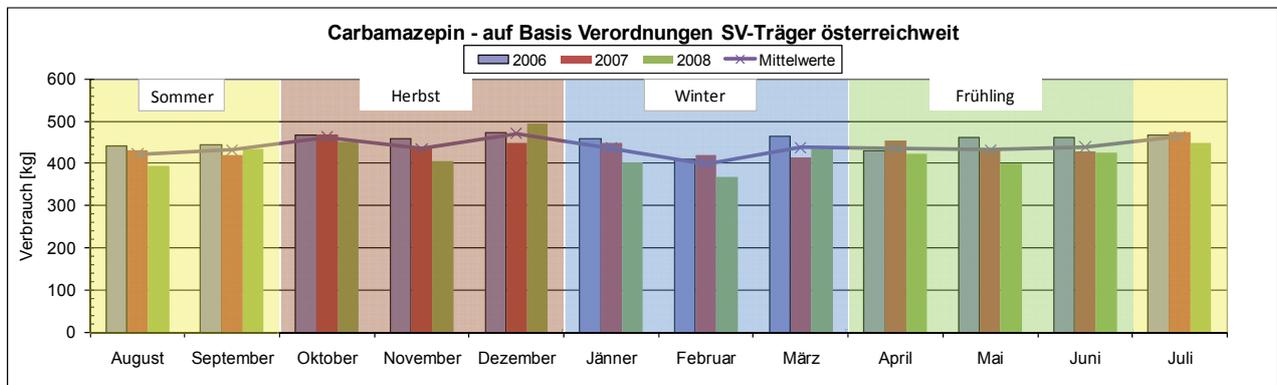
Stoffgruppe	Untersuchungsparameter / Substanzen	Untersuchung		
		IAE	UBA	IFA
<b>Summenparameter</b>	DOC	X		
	AOX	X		
	Leitfähigkeit	X		
	Redoxpotential	X		
	pH-Wert	X		
	CSB	X		
<b>Photometertests</b>	Chlorid	X		
	Ozon	X		
	Trübung	X		
<b>Arzneimittel- wirkstoffe</b>	Carbamazepin		X	
	Coffein		X	
	Roxithromycin		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	
	Estradiol		X	
	Ethinylestradiol		X	
	Estron		X	
<b>Toxizität, Desinfekti- onswirkung</b>	Leuchtbakterientest			X
	Süßwasseralgentest			X

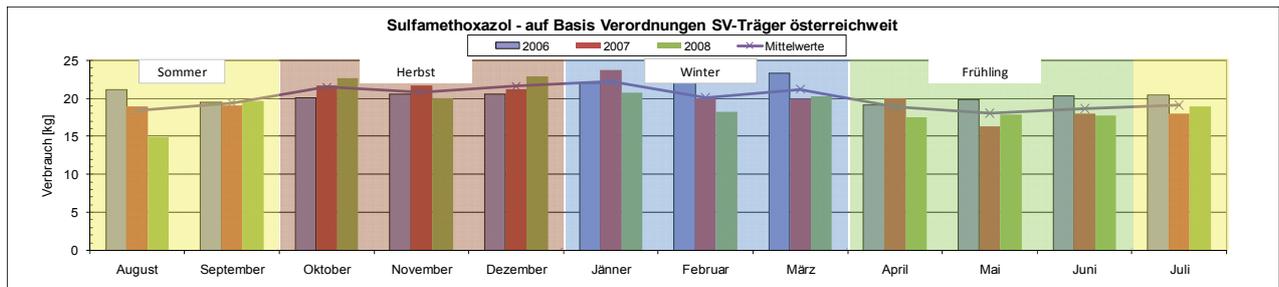
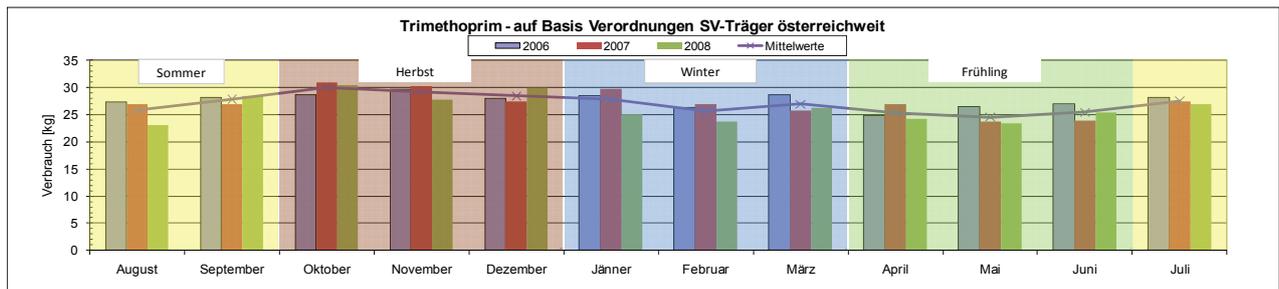
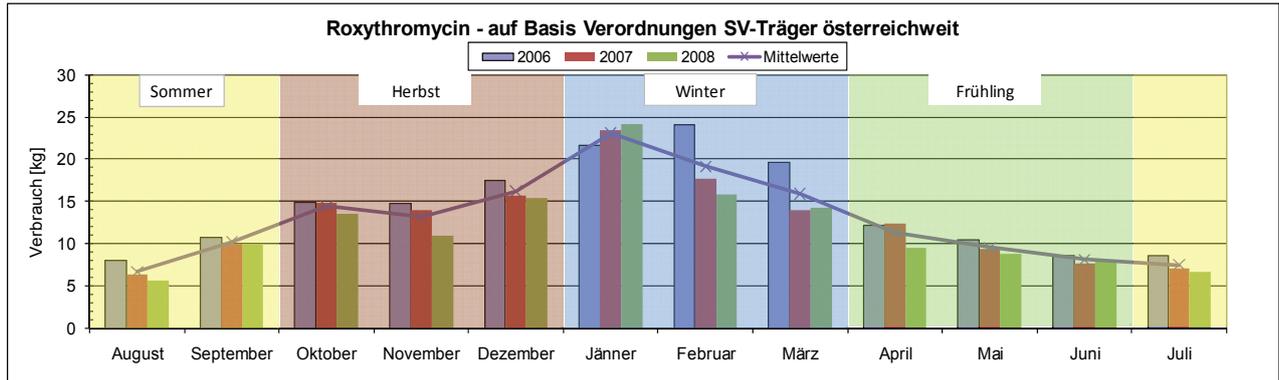
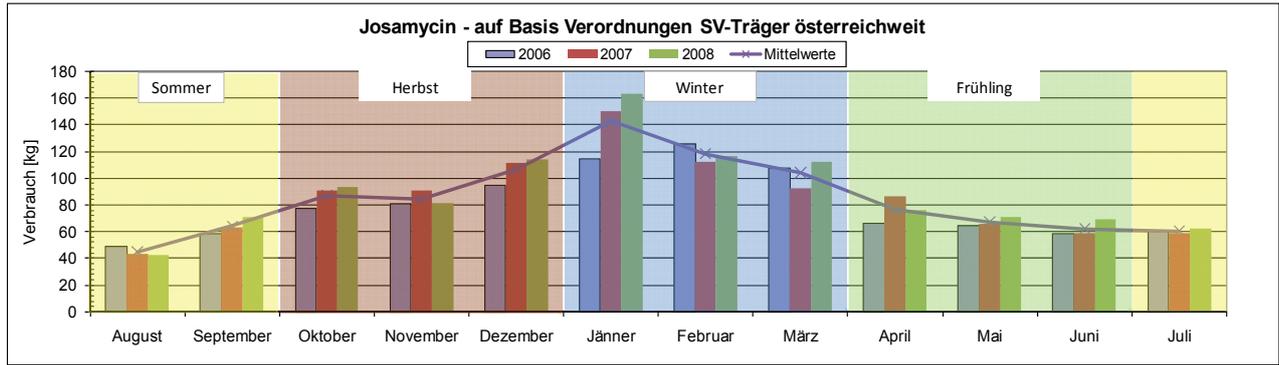
### Anhang 3.2: Auswertungen der Arzneimittelverbräuche

Beim Hauptverband der österreichischen Sozialversicherungsträger wurden die Verbrauchsmengen für ausgewählte Präparate abgefragt. [Hauptverband, 2007 & 2010]

Eine Übersicht der betreffenden Medikamente (eingeteilt nach der jeweiligen Leitsubstanz) ist nachfolgend aufgeführt.

Die Daten umfassen die auf Kosten der sozialen Krankenversicherung im extramuralen Bereich abgegebenen Verordnungen. Datenquelle hierfür stellte die Maschinelle Heilmittelabrechnung der österreichischen Krankenversicherungsträger dar. Arzneyspezialitäten mit einem Kassenerkaufpreis unter der jeweiligen Rezeptgebühr fanden nur für von dieser befreiten Personen Berücksichtigung bei Auswertung, auch der Bereich der Kostenerstattung ging nicht in die vorliegenden Daten ein. Für den Wirkstoff Coffein konnten keine Daten bereitgestellt werden.



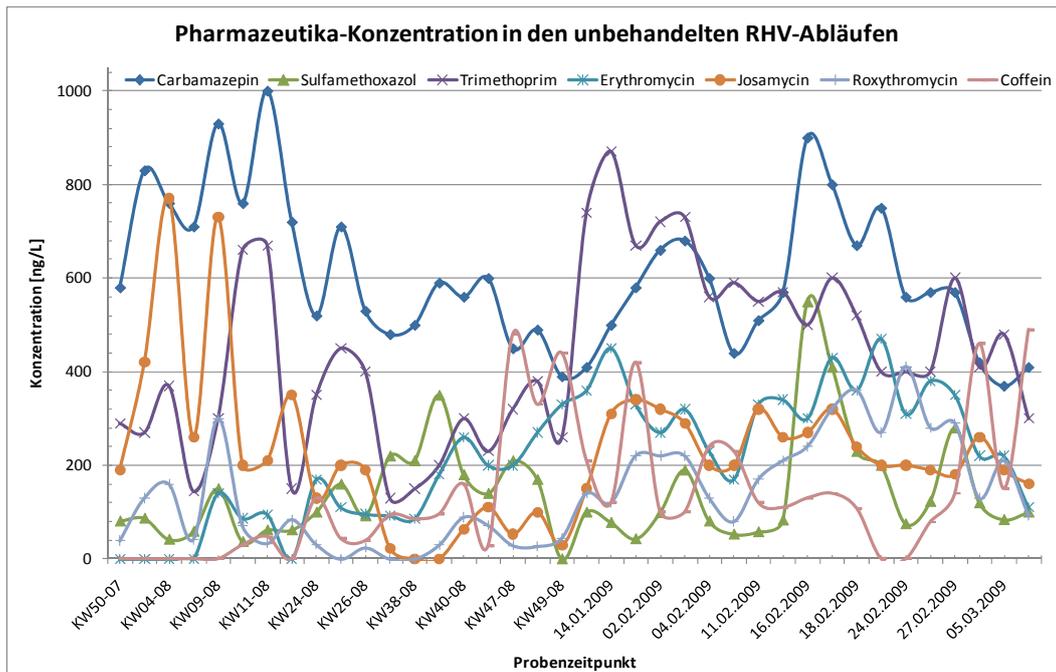


Nummer	Wirkstoffe					
	Carbamazepin	Coffein	Diazepam	Erythromycin	Roxythromycin	Sulfamethoxazol & Trimetoprim
1	DELEPTIN Tabletten 200 mg 50 Stk	ADOLORIN Schmerztabletten 10 Stk	GEWACALM Ampullen 10mg/2ml 5 Stk	ERYSTAD FTBL 500 mg 12 Stk	ROXITHROMYCIN Genericon FTBL 150 mg 12 Stk	BACTRIM forte FTBL 10 Stk
2	DELEPTIN Tabletten 200 mg 100 Stk	ADOLORIN Schmerztabletten 20 Stk	GEWACALM Ampullen 10mg/2ml Bündelpackung 50 Stk	ERYTHROCIN FTBL 500 mg 12 Stk	ROXITHROMYCIN Genericon FTBL 300 mg 7 Stk	COTRIBENE Tabletten 10 Stk
3	DELEPTIN Tabletten 400 mg 50 Stk	ADOLORIN Schmerztabletten 30 Stk	GEWACALM Tabletten 2 mg 25 Stk	ERYTHROCIN Granulat 400mg/5ml 80 ml	ROXITHROMYCIN Sandoz FTBL 150 mg 12 Stk	COTRIBENE Tabletten 25 Stk
4	DELEPTIN Tabletten 400 mg 100 Stk	ADOLORIN Schmerztabletten 50 Stk	GEWACALM Tabletten 2 mg 50 Stk	ERYTHROCIN Granulat 1000mg 14 Stk	ROXITHROMYCIN Sandoz FTBL 300 mg 7 Stk	COTRIMOXAZOL Genericon Tabletten 10 Stk
5	NEUROTOP retard Tabletten 300 mg 100 Stk	ADOLORIN Schmerztabletten Blister 20 Stk	GEWACALM Tabletten 5 mg 25 Stk	ERYTHROCIN FTBL 500 mg 12 Stk	ROXITHROSTAD FTBL 150 mg 12 Stk	COTRIMOXAZOL Genericon Tabletten 20 Stk
6	NEUROTOP retard Tabletten 600 mg 100 Stk	DOLOMO Tabletten 36 Stk	GEWACALM Tabletten 5 mg 50 Stk	ERYTHROCIN LACT TRSUB 1 g 1 Stk	ROXITHROSTAD FTBL 300 mg 7 Stk	EUSAPRIM forte Tabletten 10 Stk
7	NEUROTOP Tabletten 200 mg 50 Stk	DUAN Tabletten 10 Stk	GEWACALM Tabletten 10 mg 25 Stk	ERYTHROMYCIN Genericon Pulver 200mg/5ml 80 ml	RULIDE FTBL 150 mg 12 Stk	EUSAPRIM forte Tabletten 20 Stk
8	NEUROTOP Tabletten 200 mg 100 Stk	DUAN Tabletten 20 Stk	GEWACALM Tabletten 10 mg 50 Stk	ERYTHROMYCIN Genericon Pulver 400mg/5ml 80 ml	RULIDE FTBL 300 mg 7 Stk	EUSAPRIM IZUS Ampullen 50 ml 10 Stk
9	NEUROTOP Tabletten 400 mg 50 Stk	DUAN Tabletten 30 Stk	PSYCHOPAX Rektallösung 5mg/2,5ml 5 Stk	AKNE CORDES Gel 2% 30 g	RULIDE lösliche Tablette 50 mg 10 Stk	EUSAPRIM orale Suspension für Kinder 100 ml
10	NEUROTOP Tabletten 400 mg 100 Stk	DUAN Tabletten 60 Stk	PSYCHOPAX Rektallösung 10mg/2,5ml 5 Stk	ERYAKNEN Gel 4% 30 g	RULIDE lösliche Tablette 50 mg 20 Stk	EUSAPRIM orale Suspension für Kinder 50 ml
11	TEGRETOL orale Suspension 100mg/5ml 250 ml	DUAN Tabletten 500 Stk	PSYCHOPAX Tropfen 20ml	MEROMYCIN dermatologische Lösung 25 ml		EUSAPRIM Tabletten 20 Stk
12	TEGRETOL retard Tabletten 200 mg 100 Stk	GEWADAL Tabletten 10 Stk	STESOLID Rektaltuben 5 mg 5 Stk			OECOTRIM - orale Suspension 50 ml
13	TEGRETOL retard Tabletten 400 mg 100 Stk	GEWADAL Tabletten 30 Stk	STESOLID Rektaltuben 10 mg 5 Stk			OECOTRIM forte Tabletten 25 Stk
14	TEGRETOL Tabletten 200 mg 50 Stk	GEWADAL Tabletten 60 Stk	VALIUM Tabletten 5 mg 25 Stk			OECOTRIM - orale Suspension 50 ml
15	TEGRETOL Tabletten 200 mg 100 Stk	GRIPPOSTAD C Kapseln 20 Stk	VALIUM Tabletten 10 mg 25 Stk			OECOTRIM - orale Suspension 100 ml
16	TEGRETOL Tabletten 400 mg 50 Stk	GRIPPOSTAD C Kapseln 24 Stk	BETAMED Tabletten 20 Stk			OECOTRIM Tabletten 20 Stk
17	TEGRETOL Tabletten 400 mg 100 Stk	INFLUASS Tabletten 10 Stk	BETAMED Tabletten 50 Stk			OECOTRIM Tabletten 30 Stk
18	TEGRETOL Tabletten 400 mg 100 Stk	INFLUASS Tabletten 30 Stk	HARMOMED Dragees 30 Stk			OECOTRIM Tabletten 50 Stk
19		IROCOPHAN Tabletten 20 Stk	HARMOMED Dragees 100 Stk			INFECTOTRIMET Tabletten 50 mg 20 Stk
20		IROCOPHAN Tabletten 30 Stk	HARMOMED forte Dragees 30 Stk			INFECTOTRIMET Tabletten 50 mg 50 Stk
21		IROCOPHAN Tabletten 60 Stk	HARMOMED forte Dragees 60 Stk			INFECTOTRIMET Tabletten 100 mg 10 Stk
22		IROCOPHAN Bündelpackung 150 Stk				INFECTOTRIMET Tabletten 100 mg 20 Stk
23		MELABON 20 Stk				INFECTOTRIMET Tabletten 100 mg 50 Stk
24		MELABON 1000 Stk				INFECTOTRIMET Tabletten 150 mg 10 Stk
25		MIGRADON 20 Stk				INFECTOTRIMET Tabletten 150 mg 20 Stk
26		NERVAN Tabletten 20 Stk				INFECTOTRIMET Tabletten 150 mg 50 Stk
27		NERVAN Tabletten 1000 Stk				INFECTOTRIMET Tabletten 200 mg 10 Stk
28		RAPIDOL Tabletten 20 Stk				INFECTOTRIMET Tabletten 200 mg 20 Stk
29		SARIDON Tabletten 20 Stk				INFECTOTRIMET Tabletten 200 mg 50 Stk
30		THOMAPYRIN Tabletten 30 Stk				INFECTOTRIMET Saft 50mg/5ml 75 ml
31		THOMAPYRIN Tabletten 60 Stk				INFECTOTRIMET Saft 100mg/5ml 75 ml
32		VIVIMED Tabletten 30 Stk				INFECTOTRIMET Saft 50mg/5ml 225 ml
33		WALDHEIM Schmerztabletten 30 Stk				LIDAPRIM forte FTBL 10 Stk
34						LIDAPRIM forte FTBL 25 Stk
35						LIDAPRIM forte FTBL 50 Stk
36						LIDAPRIM Infusionsflasche 250 ml
37						LIDAPRIM orale Suspension für Kinder 100 ml
38						LIDAPRIM orale Suspension für Kinder 50 ml
39						LIDAPRIM Tabletten 20 Stk
40						LIDAPRIM Tabletten Bündelpackung 200 Stk
41						LIDAPRIM Tabletten für Kinder 20 Stk
42						MOTRIM Tabletten 100 mg 20 Stk
43						MOTRIM Tabletten 200 mg 10 Stk
44						MOTRIM Tabletten 200 mg 25 Stk
45		Die kursiv angeführten Präparate beinhalten sowohl den Arzneimittelwirkstoff Sulfamethoxazol als auch den Wirkstoff Trimetoprim!				SOLOTRIM Tabletten 100 mg 20 Stk
46						SOLOTRIM Tabletten 200 mg 10 Stk
47						SOLOTRIM Tabletten 200 mg 25 Stk
48						TRIPRIM Tabletten 100 mg 20 Stk
49						TRIPRIM Tabletten 200 mg 10 Stk
50						TRIPRIM Tabletten 200 mg 25 Stk
51						TRIPRIM Tabletten 300 mg 10 Stk
52						TRIPRIM Tabletten 300 mg 5 Stk

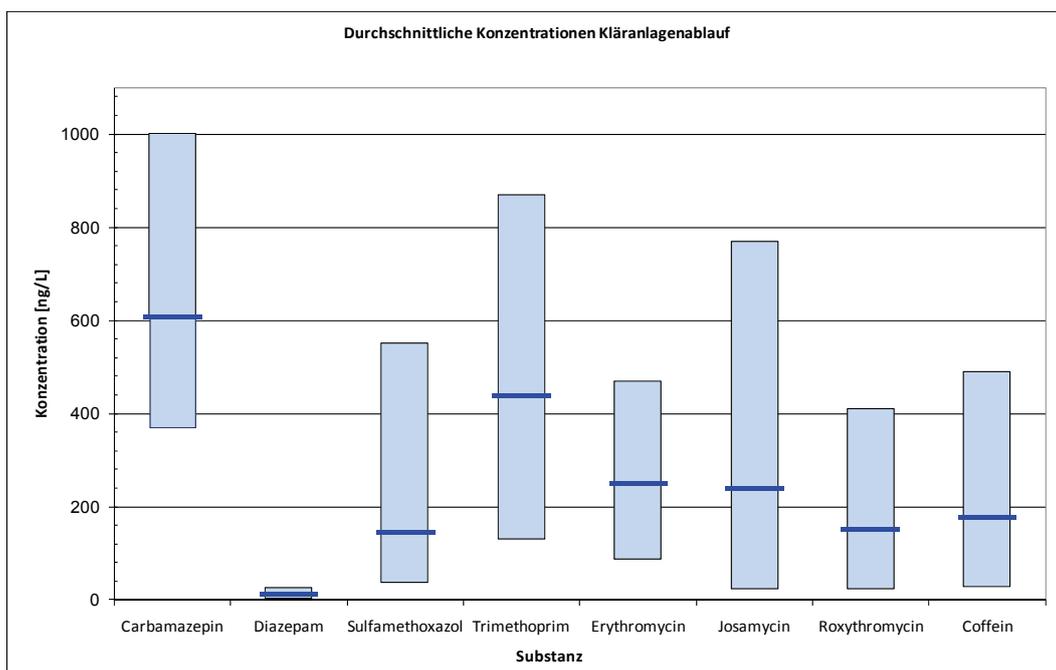
### Anhang 3.3: Inputkonzentrationen während des Projektverlaufes

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.

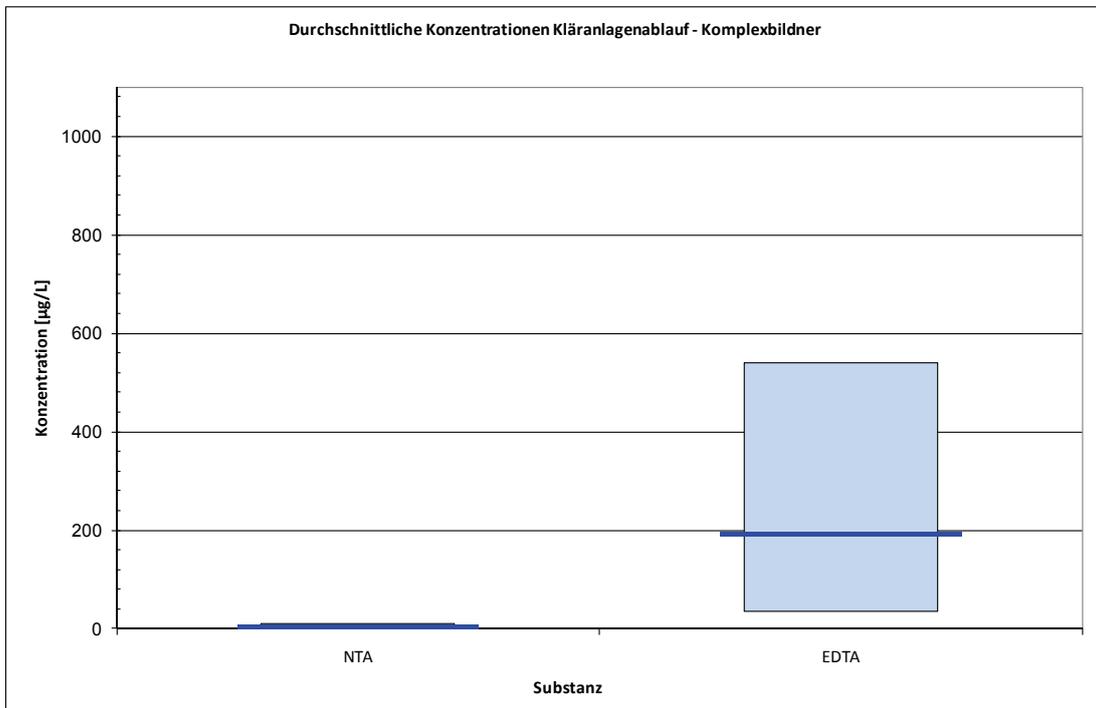
- Konzentration von Arzneimitteln in der unbehandelten Vorlage - Kläranlagenablauf



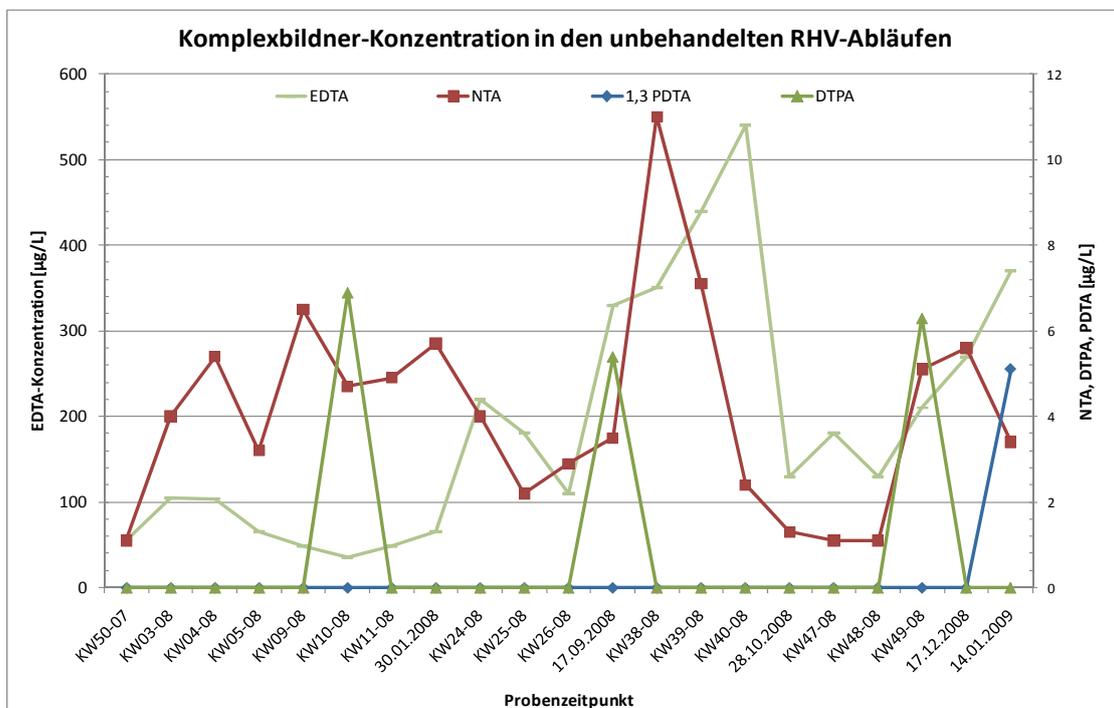
- Bandbreite der Konzentrationen von Arzneimittel in der unbehandelten Vorlage - Kläranlagenablauf



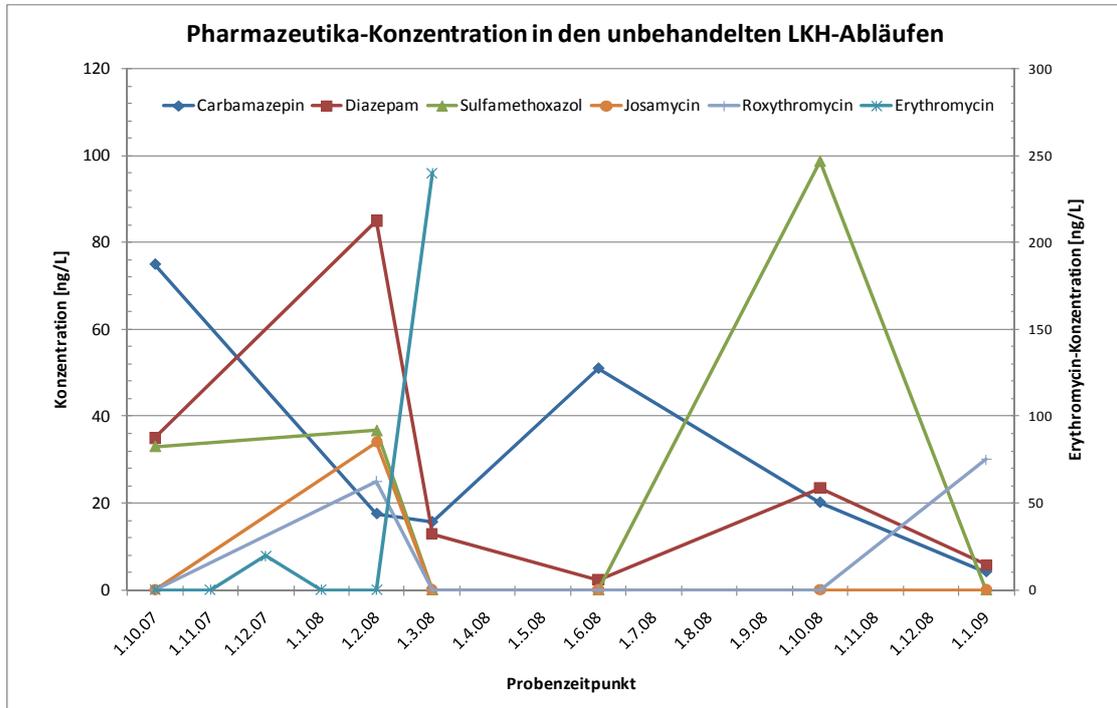
- Bandbreite der Konzentrationen von Komplexbildnern in der unbehandelten Vorlage - Kläranlagenablauf



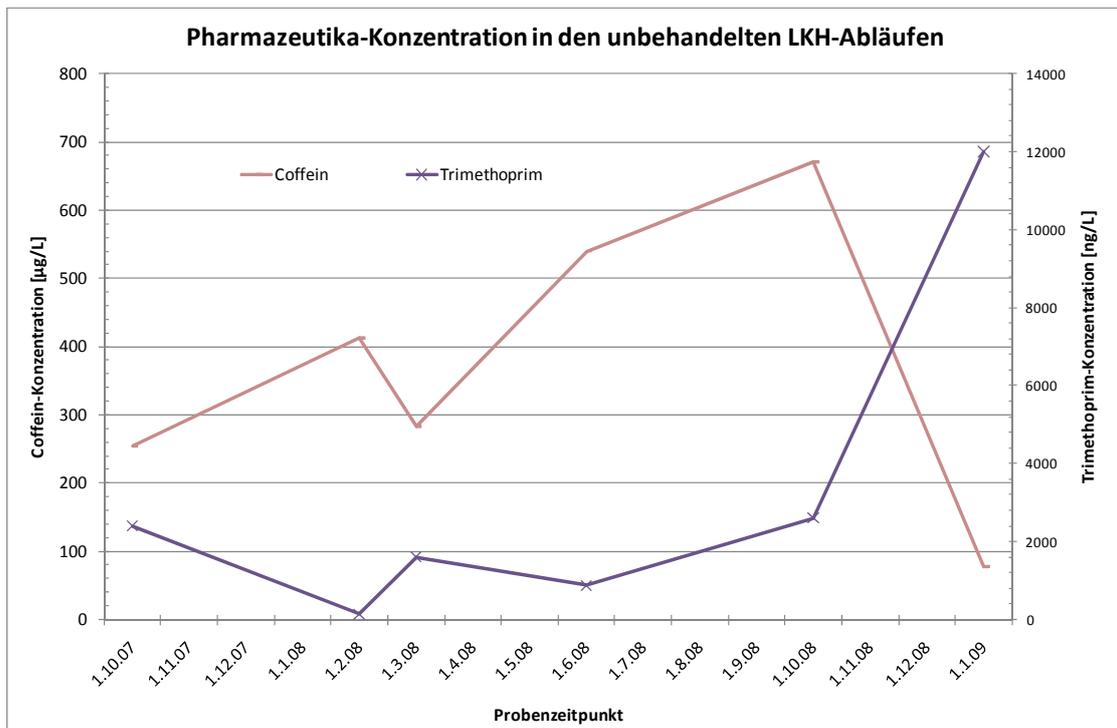
- Konzentrationsschwankungen von Komplexbildnern in der unbehandelten Vorlage – Kläranlagenablauf



- Konzentrationen von Arzneimitteln in der unbehandelten Vorlage – Krankenhausabwasser



- Coffein- und Trimethoprim-Konzentrationen in der unbehandelten Vorlage – Krankenhausabwasser



- Gemessene Konzentrationen von Komplexbildner in der unbehandelten Vorlage – Spül-  
abwasser aus einem 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 3.4: 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											
Parameter	Einheit	BG	NG	1. Durchgang		Abbau [%]	2. Durchgang		Abbau [%]	Abbau [%]	
				synthetisches Abwasser Behandelt	synthetisches Abwasser Vorlage		synthetisches Abwasser Behandelt	synthetisches Abwasser Vorlage			
Carbamazepin	µg/L	0,002	0,001	7	44	84,09	13	43	69,77	44	100,00
Coffein	µg/L	0,02	0,01	3,1	50	93,60	4,1	46	91,09	48	99,72
Diazepam	µg/L	0,02	0,01	16	46	65,22	22	43	48,84	41	99,98
Erythromycin	µg/L	0,02	0,01	0,2	36	99,44	0,12	38	99,68	48	99,98
Josamycin	µg/L	0,02	0,01	n.n.	65	99,98	n.n.	65	99,98	75	99,99
Roxithromycin	µg/L	0,02	0,01	0,3	49	99,99	0,16	48	99,67	47	99,96
Sulfomethoxazol	µg/L	0,002	0,001	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---	n.n.	---
Trimethoprim	µg/L	0,02	0,01	n.n.	35	99,97	n.n.	38	99,97	38	99,98
1,3-PDTA	µg/L	0,2	0,1	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---	n.n.	---
DTPA	µg/L	1	0,5	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---	n.n.	---
EDTA	µg/L	0,2	0,1	23	50	54,00	34	57	40,35	5,3	100
NITA	µg/L	0,2	0,1	27	51	47,06	42	54	22,22	60	26,32

Parameter	Einheit	BG	NG	Behandlung von synthetischem Abwasser Mittel bei 1,65A		Abbau [%]	Behandlung von realem Abwasser Mittel bei 1,65A		Abbau [%]
				synth. Abwasser Behandelt	synth. Abwasser Vorlage		reales Abwasser Behandelt	reales Abwasser Vorlage	
Carbamazepin	µg/L	0,002	0,001	10	43,5	76,93	<BG	43	100,00
Coffein	µg/L	0,02	0,01	3,6	48	92,44	0,1125	50	99,78
Diazepam	µg/L	0,02	0,01	19	44,5	57,03	0,0086	43	99,98
Erythromycin	µg/L	0,02	0,01	0,16	37	99,56	0,015	45	99,97
Josamycin	µg/L	0,02	0,01	n.n.	65	99,98	n.n.	80	99,99
Roxithromycin	µg/L	0,02	0,01	0,23	48,5	99,53	<BG	48	99,96
Sulfomethoxazol	µg/L	0,002	0,001	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---
Trimethoprim	µg/L	0,02	0,01	n.n.	36,5	99,97	n.n.	44	99,98
1,3-PDTA	µg/L	0,2	0,1	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---
DTPA	µg/L	1	0,5	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---
EDTA	µg/L	0,2	0,1	28,5	53,5	47,18	<BG	100	71,50
NITA	µg/L	0,2	0,1	34,5	52,5	34,64	36	57	36,84

• Ergebnisübersicht VR „Stromdichten“

Parameter		Behandlung mit 1 A		Behandlung mit 1,65 A		Behandlung mit 1,65 A		Behandlung mit 1,65 A				
		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 1,65A	reales Abwasser Vorlage			
Carbamazepin	ng/L	2	1	200	1200	200	1200	50	1200	40	1200	96,67
Coffein	ng/L	20	10	70	420	110	420	420	420	n.n.	420	97,62
Diazepam	ng/L	2	1	130	18	54	18	18	18	n.n.	18	94,44
Erythromycin	ng/L	20	10	n.n.	460	n.n.	460	n.n.	460	n.n.	n.n.	97,83
Josamycin	ng/L	20	10	n.n.	550	n.n.	550	n.n.	550	n.n.	n.n.	98,18
Roxithromycin	ng/L	20	10	n.n.	400	n.n.	400	n.n.	400	n.n.	n.n.	97,50
Sulfamethoxazol	ng/L	20	10	n.n.	1600	n.n.	1600	n.n.	1600	n.n.	n.n.	99,38
Trimethoprim	ng/L	20	10	n.n.	1200	n.n.	1200	n.n.	1200	n.n.	n.n.	99,17
1,3-PDPA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	0,6	n.n.	0,6	n.n.	0,6	n.n.	< 0,5	58,33
DTPA	µg/L	2,5	1,25	n.n.	< 2,5	n.n.	< 2,5	n.n.	< 2,5	n.n.	< 2,5	50,00
EDTA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	49	n.n.	15	n.n.	49	n.n.	7,4	84,90
NiTA	µg/L	0,5	0,25	4,5	0,00	2,6	4,5	1,2	4,5	1,1	4,5	73,33

Parameter		Behandlung mit 2A		Behandlung mit 2A		Behandlung mit 2A		Behandlung mit 2A	
		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	reales Abwasser Behandelt 2A	reales Abwasser Vorlage
Carbamazepin	ng/L	2	1	n.n.	1200	n.n.	1200	n.n.	99,92
Coffein	ng/L	20	10	n.n.	420	n.n.	420	n.n.	97,62
Diazepam	ng/L	2	1	n.n.	18	n.n.	18	n.n.	94,44
Erythromycin	ng/L	20	10	n.n.	460	n.n.	460	n.n.	97,83
Josamycin	ng/L	20	10	n.n.	550	n.n.	550	n.n.	98,18
Roxithromycin	ng/L	20	10	n.n.	400	n.n.	400	n.n.	97,50
Sulfamethoxazol	ng/L	20	10	n.n.	1600	n.n.	1600	n.n.	99,38
Trimethoprim	ng/L	20	10	n.n.	1200	n.n.	1200	n.n.	99,17
1,3-PDPA	µg/L	0,5	0,25	< 0,5	0,6	n.n.	0,6	n.n.	58,33
DTPA	µg/L	2,5	1,25	n.n.	50,20	n.n.	< 2,5	n.n.	50,00
EDTA	µg/L	0,5	0,25	4,4	91,02	n.n.	2,2	4,9	95,51
NiTA	µg/L	0,5	0,25	0,54	88,00	n.n.	0,64	4,5	85,78

Parameter		Anodische Oxidation 1A		Anodische Oxidation 1,65A		Anodische Oxidation 2A		Anodische Oxidation 2A			
		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	45	1200	n.n.	1200	96,25	99,92
Coffein	ng/L	20	10	90	420	n.n.	420	n.n.	420	97,62	97,62
Diazepam	ng/L	2	1	92	18	41	18	n.n.	18	94,44	94,44
Erythromycin	ng/L	20	10	n.n.	460	n.n.	460	n.n.	460	97,83	97,83
Josamycin	ng/L	20	10	n.n.	550	n.n.	550	n.n.	550	98,18	98,18
Roxithromycin	ng/L	20	10	n.n.	400	n.n.	400	n.n.	400	97,50	97,50
Sulfamethoxazol	ng/L	20	10	n.n.	1600	n.n.	1600	n.n.	1600	99,38	99,38
Trimethoprim	ng/L	20	10	n.n.	1200	n.n.	1200	n.n.	1200	99,17	99,17
1,3-PDPA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	0,6	< 0,5	0,6	n.n.	0,6	58,33	37,50
DTPA	µg/L	2,5	1,25	n.n.	50,00	n.n.	< 2,5	n.n.	< 2,5	50,00	50,10
EDTA	µg/L	0,5	0,25	18,5	91,02	6,75	49	n.n.	49	93,27	93,27
NiTA	µg/L	0,5	0,25	3,55	21,11	1,15	4,5	0,59	4,5	74,44	86,89

• Ergebnisübersicht VR „Durchfluß“

Behandlung von realem Abwasser, gespickt 1000 ng/L, 2A Anode, Durchflußraten von 10L/h und 26L/h				Behandlung mit 10 L/h				Behandlung mit 26 L/h							
Parameter	Einheit	BG	NG	1. Durchgang reales Abwasser Behandelt 2A DG1	reales Abwasser Vorlage	Abbau [%]	reales Abwasser Behandelt 2A DG2	reales Abwasser Vorlage	Abbau [%]	1. Durchgang reales Abwasser Behandelt 2A DG1	reales Abwasser Vorlage	Abbau [%]	2. Durchgang reales Abwasser Behandelt 2A DG2	reales Abwasser Vorlage	Abbau [%]
Pharmazeutika				n.n.	510	99,80	n.n.	510	99,80	n.n.	510	99,80	n.n.	510	99,80
Carbamazepin	ng/L	2	1	n.n.	180	72,78	n.n.	180	78,33	n.n.	180	0,00	110	180	38,89
Coffein	ng/L	20	10	<20	<20	---	<20	<20	---	<20	<20	---	<20	<20	---
Diazepam	ng/L	2	1	n.n.	69	85,51	n.n.	69	85,51	n.n.	69	85,51	n.n.	69	85,51
Erythromycin	ng/L	20	10	n.n.	37	72,97	n.n.	37	72,97	n.n.	37	72,97	n.n.	37	72,97
Josamycin	ng/L	20	10	n.n.	25	60,00	n.n.	25	60,00	n.n.	25	60,00	n.n.	25	60,00
Roxithromycin	ng/L	20	10	n.n.	<2	99,87	n.n.	1500	99,93	n.n.	<2,0	1500	<2,0	1500	99,87
Sulfomethoxazol	ng/L	20	10	n.n.	770	98,70	n.n.	770	98,70	n.n.	770	98,70	n.n.	770	98,70
Trimethoprim	ng/L	20	10	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---
1,3-PDTA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	<5	75,00	n.n.	<5	75,00	n.n.	<5	75,00	n.n.	<5	75,00
DTPA	µg/L	2,5	1,25	n.n.	60	33,33	n.n.	43	28,33	n.n.	60	11,67	60	60	18,87
EDTA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	6,4	-9,38	n.n.	6,8	-6,25	n.n.	6,4	-29,69	6,4	6,4	-46,88
NTA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	7	---	n.n.	---	---	n.n.	---	---	n.n.	---	---

Behandlung mit 10L/h				Behandlung mit 26L/h					
Parameter	Einheit	BG	NG	Mittelung reales Abwasser Behandelt 2A	reales Abwasser Vorlage	Abbau [%]	Mittelung reales Abwasser Behandelt 2A	reales Abwasser Vorlage	Abbau [%]
Pharmazeutika				n.n.	510	99,80	n.n.	510	99,80
Carbamazepin	ng/L	2	1	n.n.	180	75,56	n.n.	180	19,44
Coffein	ng/L	20	10	44	<20	---	<20	<20	---
Diazepam	ng/L	2	1	<20	<20	---	<20	<20	---
Erythromycin	ng/L	20	10	n.n.	69	85,51	n.n.	69	85,51
Josamycin	ng/L	20	10	n.n.	37	72,97	n.n.	37	72,97
Roxithromycin	ng/L	20	10	n.n.	25	60,00	n.n.	25	60,00
Sulfomethoxazol	ng/L	20	10	n.n.	<2	99,90	n.n.	<2	99,87
Trimethoprim	ng/L	20	10	n.n.	770	98,70	n.n.	770	98,70
1,3-PDTA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---
DTPA	µg/L	2,5	1,25	n.n.	<5	75,00	n.n.	<5	75,00
EDTA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	41,5	30,83	n.n.	51,5	14,17
NTA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	6,9	---	n.n.	8,85	---

• Ergebnisübersicht VR „Verdünnung & ohne Katalysator“

Behandlung von realem Abwasser, gespickt 1000 ng/L, 2A Anode, 26L/h und Rückverdünnung, Behandlung ohne Kat			Behandlung mit 26L/h, Verdünnung 1:3						Behandlung mit 26L/h, Verdünnung 1:3						
Parameter	Einheit	BG	NG	Unverdünt		Verdünnung 1:3		Abbau [%]	Rückverdünnung im Verhältnis 1:3	unverdünt	Unverdünt		Verdünnung 1:3		Abbau [%]
				reales Abwasser Behandelt 2A DG1	reales Abwasser Vorlage	reales Abwasser Behandelt 2A DG2	reales Abwasser Vorlage				reales Abwasser Behandelt 2A DG2	reales Abwasser Vorlage	Rückverdünnung im Verhältnis 1:3	unverdünt	
Carbamazepin	ng/L	2	1	630	860	26,74	750	-19,05	630	530	38,37	780	530	-47,17	
Coffein	ng/L	20	10	81	150	46,00	130	-60,49	81	84	44,00	170	84	-102,38	
Diazepam	ng/L	2	1	26	34	23,53	16	38,46	26	18	47,06	10	18	44,44	
Erythromycin	ng/L	20	10	30	160	81,25	59	-96,67	30	20	87,50	63	20	-215,00	
Josamycin	ng/L	20	10	23	180	81,88	160	-451,72	29	n.n.	93,75	180	n.n.	-1700,00	
Roxithromycin	ng/L	20	10	61	65	6,18	72	-18,03	61	37	43,08	76	37	-105,41	
Sulfamethoxazol	ng/L	20	10	53	1.700	96,88	1.100	-1975,47	53	56	1.700	1.000	56	-1685,71	
Trimethoprim	ng/L	20	10	230	630	63,49	640	-178,28	230	160	74,60	560	160	-250,00	
1,3-PDPA	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	-72,00	< 5	n.n.	10	87,50	n.n.	---	
EDTA	µg/L	0,5	0,25	51	62	17,74	60	-17,65	51	52	62	16,13	58	-11,54	
NTA	µg/L	0,5	0,25	1,5	1,1	-36,36	4,6	-206,67	1,5	3	1,1	-172,73	1,6	46,67	

Behandlung mit 26L/h ohne Kat			Behandlung mit 26L/h ohne Kat										
Parameter	Einheit	BG	NG	Mittelung		Unverdünt		Abbau [%]	reales Abwasser Behandelt 2A DG1	reales Abwasser Vorlage	Verdünnung 1:3		Abbau [%]
				reales Abwasser Behandelt 2A	reales Abwasser Vorlage	reales Abwasser Behandelt 2A DG2	reales Abwasser Vorlage						
Carbamazepin	ng/L	2	1	3.700	5.600	33,93	560	860	32,56	860	765	580	-33,11
Coffein	ng/L	20	10	4.400	4.700	6,38	83	150	45,00	150	83	83	-81,44
Diazepam	ng/L	2	1	3.800	4.500	15,56	22	13	35,29	13	22	22	41,45
Erythromycin	ng/L	20	10	1.600	10.500	84,76	25	160	84,38	25	25	25	-155,83
Josamycin	ng/L	20	10	980	5.200	81,15	29	160	87,81	170	29	29	-1075,86
Roxithromycin	ng/L	20	10	2.000	7.100	71,83	49	65	24,62	74	49	49	-61,72
Sulfamethoxazol	ng/L	20	10	36	1.600	97,75	55	1.700	96,78	55	55	55	-1830,59
Trimethoprim	ng/L	20	10	2.100	5.900	64,41	195	630	69,05	600	195	195	-214,13
1,3-PDPA	µg/L	0,5	0,25	7,4	n.n.	---	n.n.	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	10	7	7	-72,00
EDTA	µg/L	0,5	0,25	56	72	22,22	52	62	16,94	59	52	52	-14,59
NTA	µg/L	0,5	0,25	6,6	7,6	13,16	2	1	-104,55	3	2	2	-80,00

• Ergebnisübersicht VR „50 µg/L - Ozonierung“

Behandlung mittels Ozonierung 4A, reales und synthetisches Abwasser, gespickt 50 µg/L														
Parameter	Einheit	BG	NG	1. Durchgang		Abbau [%]	2. Durchgang		Abbau [%]	2. Durchgang				
				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	40	2,44	41	42	4,76	41	41	41	41	0,00
Coffein	µg/L	0,02	0,01	39	52	25,00	53	39	26,42	32	33	35	32	-9,38
Diazepam	µg/L	0,002	0,001	40	40	0,00	44	41	6,82	46	41	46	46	10,87
Erythromycin	µg/L	0,02	0,01	56	59	-5,36	61	57	6,56	48	49	48	48	4,17
Josamycin	µg/L	0,02	0,01	76	74	-2,70	78	73	6,41	92	71	75	92	18,48
Roxithromycin	µg/L	0,02	0,01	62	61	-1,64	64	60	6,25	67	65	63	67	5,97
Sulfamethoxal	µg/L	0,002	0,001	45	53	15,09	48	44	8,33	45	42	39	45	13,33
Trimethoprim	µg/L	0,02	0,01	51	48	-6,25	47	48	2,08	54	54	53	53	0,00
1,3-PDTA	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	3,8	3,9	4	2,56
EDTA	µg/L	0,2	0,1	42	41	-2,44	40	39	2,50	69	69	70	79	1,43
NiTA	µg/L	0,2	0,1	52	50	-4,00	48	48	0,00	55	53	55	57	3,64

Parameter	Einheit	BG	NG	Behandlung von synthetischem Abwasser Mittel bei 4A				Behandlung von realem Abwasser Mittel bei 4A			
				synth. Abwasser Behandelt	synth. Abwasser Vorlage	Abbau [%]	reales Abwasser Behandelt	reales Abwasser Vorlage	Abbau [%]		
Carbamazepil	µg/L	0,002	0,001	40	41,5	3,60	41,5	41	41	-1,22	
Coffein	µg/L	0,02	0,01	39	52,5	25,71	34	32	32	-6,25	
Diazepam	µg/L	0,002	0,001	40,5	42	3,41	41	46	46	10,87	
Erythromycin	µg/L	0,02	0,01	58	58,5	0,60	47,5	48	48	4,17	
Josamycin	µg/L	0,02	0,01	74,5	76	1,85	73	92	92	20,65	
Roxithromycin	µg/L	0,02	0,01	61	62,5	2,31	64	67	67	4,48	
Sulfamethoxal	µg/L	0,002	0,001	44,5	50,5	11,71	40,5	45	45	10,00	
Trimethoprim	µg/L	0,02	0,01	49	48	-2,08	53,5	53	53	0,00	
1,3-PDTA	µg/L	0,2	0,1	n.n.	n.n.	---	n.n.	< BG	< BG	---	
DTPA	µg/L	1	0,5	n.n.	n.n.	---	3,9	3,9	3,9	0,00	
EDTA	µg/L	0,2	0,1	40,5	40,5	0,03	74	70	70	1,43	
NiTA	µg/L	0,2	0,1	50	49	-2,00	55	55	55	3,64	

Ergebnisübersicht VR „Kombination“

Kombination Ozon/Anode, reales Abwasser RVV, gespickt 1000 ng/L, 1A Anode, 4,5 A Ozongenerator		Behandlung mit Anode Ozon						Behandlung mit Ozon Anode								
		1. Durchgang			2. Durchgang			1. Durchgang			2. Durchgang					
		Parameter	Einheit	BG	NG	Abbau [%]	reales Abwasser Behandelt 1A	reales Abwasser Vorlage	reales Abwasser Behandelt 1A	reales Abwasser Vorlage	Abbau [%]	reales Abwasser Behandelt 4,5A	Zwischenstufe	Abbau [%]	Zwischenstufe	Abbau [%]
Carbamazepin	ng/L	2	1	200	1300	84,02	< 2	200	1300	99,92	n.n.	n.n.	99,92	n.n.	6,67	
Cofein	ng/L	20	10	360	1400	52,03	300	360	1400	62,96	810	280	62,96	300	3,00	
Diazepam	ng/L	2	1	610	4000	56,43	n.n.	610	4000	65,45	1100	430	65,45	380	18,42	
Evionmycin	ng/L	20	10	n.n.	1300	89,23	n.n.	n.n.	1300	89,23	n.n.	n.n.	89,23	n.n.	---	
Jesamycin	ng/L	20	10	n.n.	1300	89,23	n.n.	n.n.	1300	89,23	n.n.	n.n.	89,23	n.n.	---	
Roxithromycin	ng/L	20	10	n.n.	2000	89,50	n.n.	2000	2000	89,52	n.n.	n.n.	89,52	n.n.	---	
Sulfamethoxazol	ng/L	20	10	n.n.	1600	89,58	n.n.	1600	1600	89,58	n.n.	n.n.	89,58	n.n.	---	
Tinnetoprim	ng/L	20	10	n.n.	1600	89,58	n.n.	1600	1600	89,58	n.n.	n.n.	89,58	n.n.	---	
IS-PDPA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	n.n.	75,00	n.n.	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---	n.n.	---	
DTPA	µg/L	2,5	1,25	32	60	48,37	40	32	60	31,43	35	25	31,43	34	4,17	
EDTA	µg/L	0,5	0,25	6,4	6,4	48,88	7	3,4	1,3	-12,50	1,3	1,4	-12,50	1,3	22,22	
NTA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Kombination Ozon/Anode, reales Abwasser RVV, gespickt 1000 ng/L, 1A Anode, 4,5 A Ozongenerator		Behandlung mit Ozon Anode						Behandlung mit Ozon Anode								
		1. Durchgang <td colspan="3">2. Stufe Ozon <td colspan="3">1. Stufe Ozon <td colspan="3">2. Stufe Ozon </td></td></td>			2. Stufe Ozon <td colspan="3">1. Stufe Ozon <td colspan="3">2. Stufe Ozon </td></td>			1. Stufe Ozon <td colspan="3">2. Stufe Ozon </td>			2. Stufe Ozon					
		Parameter	Einheit	BG	NG	Abbau [%]	reales Abwasser Behandelt 4,5A	reales Abwasser Vorlage	reales Abwasser Behandelt 1A	reales Abwasser Vorlage	Abbau [%]	reales Abwasser Behandelt 4,5A	Zwischenstufe	Abbau [%]	Zwischenstufe	Abbau [%]
Carbamazepin	ng/L	2	1	920	1300	29,23	n.n.	480	920	99,89	720	1300	44,92	4,8	720	99,36
Cofein	ng/L	20	10	950	1760	26,32	n.n.	480	950	74,29	720	1300	11,11	480	720	33,33
Diazepam	ng/L	2	1	970	1400	30,71	n.n.	n.n.	970	96,97	820	1100	25,45	470	620	42,68
Evionmycin	ng/L	20	10	610	1300	53,08	n.n.	n.n.	610	96,36	520	1300	60,00	n.n.	520	96,08
Jesamycin	ng/L	20	10	500	1300	61,54	n.n.	500	500	96,00	430	1100	60,91	n.n.	430	97,67
Roxithromycin	ng/L	20	10	1000	2000	30,00	n.n.	1000	1000	99,00	810	2100	61,43	< 20	610	97,53
Sulfamethoxazol	ng/L	20	10	430	730	11,10	n.n.	430	430	95,77	410	850	30,00	21	610	94,58
Tinnetoprim	ng/L	20	10	1000	1600	37,50	n.n.	1000	1000	99,00	860	1600	45,00	< 20	860	97,73
IS-PDPA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	n.n.	75,00	n.n.	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---
DTPA	µg/L	2,5	1,25	n.n.	< 5	n.n.	40	n.n.	n.n.	---	35	24	0,00	n.n.	35	11,43
EDTA	µg/L	0,5	0,25	950	60	-1463,33	n.n.	60	950	95,79	35	35	---	n.n.	35	31,43
NTA	µg/L	0,5	0,25	5,8	6,4	72,90	3,6	3,6	5,9	35,71	1,7	1,3	-6,23	1,4	1,7	17,65
Kombination Ozon/Anode, reales Abwasser RVV, gespickt 1000 ng/L, 1A Anode, 4,5 A Ozongenerator		1. Stufe Anodische Oxidation 1A						2. Stufe Ozonierung 4,5A								
		Mittel bei 1A			Mittel bei 4,5A			Mittel bei 1A			Mittel bei 4,5A					
		Parameter	Einheit	BG	NG	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
Carbamazepin	ng/L	2	1	200	1300	92,27	2	200	1300	99,00	2	200	99,00	2	200	99,00
Cofein	ng/L	20	10	330	785	57,80	290	330	785	11,67	330	330	11,67	330	330	11,67
Diazepam	ng/L	2	1	495	1250	60,94	450	495	1250	39,97	450	495	39,97	450	495	39,97
Evionmycin	ng/L	20	10	n.n.	1300	89,23	n.n.	n.n.	1300	89,23	n.n.	n.n.	89,23	n.n.	---	
Jesamycin	ng/L	20	10	n.n.	1200	89,16	n.n.	n.n.	1200	89,16	n.n.	n.n.	89,16	n.n.	---	
Roxithromycin	ng/L	20	10	n.n.	2050	89,51	n.n.	n.n.	2050	89,51	n.n.	n.n.	89,51	n.n.	---	
Sulfamethoxazol	ng/L	20	10	n.n.	1715	89,23	n.n.	n.n.	1715	89,23	n.n.	n.n.	89,23	n.n.	---	
Tinnetoprim	ng/L	20	10	n.n.	1600	89,38	n.n.	n.n.	1600	89,38	n.n.	n.n.	89,38	n.n.	---	
IS-PDPA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	n.n.	75,00	n.n.	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---	n.n.	---	
DTPA	µg/L	2,5	1,25	n.n.	47,5	39,03	n.n.	32,5	47,5	39,03	n.n.	28	47,5	39,03	28	31,43
EDTA	µg/L	0,5	0,25	2,8	4	17,18	4,2	4,2	2,8	31,43	4,2	2,8	31,43	4,2	2,8	31,43
NTA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---
Kombination Ozon/Anode, reales Abwasser RVV, gespickt 1000 ng/L, 1A Anode, 4,5 A Ozongenerator		1. Stufe Anodische Oxidation 4,5A						2. Stufe Anodische Oxidation 1A								
		Mittel bei 4,5A			Mittel bei 1A			Mittel bei 4,5A			Mittel bei 1A					
		Parameter	Einheit	BG	NG	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
Carbamazepin	ng/L	2	1	820	1300	36,92	4,8	820	1300	98,63	4,8	820	98,63	4,8	820	98,63
Cofein	ng/L	20	10	640	785	18,71	480	640	785	23,81	480	640	23,81	480	640	23,81
Diazepam	ng/L	2	1	895	1250	28,08	470	895	1250	70,83	470	895	70,83	470	895	70,83
Evionmycin	ng/L	20	10	585	1300	56,54	n.n.	585	1300	96,22	585	1300	96,22	585	1300	96,22
Jesamycin	ng/L	20	10	485	1200	61,22	n.n.	485	1200	97,94	485	1200	97,94	485	1200	97,94
Roxithromycin	ng/L	20	10	905	2050	55,71	n.n.	905	2050	96,27	905	2050	96,27	905	2050	96,27
Sulfamethoxazol	ng/L	20	10	420	775	45,55	21	420	775	97,32	21	420	97,32	21	420	97,32
Tinnetoprim	ng/L	20	10	940	1600	41,25	n.n.	940	1600	94,00	940	1600	94,00	940	1600	94,00
IS-PDPA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	n.n.	75,00	n.n.	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---
DTPA	µg/L	2,5	1,25	n.n.	48,25	39,03	n.n.	32	48,25	39,03	n.n.	32	48,25	39,03	32	63,61
EDTA	µg/L	0,5	0,25	3,65	4	17,18	2,5	3,65	4	31,43	2,5	3,65	31,43	2,5	3,65	26,66
NTA	µg/L	0,5	0,25	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---	n.n.	n.n.	---

### Anhang 3.5: Analysen in der zweiten Projektphase

In der zweiten Projektphase wurden Behandlungsversuche sowohl im Labor als auch an der Technikumsanlage durchgeführt. Auf den nachfolgenden Seiten ist eine Übersicht über relevante Versuchsergebnisse dargelegt.

- Graphische Auswertungen der Ökotoxizitätstest mit dotiertem Kläranlagenablauf (2007) und undotiertem synthetischen Abwasser (2010) bei variiertem Durchfluß (3L/h, 26 L/h) und einer Stromdichte von 45,5 mA/cm<sup>2</sup>

