

Masterarbeit

Abwasserbehandlung durch den Einsatz von Ozon

Verfahrenstechnische Optimierung einer Behandlungsanlage für
pharmazeutikabelastete Abwässer

erstellt für

**Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und
Entsorgungstechnik**

Vorgelegt von:

Martin Treschnitzer, BSc
0335051

Betreuer/Gutachter:

O.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr. Karl E. Lorber
Dipl.-Ing. Hannes Menapace

Leoben, 12.01.2010

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Leoben, am 12.01.2010

DANKSAGUNG

„Man wird euch vieles über eure Erziehung sagen, aber wisst, irgendeine herrliche Erinnerung, die man aus der Kindheit aufbewahrt, ist vielleicht die allerbeste Erziehung.“

[Fjodor M. Dostojewski: Die Brüder Karmasow, 1880]

Und genau für viele solche Erinnerungen möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken. In Zeiten aller „ups and downs“, die man im Laufe eines Studiums erlebt, wobei man ständig auf der Suche nach Ventilen ist, um bei Zeiten Dampf abzulassen.

Diejenige, die diesen Berg- und Talfahrten wohl am nächsten beigewohnt hat, ist zweifelsohne meine Freundin. Dafür Martina, und für deine ständige Hilfe und Unterstützung all die Jahre möchte ich Danke sagen.

Zudem bedanke ich mich bei Herrn O.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr. Karl E. Lorber, für die Durchsicht und damit verbundene Korrekturen der Masterarbeit.

Weiterer Dank geht an Herrn Dipl.-Ing. Hannes Menapace einerseits für die Durchsicht und die Korrektur der vorliegenden Arbeit und andererseits für die ständige Unterstützung in allen Belangen dieses Projektes. Ich bedanke mich für die damit verbundenen Erfahrungen und die Möglichkeit in einem Projekt dieser Größenordnung – von der Planungsphase, über die Laborphase bis hin zur Technikumsphase – mitgewirkt haben zu dürfen.

Kurzfassung

Abwasserbehandlung durch den Einsatz von Ozon Verfahrenstechnische Optimierung einer Behandlungsanlage für pharmazeutikabelastete Abwässer

In den Industrieländern ist der jährliche Verbrauch an Pharmaka, sowohl im Bereich der Human- als auch in der Veterinärmedizin, als sehr hoch einzustufen. Nach der Applikation von Medikamenten beim Menschen und bei Tieren werden mit anschließender Ausscheidung – sowie durch unsachgemäße Entsorgung – von bestimmten Pharmaka bis zu neunzig Prozent in ihrer ursprünglich aktiven Form in Gewässer und unsere Umwelt eingetragen. Da es durch kommunale Kläranlagen und den hierbei angewendeten konventionellen Methoden (z. B. Belebungsbecken) zu keinem vollständigen Abbau dieser Substanzen kommt, müssten neue Verfahren und Verfahrenskombinationen zur weitergehenden Reinigung dieser Abwässer eingesetzt werden. Die Behandlung des belasteten Wassers mit Ozon stellt eine vielversprechende Möglichkeit hierfür dar.

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wird das Oxidationsmittel Ozon in Bezug auf seine Eigenschaften, seine Verwendungsmöglichkeiten und seine Herstellung untersucht. Weiters werden die Wirkung und mögliche Reaktionsmechanismen, welche der Eintrag von Ozon im Wasser und auf dessen Inhaltsstoffe hat, genauer betrachtet. Mit dem Ziel der Entwicklung eines Abwasserbehandlungsverfahrens durch Ozonierung – welches einen möglichst vollständigen Abbau von Pharmaka, hormonaktiven Substanzen und diversen Industriechemikalien in kommunalen Kläranlagen garantieren soll – wurden Laborversuche zur Bestimmung von geeigneten Ozoneintragssystemen und Kontaktierungsverfahren durchgeführt. Die Ozongeneration erfolgte hierbei mittels stiller elektrischer Entladung. Nach der Ermittlung wesentlicher Anlagenkomponenten und Betriebsparameter für einen effizienten Abbau definierter Leitsubstanzen wurde am Areal einer nahegelegenen Kläranlage eine Technikumsanlage zur Behandlung realer Kläranlagenabwässer errichtet. Anhand von über mehreren Monate durchgeführten Versuchen im Technikumsmaßstab konnte die Einsetzbarkeit und Eignung der entwickelten Abwasserbehandlungsanlage positiv bewertet werden.

Abstract

Waste water treatment by the use of ozone

Procedural optimization of a treatment plant for pharmaceutical-loaded waste waters

In industrialized countries the annual consumption of pharmaceuticals, both in the area of human medicine and in veterinary medicine, has to be classified as very high. After the application of medications in humans and in animals with the following excretion, and because of improper disposal, some stable pharmaceuticals can enter the aquatic environment by up to ninety percent of their initial active structure. Treatment in municipal water treatment plants with their conventional process methods do not lead to a complete decomposition of these substances. There is a must for improved procedures and combinations of methods for optimal water treatment with enhanced decomposition of such pharmaceuticals. The ozonation of waste water carries a very promising potential to reach that aim.

In the course of this paper in hand the oxidant ozone is analysed regarding to its properties, its possible applications and its way of production. In addition, the impact of ozone on such pollutants in water and the possible appearing reaction mechanisms have been examined closer. With the goal of developing a waste water treatment process by ozonation, that ensures a preferably complete degradation of pharmaceuticals, endocrinal substances and diverse industrial chemicals in municipal water treatment plants, laboratory experiments for the design of suitable injection systems for ozone in water and the development of contacting techniques have been carried out. The generation of ozone has been realized by using the method of corona-discharge. After the investigation of significant system components and operating parameters leading to an efficient degeneration of defined tracer substances, a semi-technical treatment plant for real municipal waste waters was constructed at the area of a nearby municipal waste water treatment plant. Based on different experiments during a few months, it was possible to evaluate the versatility and the suitability of the constructed tech scale unit that was used for further investigation of the ozone treatment procedure.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	4
1.1 Problemstellung	6
1.2 Zielsetzung	7
2 WASSER- UND TRINKWASSERAUFBEREITUNG.....	8
3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN ZUM THEMA OZONIERUNG.....	9
3.1 Anwendungsgebiete von Ozon	9
3.2 Eigenschaften von Ozon.....	10
3.3 Reaktionswege von Ozon in Wasser	11
3.3.1 Wechselwirkung mit anorganischen Wasserinhaltsstoffen.....	14
3.3.2 Wechselwirkung mit organischen Wasserinhaltsstoffen	15
3.4 Herstellung von Ozon	16
3.4.1 Die stille elektrische Entladung.....	16
3.4.1.1 Theoretische Grundlagen der stillen elektrischen Entladung	17
3.4.1.2 Parameter für die Effektivität der Ozongeneration	18
3.5 Eintrag von Ozon in Wasser	22
3.5.1 Gleichstrom- und Gegenstromverfahren zur Ozoneinbringung.....	23
3.5.2 Ozoneintrag mittels Venturi-Injektor	24
3.6 Weitere Aggregate zur Verbesserung der Kontaktierung.....	26
3.6.1 Reaktorbehälter	26
3.6.2 Statischer Mischer.....	27
3.7 Ozonvernichtung.....	29
4 PHARMAKA	30
4.1 Anwendung von Pharmaka und Eintrag in die Umwelt	30
4.1.1 Eintrag über die menschliche Ausscheidung.....	31
4.1.2 Eintrag über die tierische Ausscheidung	31
4.1.3 Eintrag über die Entsorgung.....	31
4.1.4 Eintrag über die Pharmaindustrie	32
4.2 Vorkommen von Pharmaka in Wässern.....	32
4.3 Auswirkungen von Pharmaka auf aquatische Ökosysteme	34
5 AUSWAHL UND BESCHREIBUNG DER LEITSUBSTANZEN	35
5.1 Carbamazepin.....	35
5.1.1 Eigenschaften von Carbamazepin.....	36

5.1.2	Metabolismus von Carbamazepin und Ozonwirkung	36
5.2	Diazepam	38
5.2.1	Eigenschaften von Diazepam	38
5.2.2	Metabolismus von Diazepam	38
5.3	Erythromycin	39
5.3.1	Eigenschaften von Erythromycin	39
5.3.2	Metabolismus von Erythromycin	39
5.4	Josamycin und Roxithromycin	40
5.4.1	Eigenschaften von Josamycin und Roxithromycin	40
5.4.2	Metabolismus von Josamycin und Roxithromycin	40
5.5	Sulfamethoxazol und Trimethoprim	41
5.5.1	Eigenschaften von Sulfamethoxazol und Trimethoprim	41
5.6	Koffein	41
5.6.1	Eigenschaften von Koffein	42
5.6.2	Metabolismus von Koffein	42
5.7	Komplexbildner (EDTA, NTA, DTPA und 1,3-PDTA)	42
5.7.1	Einfluss der Ozonierung auf EDTA	43
5.8	Industriechemikalien (Bisphenol A und Octylphenol) und Nonylphenolverbindungen (4-Nonylphenol, NP1EO und NP2EO)	44
5.9	Hormone (Estron, Estradiol, Estriol, und Ethinylestradiol)	44
5.10	Verhalten der Leitsubstanzen bei der Ozonierung	45
6	VERSUCHSAUFBAU	46
6.1	Laborversuche	46
6.2	Technikumsversuche	47
7	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	50
7.1	Laborversuche	50
7.1.1	Probenahme und Erstellung der Probenvorlagen	50
7.1.1.1	Krankenhausabwasser	50
7.1.1.2	Kläranlagenabwasser	51
7.1.1.3	Mit EDTA versetztes, deionisiertes Wasser	51
7.1.1.4	Synthetisches Abwasser	51
7.1.2	Analysen der Laborversuche	52
7.1.2.1	Ermittlung verschiedener Summenparameter	52
7.1.2.2	Komplexometrische Bestimmung von EDTA mittels Titration	53
7.1.2.3	Fotometrische Bestimmungen	54
7.1.2.4	Bestimmung des Ozongehaltes in der Abluft	55

7.1.2.5	Untersuchung der Leitparameter durch das Umweltbundesamt	55
7.1.3	Durchführung der Laborversuche	56
7.1.3.1	Variation verschiedener Eindüsungskörper	57
7.1.3.2	Kreislaufversuche	57
7.1.3.3	Laborversuche mit anschließender UBA-Analyse	59
7.1.3.4	Beeinflussung der Ozonierung durch den statischen Mischer	60
7.2	Technikumsversuche	62
7.2.1	Probenahme und Bereitstellung der Abwasservorlagen	62
7.2.1.1	Abwasser aus dem Kläranlagenablauf	62
7.2.1.2	Abwasser aus dem Kläranlagenzulauf	62
7.2.2	Analysen der Technikumsversuche	63
7.2.2.1	Ermittlung verschiedener Summenparameter	63
7.2.2.2	Untersuchung der Leitparameter durch das Umweltbundesamt	63
7.2.2.3	Fotometrische Bestimmungen	64
7.2.3	Durchführung der Technikumsversuche	64
8	VERSUCHSAUSWERTUNG	67
8.1	Arzneimittelkonzentrationen in Krankenhaus- und Kläranlagenabwässern ..	67
8.2	Auswertung der Laborversuche	69
8.2.1	Variation verschiedener Eindüsungskörper	69
8.2.2	Kreislaufversuche	71
8.2.3	Beeinflussung der Ozonierung durch den statischen Mischer	74
8.2.4	Laborversuche mit anschließender UBA-Analyse	75
8.3	Auswertung der Technikumsversuche	78
9	ABSCHLIEßENDE BETRACHTUNG DER VERSUCHSERGEBNISSE	85
10	ZUSAMMENFASSUNG	87
11	VERZEICHNISSE	89
11.1	Literatur	89
11.2	Abkürzungsverzeichnis	95
11.3	Tabellen	98
11.4	Abbildungen	99
ANHANG A – THEORETISCHE GRUNDLAGEN	I	
ANHANG B – DURCHFÜHRUNG DER LABORVERSUCHE	XVII	
ANHANG C – DURCHFÜHRUNG DER TECHNIKUMSVERSUCHE	XXVII	
ANHANG D – VERSUCHSAUSWERTUNG	XXXVII	

1 Einleitung

Es wird geschätzt, dass ca. 1,4 – 2,2 Milliarden Menschen keinen Zugang zu qualitativ unbedenklichem Trinkwasser haben und dass deshalb jährlich immer noch 25 Millionen Menschen an den Folgen von verunreinigtem Trinkwasser sterben [1].

Mit der Einführung und der ständigen Weiterentwicklung von Desinfektions- und Oxidationsmethoden bei der Abwasserreinigung und Trinkwasseraufbereitung konnte in Europa und den großen Industrieländern der Welt, eine weitgehend gefahrlose Trinkwasserversorgung in Bezug auf Keime, Krankheiten und Seuchenprotektion gewährleistet werden.

Doch gerade in den letzten Jahren geriet die Problematik der sogenannten Mikroverunreinigungen (z. B. Pharmaka, diverse Komplexbildner) in den Fokus der Öffentlichkeit. Auch aufgrund der steten Weiterentwicklung der analytischen Bestimmungsmethoden konnte jüngst immer häufiger über die Detektion von pharmazeutischen Wirkstoffen, sowie über das Vorkommen von humanpathogenen Mikroorganismen in Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser berichtet werden.

In der Europäischen Union werden über 3.000 verschiedene pharmazeutische Substanzen verwendet, wobei allein für Deutschland die jährlich verschriebene Menge an Medikamenten auf über 100 Tonnen geschätzt wird [2]. Waren es im Jahr 1999 noch 10.495 Arzneimittelspezialitäten, mit in Summe rund 1.800 Einzelwirkstoffen, so sind derzeit österreichweit insgesamt mehr als 15.400 Arzneimittelpräparate zugelassen, von denen 93 Prozent Humanarzneimittel sind [3], [4]. Der Verbrauch von mehreren tausend Tonnen jährlich an Antibiotika (ein Hauptanwendungsbereich liegt dabei in der Veterinärmedizin) liegt in Europa in der Größenordnung der Pestizide [2]. Problematisch hierbei ist, dass pharmazeutische Produkte eigens darauf konzipiert sind biologische Wirkungen zu erzeugen, was mit sich führt, dass viele von ihnen langlebig und lipophil sind, was ihr Belastungspotenzial noch erhöht.

Bei bestimmungsgemäßem Gebrauch, aber auch durch unsachgemäße Entsorgung und durch produktionsbedingte Einleitungen, gelangen Arzneimittel (auch nach deren Applikation über Urin und Fäzes) in das Abwasser und in die Kläranlagen, von wo sie im Falle einer unvollständigen Elimination in die aquatische Umwelt eingetragen werden, wie Abbildung 1 schematisch zeigt.

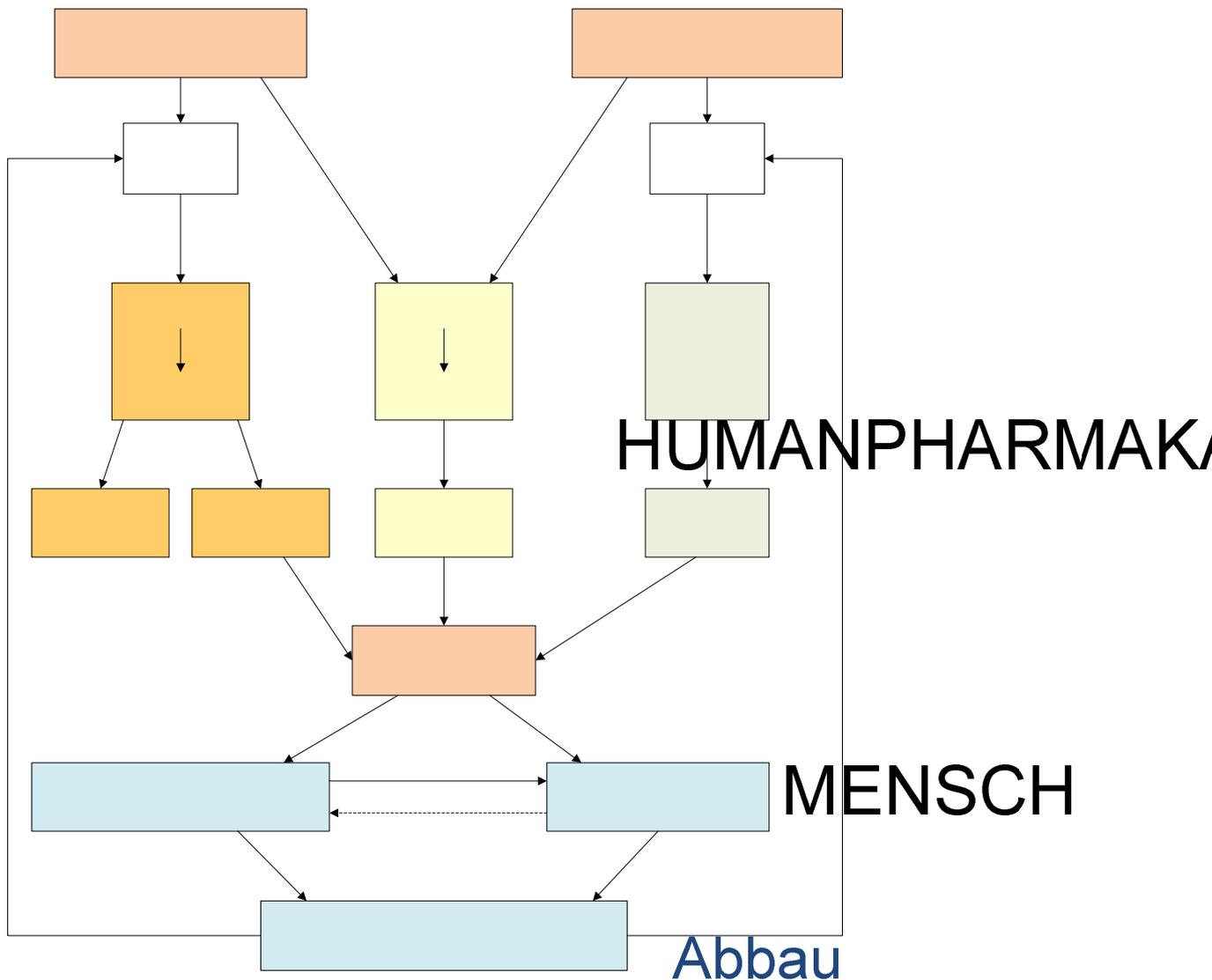


Abbildung 1: Eintrag von Arzneimitteln und deren Rückständen in die Umwelt [5]

Verschiedene Forschergruppen fanden unabhängig voneinander Lipidsenker, Antibiotika, Antiphlogistika, Analgetika, Antiseptika, Betablocker, Antiepileptika (darunter besonders Carbamazepin) und andere Arzneimittel in Trinkwasser, Flüssen, Seen und Bächen, wobei sie nachweisen konnten, dass ein Großteil der Stoffe nicht aus der industriellen Produktion stammte, sondern über menschliche Exkremente in den Wasserkreislauf gelangt ist [5]. Die Ursache des Problems ist demnach im Wesentlichen in den Einträgen von pharmazeutischen Wirkstoffen durch Krankenhäuser und Haushalte in die kommunalen Kläranlagen, sowie der durch die Landwirtschaft und Veterinärmedizin im freien Zulauf verursachten Einträge in die Gewässer zu suchen. Von manchen Pharmazeutika werden bis zu neunzig Prozent in ihrer ursprünglichen oder biologisch aktiven Form ausgeschieden. Auch kann es vorkommen, dass teilweise abgebaute Wirkstoffe durch in der Umwelt ablaufende chemische Reaktionen wieder in ihre aktive Form zurückgebildet werden [6]. Erhöhte Konzentrationen von Antibiotika im Abwasser beispielsweise können eventuell sogar Einfluss auf Bakterien in der aquatischen Umwelt haben. Es handelt sich hierbei um Konzentrationen, die nicht nur die Ökologie der Umwelt verändern können, sondern auch zu

einer Resistenz gegenüber diesen Antibiotika führen können. Diese zunehmende Resistenz beobachteten auch Mediziner weltweit und stellen vielerorts fest, dass auch in den Industrieländern Infektionskrankheiten wieder zunehmen, während gleichzeitig die Mittel dagegen an Wirksamkeit verlieren.

Um die Verbreitung pharmazeutischer Reststoffe in Abwässern, Oberflächengewässern sowie Trinkwasser einzuschränken und damit einen nachhaltigen Schutz der Wasserressourcen zu gewährleisten, bedarf es des Einsatzes geeigneter Wasser- und Abwassertechniken zur Vermeidung, Abtrennung und bzw. oder Eliminierung von Pharmazeutika in unseren Gewässern.

Eine Lösung für dieses Problem könnte die Behandlung des belasteten Wassers durch chemische Oxidation, im Speziellen mittels Ozon, sein. Man spricht hierbei vom Verfahren der Ozonierung bzw. Ozonung, welches im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf Erzeugung des Ozons, die Anwendung in diesem Bereich, Verfahren und Verfahrenskombinationen und seiner Wirkung hin genauer betrachtet werden soll.

1.1 Problemstellung

Sowohl beim bestimmungsgemäßen Gebrauch, als auch durch unsachgemäße Entsorgung und durch produktionsbedingte Einleitungen gelangen Arzneimittel nachweislich in das Abwasser und in Kläranlagen, von wo sie im Falle einer unvollständigen Elimination in weiterer Folge in die aquatische Umwelt eingetragen werden. Zurückführend auf ihre komplexe, chemische Struktur werden viele dieser Pharmakainhaltsstoffe nur geringfügig durch die konventionellen Behandlungsschritte in kommunalen Kläranlagen abgebaut. So können endokrine Substanzen, wie etwa der Pillenwirkstoff α -Estradiol, in solchen Konzentrationen in Oberflächengewässern vorliegen, die bei männlichen Fischarten zur Produktion eines speziellen Proteins führen, woraus eine Verweiblichung resultiert [6]. Erhöhte Konzentrationen von Antibiotika und deren Abbauprodukte in Oberflächengewässern können bei vielen Bakterienarten zu zunehmenden Resistenzen gegenüber ihrer Wirkung führen [7].

Zudem werden durch im Wasser vorhandene Komplexbildner, wie beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Nitritotriessigsäure (NTA), gebundene Schwermetalle, die sich im Flusssediment angelagert haben wieder remobilisiert [8].

Das Verfahren der Ozonierung wurde bis dato vorwiegend im Bereich der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt. Dabei kommt es durch die oxidative Wirkung des Ozons zu einer Entkeimung und Desinfektion. In letzter Zeit wird dieses Verfahren zunehmend auch in der Abwasserreinigung eingesetzt. So wurden speziell für industrielle Abwässer spezielle Behandlungsverfahren entwickelt. Ein weiterer möglicher Einsatzbereich liegt in der Behandlung von pharmazeutikabelasteten Abwässern.

1.2 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Grundlagen für die Abwasserbehandlung mittels Ozon darzustellen und die Reaktionsweise des Ozons mit verschiedensten Wasserinhaltsstoffen zu erläutern.

Im Labor des Institutes für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik der Montanuniversität Leoben sollten Versuchsreihen mit innovativen Ozongeneratoren und Einbringungssystemen zur Behandlung von mit Arzneimitteln und Komplexbildnern verunreinigten Abwässern durchgeführt werden. Auf Basis der erhaltenen Erkenntnisse sollte auf einer Technikumsanlage, auf der Kläranlage des Reinhaltungsverbandes (RHV) Leoben, im Zuge von Einzelversuchen und Kombinationsversuchen mit anodischer Oxidation, die eingesetzte Technik und das bestmögliche Verfahrenskonzept für den Abbau von Pharmakarückständen, hormonaktiven Substanzen und diversen Industriechemikalien im Abwasser getestet werden. Ausgehend von den Erkenntnissen auf der Anlage im Labormaßstab, sollten bei den Testreihen auf der Technikumsanlage optimale Betriebsparameter und Ozoneindüsungsverfahren gesucht werden. Neben den aufgezeichneten Betriebsparametern sollten die Ergebnisse aus den Analysetätigkeiten ausgewertet und interpretiert werden. Zudem sollte für eine Bewertung der Technikumsanlage auch die Stabilität der entwickelten Ozonisierungsanlage eingebunden werden.

Es sollte grundsätzlich erläutert werden, wie sich die Oxidationswirkung von Ozon auf Pharmakarückstände in Gewässern darstellt und ob ein effektiver Abbau dieser Substanzen mittels Ozonierung möglich ist und die Wasserqualität verbessern kann.

2 Wasser- und Trinkwasseraufbereitung

Um den qualitativ hohen Ansprüchen des Menschen zu genügen, muss Wasser zahlreiche Anforderungen erfüllen, die in der Trinkwasserverordnung, der nationalen Umsetzung der Richtlinie der Europäischen Gemeinschaft 98/83/EG „Über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch“, zusammengefasst werden.

Nach § 3 Abs. 1 der Trinkwasserverordnung muss Wasser geeignet sein, ohne Gefährdung der menschlichen Gesundheit getrunken und verwendet zu werden. Das ist gegeben, wenn es Mikroorganismen, Parasiten und sonstige Stoffe nicht in einer Anzahl oder Konzentration enthält, die eine potenzielle Gefährdung der menschlichen Gesundheit darstellen und es den in Anhang I Teil A (vgl. Tabelle 19) und B (vgl. Tabelle 20) der TWV festgelegten Mindestanforderungen, sowie den in Anhang I Teil C (vgl. Tabelle 21, Tabelle 22 und Tabelle 23) definierten Anforderungen entspricht, die im Anhang A dieser Arbeit angeführt sind [9].

Die Anforderungen an die Trinkwassergüte beziehen sich in der DIN-Norm 2000 auf die Parameter Appetitlichkeit, Farblosigkeit, Klarheit, Reinheit, Keimarmut, Freiheit von Krankheitserregern, Geruchlosigkeit und Geschmacklosigkeit. Trinkwasser sollte wenigstens den gesetzlichen Anforderungen entsprechen und eine Erkrankung des Menschen, auch bei lebenslangem Genuss ausschließen. Kontrollen von Arzneimitteln für den menschlichen Gebrauch oder veterinärmedizinischen Präparaten sind im Standarduntersuchungsumfang der österreichischen Trinkwasserverordnung nicht vorgesehen. [10]

Wasser, das den vorgeschriebenen Anforderungen nicht entspricht, und aus Oberflächengewässern und Niederschlagswässern gewonnenen wird, muss vor dem Inverkehrbringen für den menschlichen Gebrauch aufbereitet und desinfiziert werden [11].

Die Stoffe, die in Österreich im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung zugelassen sind, werden im Österreichischen Lebensmittelbuch, Kapitel B1 Trinkwasser, zusammengefasst (siehe Anhang A, Tabelle 24) und tabelliert.

Bezug nehmend auf Verunreinigungen mit organischen Belastungen, wie es pharmazeutische Reststoffe sowie Komplexbildner darstellen, wird im Zuge der vorliegenden Arbeit primär auf die chemischen Behandlungsverfahren eingegangen. Das Hauptaugenmerk der Masterarbeit wird auf das Verfahren der Ozonierung gelegt, die sowohl einzeln, als auch in Kombination mit anodischer Oxidation mittels bordotierten Diamantelektroden, auf ihre Eignung zur Wasseraufbereitung und Behandlung von pharmazeutikabelasteten Wässern untersucht wird.

3 Theoretische Grundlagen zum Thema Ozonierung

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit sollen die theoretischen Hintergründe der Ozonierung genauer erläutert werden und die chemische Substanz Ozon hinsichtlich ihrer Eigenschaften, möglicher Herstellungsverfahren und ihres chemischen Reaktionsverhaltens allgemein erklärt werden.

Als chemische Substanz wurde Ozon 1840 von Christian Schönbein erkannt [12], [13]. Nach der Entwicklung der Ozonröhre 1857 durch Werner von Siemens wurde es möglich, nach dem Prinzip der stillen elektrischen Ladung, Ozon in größeren Mengen zu produzieren und industriell einzusetzen [12]. Das heutige Verständnis der Reaktionsmechanismen von Ozon basiert größtenteils auf den Forschungen von Rudolf Criegee und Carl Dietrich Harries [14].

3.1 Anwendungsgebiete von Ozon

Neben dem natürlich vorkommenden Ozon findet synthetisch hergestelltes Ozon eine Vielzahl von Anwendungen, die sich meist seine Wirkung als Oxidationsmittel zunutze machen.

In der chemischen Industrie wird Ozon unter anderem zur Aromastoff-, Peroxid- und Schädlingsbekämpfungsmittelherstellung verwendet. In der organischen Chemie ermöglicht Ozon die Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen. Die Untersuchung der dabei entstehenden Spaltungsprodukte, wie Aldehyde und Ketone, ermöglicht eine Strukturbestimmung des Ausgangsmoleküls [15]. Auch werden viele Zwischenprodukte für die chemische Industrie mit Hilfe von Ozon produziert.

Im Bereich der Lebensmittelindustrie dient Ozon als Bleichmittel, zur Entkeimung von Nahrungsmitteln, zur Desinfektion von Lagerräumen, Produktionsmaschinen und Verpackungstoffen und zur Verlängerung der Lagerzeit vieler Lebensmittel [16].

Sowohl die Behandlung von Kühl- und Brauchwasser, als auch die Desinfektion von Trinkwasser kann mittels Ozon durchgeführt werden, da die Spaltung organischer Doppelbindungen die Abbaubarkeit organischer Schadstoffe erhöht. Durch die Ozonoxidation können zudem Farb-, Geruchs- und Geschmackstoffe aus dem Trinkwasser entfernt und Stoffe wie Cyanide, Komplexbildner und Dioxine zerstört werden [12].

In der Rohstoffindustrie kommt Ozon beim Trennen von Metallen mittels Oxidation, bei der Beschichtung metallischer Folien, Bänder und Bleche, in der Hydrometallurgie zum Einsatz.

Ein weiteres bedeutendes Einsatzgebiet für Ozon ist die Umwelt- und Wassertechnik, und damit die Abwasseraufbereitung mit Ozon. Zum einen verhindert seine desinfizierende Wirkung das Mikroorganismenwachstum und zum anderen ist es, durch eine Kombination mit anderen Verfahren, möglich eine verbesserte Reinigungsleistung zu erzielen. Mit Ozon können oxidierbare Inhaltsstoffe reagieren, wodurch sie sich teilweise abgebaut oder mineralisiert werden und Zwischenprodukte bilden, die in Folge abbaubar werden. Dadurch wird der Anteil der Inhaltsstoffe entsprechend minimiert. So liegt als Endergebnis im

Optimalfall ein steriles Produkt vor, das als verwertbares Gut, im besten Fall als Trinkwasser, rückgeführt werden kann. So stellt die Behandlung mit Ozon auch für mit verschiedensten Pharmazeutika belastete Wässer bzw. Abwässer ein mögliches Anwendungsgebiet dar.

3.2 Eigenschaften von Ozon

Ozon ist ein blassblaues, giftiges Gas, mit einem charakteristischen Geruch, das unterhalb von 80,6 K zu einem schwarzvioletten Feststoff erstarrt [13]. Es wirkt oxidierend und desinfizierend und ist sehr reaktionsfreudig. Im Gegensatz zum paramagnetischen zweiatomigen Sauerstoff verhält sich Ozon diamagnetisch [17]. Reines Ozon kann durch Verflüssigung von Ozon-Sauerstoff-Gemischen und anschließender fraktioneller Destillation gewonnen werden und ergibt eine tiefblaue, explosive Flüssigkeit [17]. Ozon ist in Wasser etwas besser löslich als Sauerstoff und energiereicher als dieser. Der Zerfall verläuft in verdünntem Zustand relativ langsam, während reines Ozon explosionsartig zerfallen kann [18].

Die Struktur des Ozonmoleküls kann man, wie Abbildung 2 zeigt, durch einen schnellen Wechsel einer Doppelbindung zwischen je zwei Sauerstoffatomen charakterisieren [19]. Der Bindungswinkel der drei Sauerstoffatome beträgt dabei $116,7^\circ$ und der Bindungsabstand der Sauerstoffatome liegt bei $1,278 \text{ \AA}$ [17].

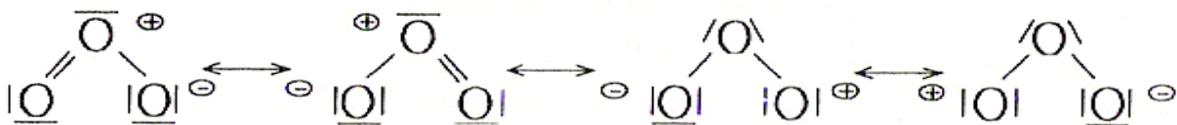


Abbildung 2: Resonanzstruktur von Ozon [20]

Um einen besseren Überblick über die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Ozon darzustellen, werden diese in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften des Ozons (abgeändert aus [12])

Molmasse	[21]	47,9982 g/mol
Siedepunkt	[22]	162,7 K
Schmelzpunkt	[23]	21,8 K
Dichte (gasförmig)	[24]	2,144 g/L O ₃ (bei 0°C, 1013 bar)
Dampfdruck	[13]	5500 kPa (bei -12 °C)
Löslichkeit	[13]	570 mg/L (in Wasser bei 20 °C)
Bildungsenthalpie	[23]	285,96 kJ/mol
Kritische Temperatur	[25]	261 K
Kritischer Druck	[25]	53,54 bar
Kritisches Volumen	[25]	111,0 cm ³ /mol
Wärmekapazität	[24]	144,7 kJ/molK
Elektrochemisches Potential	[24]	2,07 V
Entsprechende Wellenlänge	[25]	570 - 610 nm
Maximale UV-Absorption	[12]	253,7 nm

Aufgrund der sehr starken Giftigkeit von Ozon liegt sein MAK-Wert (Maximale Arbeitsplatzkonzentration) bei $0,1 \text{ ppm} = 0,1 \text{ cm}^3/\text{m}^3 = 0,2 \text{ mg}/\text{m}^3$ [17]. Das bedeutet, dass an einem Arbeitsplatz in einem Kubikmeter Atemluft höchstens $0,2 \text{ mg}$ Ozon dauernd vorhanden sein dürfen, damit bei einer in der Regel täglichen, achtstündigen Exposition und einer durchschnittlichen 40-Stunden-Arbeitswoche, die Gesundheit der Beschäftigten nicht beeinträchtigt wird [26]. Für mögliche krebserregende Eigenschaften von Ozon beim Menschen liegen bislang noch keine eindeutigen Daten vor [27]. Die Geruchsschwelle, für die Wahrnehmung des charakteristischen Ozongeruchs liegt bei $0,02 \text{ ppm}$ [12]. Keine Gefahr für die menschliche Gesundheit durch Ozon besteht unter einem Gehalt von $0,11 \text{ mg}/\text{m}^3$. Bei Konzentrationen zwischen der Geruchsschwelle und $0,5 \text{ ppm}$ kann eine Blockade des menschlichen Geruchssinnes eintreten [22]. Bei Konzentrationen über 1 ppm kommt es beim Menschen innerhalb kurzer Zeit zu Bronchialspasmen [12]. Bei einer Konzentration von 10 ppm und mehr kann es zu Lungenblutungen und Bewusstlosigkeit mit Todesfolge kommen [12]. Ab einer Konzentration von 5.000 ppm tritt schon nach kurzer Zeit der Tod ein [28].

Ozon ist eines der stärksten molekularen Oxidationsmittel, was sich durch eine Betrachtung des Standardpotenzials in Tabelle 2 darlegen lässt [19], [13].

Tabelle 2: Standardpotenziale ausgewählter Oxidationsmittel [29], [26]

Reaktion	Standardpotenzial ψ_0/V
$\text{F}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{F}^-$	2,87
$\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,68
$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	1,36
$\text{ClO}_2(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	0,95
$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^-$	0,40

Da bei der Reaktionsgleichung von Ozon Protonen auftreten, kann davon ausgegangen werden, dass der pH-Wert das Redoxpotenzial von Ozon beeinflusst, was durch die Abnahme des Redoxpotenzials mit zunehmendem pH-Wert bestätigt wird [12].

3.3 Reaktionswege von Ozon in Wasser

Der Ozonzerfall beginnt bereits bei der Reaktion von Ozon mit dem Lösemittel Wasser. Der Lösungsvorgang von Ozon in Wasser selbst stellt einen Absorptionsmechanismus dar, der generell in drei Abschnitte unterteilt werden kann: [12]

1. Gasteilchentransport an die Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit,
2. Durchbrechen der Grenzschicht,
3. Gasteilchentransport in das Flüssigkeitsinnere.

Der erste Reaktionsabschnitt, der Diffusionsvorgang durch die Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit, stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion dar. Zudem beeinflusst die vorherrschende Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeiten. Nach einer gewissen Reaktionszeit stellt sich in Wasser eine einigermaßen stationäre Ozonkonzentration ein [12].

Die Konzentration an Ozon innerhalb eines Gas-Flüssigkeit-Gemisches kann durch Ausgasen, durch direkte Reaktion mit oxidierbarer Substanz oder durch Reaktion mit Lösungsmitteln zu sekundären Oxidantien abnehmen [12]. Welcher Reaktionsweg vorrangig bestritten wird, hängt von den vorhandenen Wasserinhaltsstoffen, die teilweise auch mit entstehenden Zerfallsprodukten reagieren, und deren Reaktionsgeschwindigkeiten mit Ozon ab [26]. Die Halbwertszeit des Ozons ist zudem vom weiteren Energieeintrag abhängig [12].

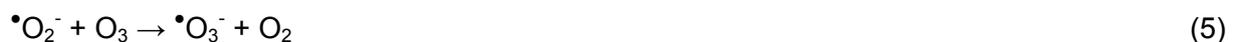
Was den Reaktionsablauf betrifft, so reagiert Ozon mit Wasser prinzipiell in einem ersten Schritt zum Hydroperoxyradikal $\bullet\text{HO}_2$, wie Gleichung 1 zeigt [12].



Im nächsten Reaktionsschritt werden Hydroxylradikale gebildet, die ebenfalls wieder mit Ozon reagieren können (siehe Gleichung 2 und Gleichung 3): [12]



Der auf Hoignè zurückgehende Radikalkettenmechanismus, der in Gleichung 4 bis Gleichung 7 gezeigt ist, wird über die Bildung von $\bullet\text{HO}_2^-$ - und $\bullet\text{O}_2^-$ -Radikalen eingeleitet. Das entstandene $\bullet\text{O}_3^-$ zerfällt schließlich zum OH^\bullet -Radikal. [30], [12]



Das Reaktionsmodell nach Tomiyasu (Gleichung 8 bis Gleichung 11) wird vorwiegend bei hohem pH-Wert und hoher Wasserstoffperoxid-Konzentration durchlaufen [12].



System typische, mittlere Reaktionsdauer entsteht [12]. Die Reaktionsgeschwindigkeiten liegen für die Reaktionen von OH^\bullet -Radikalen mit einem Großteil organischer Verbindungen im Bereich zwischen 10^9 und 10^{10} L/mol*s [34]. Bei einem niederen pH-Wert oder hohen Karbonatgehalten dominiert erfahrungsgemäß die direkte Oxidation, wohingegen im alkalischen Milieu die OH^\bullet -Radikalbildung bevorzugt abläuft [12]. Oxidationsprozesse, bei denen OH^\bullet -Radikale die wichtigsten Oxidantien sind, werden unter dem Begriff der „advanced oxidation processes“ (AOP) zusammengefasst.

3.3.1 Wechselwirkung mit anorganischen Wasserinhaltsstoffen

Aufgrund des zuvor in Tabelle 2 gezeigten, hohen Redoxpotenzials von Ozon können sowohl anionische als auch kationische, anorganische Inhaltstoffe des zu behandelnden Wassers sehr gut oxidiert werden. Zu diesen Inhaltstoffen zählen auch nahezu alle Metallionen, mit Ausnahme von Gold, Platin und Iridium [35]. Im Zuge verschiedener Aufbereitungsverfahren ist es sogar möglich eine Enteisung, sowie eine Entmanganung mittels Ozonung durchzuführen [12]. Im Falle von Mangan kann dies zur Entstehung von Permanganat führen, was an einer violetten Färbung der behandelten Abwässer nach der Ozonungsstufe erkennbar ist [26]. Komplex gebundene Eisen- und Manganionen, vor allem in der Form von Huminstoff-Komplexen, können ebenfalls sehr erfolgreich oxidiert werden, da neben den Metallionen auch die organischen Anteile oxidiert werden und es zum Aufbrechen der Komplexstrukturen kommt [12].

Was anionische Wasserinhaltsstoffe betrifft, so wird Nitrit durch Ozon zu Nitrat und Schwefelwasserstoff oder Sulfid bis zu Sulfat oxidiert. Cyanide und komplexe Cyanide werden zu Cyanaten und bei hoher Ozonkonzentration zu Kohlendioxid und Nitrat umgesetzt. Chloramine gehen bei der Behandlung in Nitrat und Chlorid über und auch das dissoziierte Hypochlorit wird oxidiert. Im Gegensatz dazu reagieren Ammonium und Ammoniak nicht, bzw. nicht vollständig, mit Ozon [26]. [12]

Unter geeigneten Bedingungen reagiert Ozon (mit Ausnahme von Fluor) mit allen Halogeniden, wodurch es zur Bildung halogenorganischer Verbindungen kommen kann. Bei genügend hoher Ozondosierung ist es im weiteren Reaktionsverlauf möglich intermediär gebildete halogenorganische Verbindungen wieder zu zerstören [12].

Aus toxikologischer Sicht ist die Oxidationswirkung von Ozon auf Bromid als eines der größten Probleme bei der Ozonierung einzustufen. Bromid, welches generell sehr leicht oxidiert werden kann, reagiert in einem ersten Schritt zu Hypobromit (siehe Gleichung 14), das unter Anwesenheit von Ozon, in einer langsameren Reaktion, zu Bromat oxidiert werden kann (siehe Gleichung 15) [26]. Das gebildete Bromat gilt als potenziell krebserregend.



3.3.2 Wechselwirkung mit organischen Wasserinhaltsstoffen

Ozon ist in der Lage organische Wasserinhaltsstoffe, auch wenn diese in sehr geringen Konzentrationen vorkommen, zu beeinflussen [36]. Grundsätzlich können aber durch Ozonung unter Trinkwasserbedingungen nur organische Verbindungen mit leicht oxidierbaren funktionellen Gruppen eliminiert werden [12]. Dazu zählen alle ungesättigten Verbindungen, wie beispielsweise Olefine, Aromaten mit Substituenten (z. B. Phenole) und polycyclische Aromaten. Weiters können Thiole, organische Amine und ungesättigte Heterocyclen eliminiert werden [26]. Bestimmte funktionelle Gruppen, die bevorzugt mit Ozon reagieren, sind beispielsweise auch Aldehyde und C-C-Doppelbindungen, die nach dem sogenannten Criegee-Mechanismus aufgebrochen werden [22]. Mögliche Produkte dieses angesprochenen Reaktionsmechanismus sind Aldehyde, Ketone oder Carbonsäuren [37]. Gesättigte Verbindungen ohne funktionelle Gruppen reagieren sehr schlecht mit Ozon. Durch die Behandlung nimmt der Anteil an biologisch gut abbaubaren, organischen Substanzen zu [26], [38].

Wenn mehrere funktionelle Gruppen in einem Molekül vorliegen, so ist eine große Zahl von Oxidationsprodukten zu erwarten. Hierbei können oxidierte Verbindungen, sogar wenn es sich dabei um niedermolekulare Verbindungen handelt, ein sehr großes Oxidationsspektrum aufweisen.

Um den Reaktionsverlauf einer Ozonierung vorhersagen zu können, muss dem pH-Wert, gerade bei der Oxidation von organischen Substanzen im Wasser, große Beachtung geschenkt werden. So wird die Bildung von OH^\bullet -Radikalen, die sehr reaktiv sind und dadurch die Oxidation einleiten, durch alkalische Umgebungsbedingungen begünstigt. Die resultierenden Reaktionsabläufe unterscheiden sich wesentlich von einer Direktreaktion des Ozonmoleküls. Die OH^\bullet -Radikale reagieren mit organischen Wasserinhaltsstoffen entweder durch Addition an die Doppelbindung oder durch Wasserstoff-Abstraktion [22]. Durch Einfangen eines Sauerstoffatoms kommt es zur Entstehung organischer Radikale, die zu qualitativ ähnlichen Verbindungen, wie sie bei einer Direktreaktion gebildet werden, reagieren. [12]

Da die OH^\bullet -Radikale unselektiv und sehr schnell mit fast allen Inhaltsstoffen reagieren, werden sie auch von unscheinbaren Verbindungen abgefangen, wodurch die radikalische Kettenreaktion abgebrochen wird. Ein Teil der OH^\bullet -Radikale wird durch sogenannte Scavenger, wie Bikarbonationen und Karbonationen, eingefangen, wodurch weniger Material oxidiert werden kann. Die Ozonzehrung nimmt aufgrund der sinkenden Konzentration an OH^\bullet -Radikalen ab. Somit kann davon ausgegangen werden, dass bei einer geringen Konzentration an Scavengern und einer geringen Ozonhalbwertszeit, eine breite Palette resistenterer organischer und anorganischer Substanzen relativ schnell oxidiert. [26], [12]

3.4 Herstellung von Ozon

Aufgrund seiner hohen Reaktivität ist Ozon sehr instabil und damit nicht über längere Zeit lagerfähig wie viele andere industriell verwendete Gase. Somit muss es vor seiner Anwendung an vor Ort erzeugt werden.

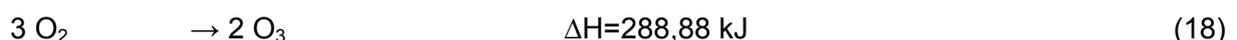
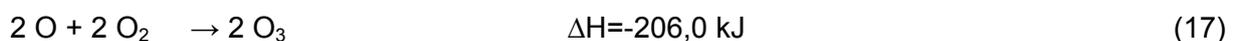
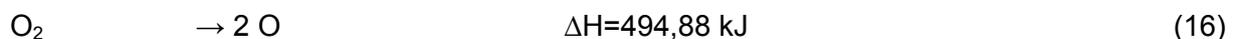
Bei der Erzeugung von Ozon kommen verschiedene Verfahren zum Einsatz (siehe Tabelle 3), wobei an dieser Stelle vorweggenommen sei, dass sowohl im Zuge der Laborversuche, als auch in den Technikumsversuchen im Rahmen der Forschungsstudie, der vorliegenden Arbeit das Verfahren der stillen elektrischen Entladung zur Ozonerzeugung genutzt wurde.

Tabelle 3: Verfahren zur Ozonerzeugung [12]

Verfahren	Triebkraft der Erzeugung
elektrisch	stille elektrische Entladung
elektrochemisch	Elektrolyse von Wasser (im Anodengas entstehen O^- -Ionen, O u. O_2)
fotochemisch	Bestrahlung mit UV-Licht
strahlenchemisch	Radiolyse (γ -Strahlung ionisiert Sauerstoff)
thermisch	Lichtbogen
chemisch	z. B. Oxidation von feuchtem Phosphor an Luft

Dazu muss jedoch erwähnt werden, dass den strahlenchemischen, thermischen und chemischen Verfahren an der großtechnischen Ozonerzeugung gewöhnlich eine sehr geringe Bedeutung zukommt.

Für die Ozonherstellung wird meist getrocknete Luft oder Sauerstoff als Trägergas eingesetzt. Wobei hierfür auch Gasmischungen aus Sauerstoff und Argon oder Sauerstoff und Kohlendioxid Anwendung finden [13]. Bei der Erzeugung aus reinem Sauerstoff wird, bezogen auf die Grundreaktionen, von einem Dreierstoß ausgegangen. Zu Beginn dissoziiert der Sauerstoff zu zwei einzelnen Atomen (siehe Gleichung 16), welche in Folge mit molekularem Sauerstoff weiter zu Ozon reagieren (siehe Gleichung 17). Die Gesamtreaktion ist endotherm (siehe Gleichung 18). [12]



3.4.1 Die stille elektrische Entladung

Heute basieren nahezu alle großtechnisch installierten Ozonerzeuger auf dem Verfahren der stillen elektrischen Entladung, welches auch als „Corona-Entladungsverfahren“ bezeichnet wird [39], [40]. Da man davon ausgehen kann, dass bei diesem Verfahren die höchsten Wirkungsgrade bei der Ozonproduktion erreicht werden, stellt es in Folge die Grundlage sowohl für die Versuchsreihen im Labormaßstab als auch für die Versuche auf der

Technikumsanlage dar. Im Zuge des der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden Forschungsprojektes wurde zuvor bereits eine elektrolytische Ozongeneration für erste Versuchsreihen herangezogen, welche jedoch keine zufriedenstellenden Ergebnisse lieferte. Beim eingesetzten Gerät war sowohl die mechanische Stabilität als auch die chemische Stabilität bei Betriebsbedingungen nicht gegeben. Diese Versuchstätigkeiten wurden in der Bakkalaureatsarbeit „Abbau-Versuche mit einem Ozongenerator“, von Herrn Hartwig Kunanz, beschrieben, weshalb in der vorliegenden Arbeit nicht näher darauf eingegangen wird [41].

3.4.1.1 Theoretische Grundlagen der stillen elektrischen Entladung

Zum besseren Verständnis des Corona-Entladungsverfahrens soll eine allgemeine Beschreibung der wesentlichen Verfahrensmerkmale anschließend den Ozongenerator Oxy3 O-1011 der Fa. Oxy3 Ozongeräte Produktion GmbH vorstellen, der mit Hilfe der im Zuge dieses Projektes erhaltenen Versuchsergebnisse weitgehend optimiert werden konnte.

Der grundlegende Aufbau einer „Corona-Entladungseinheit“, die der Ozongeneration dient, ist schematisch in Abbildung 4 dargestellt. Zwischen zwei Elektroden, die durch ein (meist gläsernes) Dielektrikum isoliert sind, welches Spannungsüberschläge verhindert, wird Hochspannung angelegt. Diese bezeichnet man auch als „stille elektrische Entladung“. Das Einsatzgas wird durch einen Entladungsspalt geleitet. Aufgrund der angelegten Spannung wird ein Anteil der Sauerstoffmoleküle im elektrischen Feld gespalten. Dies wird durch die Zusammenstöße zwischen Elektronen und Sauerstoffmoleküle ausgelöst. Die in Folge vorhandenen Sauerstoffradikale lagern sich sofort, unter Bildung von Ozon, an freie Sauerstoffmoleküle an. Die gebildete Ozonmenge ist dabei, baulich gesehen, vom Elektrodenmaterial, von der Länge des Entladungssystems, von der Breite des Entladungsspalt und vom Material und der Dicke des Dielektrikums abhängig [42].

Aufgrund der hohen Reaktivität von Ozon sind nur wenige Materialien in technischen Vorrichtungen dagegen beständig, wodurch meist rostfreier Stahl (316L), Glas, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid und Perflourkautschuk Anwendung finden [13].

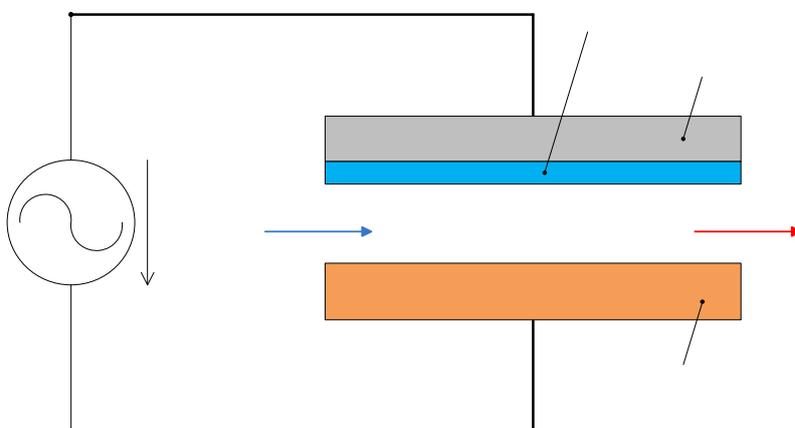


Abbildung 4: Aufbau einer „Corona-Entladungseinheit“ [43]

Im Wesentlichen unterscheidet man bei den Anlagen zur stillen elektrischen Entladung zum einen, aufgrund ihrer Bauweise, zwischen Platten- und Röhrenozonerzeugern (siehe Abbildung 5) und zum anderen, aufgrund des Drucks des verwendeten Einsatzgases, zwischen Unter-, Nieder- und Mitteldrucksystemen. Beim Unterdrucksystem wird das Gas durch den Generator gesaugt. Niederdrucksysteme werden mit 0,7-1,5 bar betrieben und Mitteldrucksysteme mit 3-5 bar. [12]

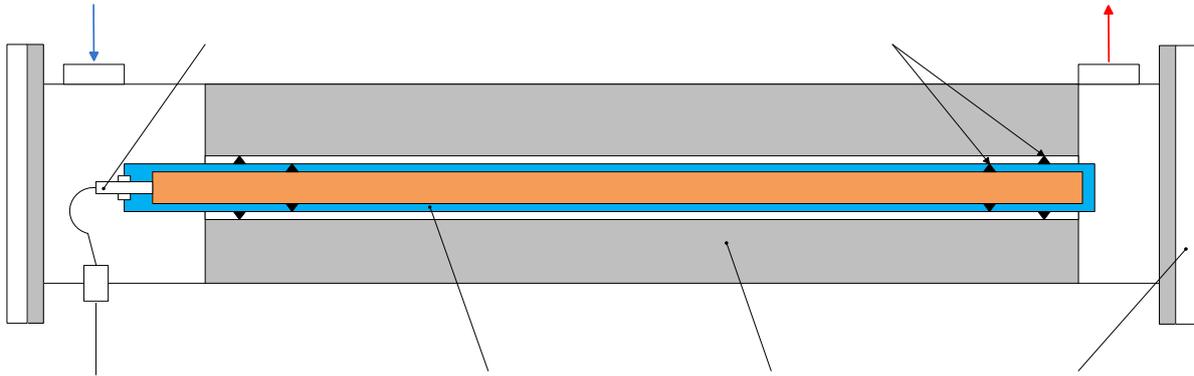


Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines Röhrenozonerzeugers [12]

3.4.1.2 Parameter für die Effektivität der Ozongeneration

Die wesentlichen Parameter für die Effektivität der Ozonerzeugung stellen neben der Sauerstoffkonzentration im Generatorzustrom (bzw. im Trockenlufteingang) die Einsatzgastemperatur, der Gasdruck, die Strömungsgeschwindigkeit sowie der Feuchtegehalt und der Verschmutzungsgrad des Einsatzgases dar.

Abhängig davon, ob Umgebungsluft oder reiner Sauerstoff als Einsatzgas genutzt wird, variiert die erzeugte Ozonkonzentration. So erzeugen Ozongeneratoren, die mit Umgebungsluft arbeiten, bis zu etwa 8 g Ozon pro Stunde, wohingegen mit Sauerstoff betriebene, industrielle Ozongeneratoren bis zu mehreren Kilogramm Ozon pro Stunde erzeugen können [43]. Hinzu kommt bei der Ozongenerierung aus Umgebungsluft, neben einer geringeren Effektivität aufgrund einer vorhandenen Sauerstoffkonzentration von rund 21 Prozent, ein zusätzlicher apparativer Aufwand, was die Vorbehandlung des Ausgangsluftstromes betrifft. Zusätzlich zur eigentlichen Produktionseinheit des Ozonerzeugers muss die Luft vorab mittels Filtersystemen von Verunreinigungen, wie Öl, Staub, Wasserstoff oder sonstigen anorganischen Verbindungen und Störstoffen befreit und einer Trocknung unterzogen werden. Daran anschließende Kompressionsaggregate, zum Aufbau eines entsprechenden Vordruckes vor dem Ozongenerator, stellen einen weiteren Verfahrensaufwand bei der Verwendung von Umgebungsluft dar.

Zudem beeinflussen die Temperatur des Einsatzgases und die Kühlung die Ozonbildung sehr stark, da bei der stillen elektrischen Entladung ein großer Anteil an Energieverlusten in Form von Abwärme auftritt. So zeigt Abbildung 6 deutlich eine Abhängigkeit zwischen der Kühlwassertemperatur des Ozongenerators und der Ozonbildung. Mit zunehmender

Temperatur des Kühlwassers und der Zuluft nimmt, da ab einer Temperatur von rund 35 °C im Reaktor eine Rückreaktion von Ozon zu Sauerstoff einsetzt, die Menge des gebildeten Ozons deutlich ab [44].

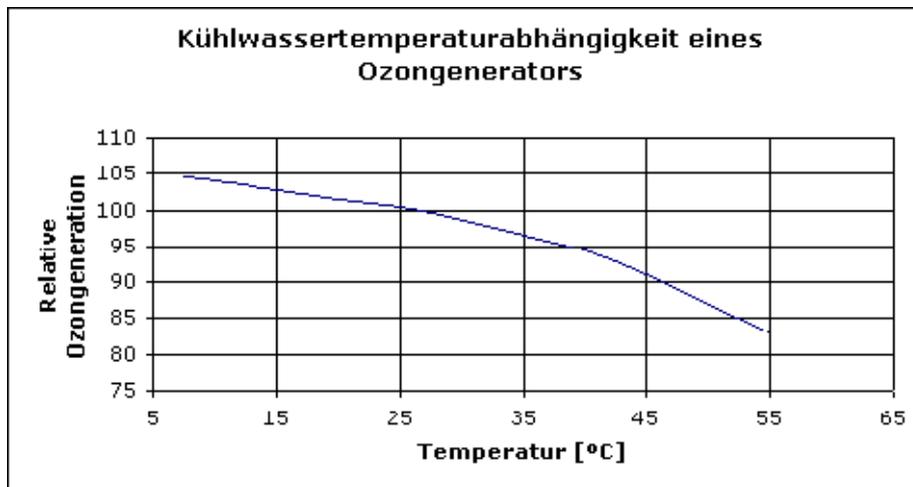


Abbildung 6: Abhängigkeit der Ozonerzeugung von der Kühlwassertemperatur [44]

Der Feuchtegehalt des Einsatzgases vermindert die Leistung eines Ozongenerators ebenfalls sehr stark [44]. Die Luftfeuchtigkeit stellt ein großes Problem bei Generatoren, die mit Umgebungsluft gespeist werden und fällt bei einem Betrieb mit reinem Sauerstoff als Einsatzgas weg. Hierbei ist jedoch der zusätzliche, laufende Kostenfaktor für die Sauerstoffbereitstellung zu berücksichtigen.

In Folge der Feuchtigkeit kommt es zu unerwünschten Nebenreaktionen im Generator, wobei der Luftsauerstoff mit Stickstoff in Anwesenheit von Wasser zu NO_x -Säuren, wie beispielsweise Salpetersäure, reagiert, die einerseits das Material angreifen und andererseits in das zu behandelnde Medium mit eingebracht werden [44]. Beim Einsatz von gewöhnlicher Umgebungsluft bei Raumbedingungen als Einsatzgas fällt bis zu 5 g Salpetersäure pro produziertem Kilogramm Ozon an [40]. Zudem wird die Ozonbildung stark gehemmt. Um qualitativ hochwertiges Ozon zu erzeugen, ist die Trocknung des Einsatzgases von großer Relevanz. Dies bewerkstelligt man durch Vorschaltung geeigneter Lufttrockner und Sauerstoffseparatoren, die getrocknete Sauerstoffmoleküle zur Verfügung stellen und die Luftfeuchtigkeit vor Eintritt in den Generator reduzieren. Derartige Sauerstoffgeneratoren, die den in der Umgebungsluft vorhandenen Luftsauerstoff verdichten, können mit Kompressoren kombiniert werden, um eine konstante Druckzufuhr zu garantieren. Um eine effektive Ozonproduktion zu gewährleisten, sollte der Taupunkt des Einsatzgases bei mindestens -60 °C liegen [12].

Einen weiteren Einflussfaktor auf die Ozonbildung stellen elektronische Einstellungen und Komponenten dar. Dazu zählen die Energieeinkopplung, der angelegte Strom und die angelegte Spannung sowie die Frequenz und die Wellenform. Erhöht man während des Betriebes des Generators die Frequenz, kann man in einem gewissen Bereich der Spannung erkennen, dass die erzeugte Menge Ozon deutlich gesteigert werden kann. Dabei werden in

der Regel rotierende Umformer verwendet, deren Einsatz einen erhöhten Wartungsaufwand mit sich bringt. Die Spannungsform hat insofern Einfluss auf die erzeugte Ozonmenge, da festgestellt wurde, dass eine angelegte Rechteckspannung eine effektivere Ozonerzeugung bewirkt als eine Sinusspannung [45]. [12]

Aus den angeführten Parametern ergeben sich entscheidende Vor- und Nachteile hinsichtlich der Wahl des richtigen Einsatzgases für den jeweiligen Verwendungszweck, die mittels Tabelle 4 nochmals deutlich gegenübergestellt werden und damit eine Entscheidungsgrundlagen für die Wahl des Einsatzgases liefern sollen.

Tabelle 4: Vor- und Nachteile beim Einsatz von Umgebungsluft bzw. reinem Sauerstoff

Umgebungsluft als Einsatzgas	
Vorteile	Nachteile
Keine Kosten für Sauerstoffquelle (z. B. Sauerstoffflasche)	Geringe Sauerstoffkonzentration vorhanden
Umgebungsluft stets vorhanden	Geringe Ozonkonzentration erzeugbar
	Kein natürlicher Vordruck
	Verunreinigungen in der Umgebungsluft
	Feuchtegehalt
	Unerwünschten Nebenprodukte
	Höherer Verfahrensaufwand durch Notwendigkeit von Zusatzaggregaten (z. B. Filteranlagen, Trockner, Sauerstoffseparatoren, Kompressoren)
Reiner Sauerstoff als Einsatzgas	
Vorteile	Nachteile
Höhere Ozonkonzentration erzeugbar	Laufende Kosten für Sauerstoffquelle
Keine unerwünschten Nebenreaktionen	Wiederbefüllung der Sauerstoffflasche notwendig
Keine Verunreinigungen	
Trockenes Einsatzgas	
Sauerstoffflasche bereits unter Vordruck	
Keine Abhängigkeit von Umgebungsluftbedingungen	

Aufgrund dieser Gegenüberstellung wurde sowohl für die Laborversuche als auch für die Versuche auf der Technikumsanlage reiner Sauerstoff als Einsatzgas gewählt. Der Bezug über Sauerstoffflaschen, gefüllt mit Sauerstoff der Qualität 4.5 (Reinheit von 99,995 %), und einem zwischengeschalteten Ventil, zum Generator hin, wurde für einen idealen Verfahrensaufbau befunden. So wurde zu Beginn der Laborversuche eine 5 L-Sauerstoffflasche verwendet, wobei diese im Zuge der ersten Erfahrungswerte, betreffend dem Einsatzgasverbrauch und der Lieferzeit für neue Sauerstoffflaschen, durch eine größere, 50 L-Sauerstoffflasche ersetzt wurde. Diese erwies sich anschließend auch in den Technikumsversuchen als geeignete Methode zur Einsatzgasbereitstellung. Was das zwischengeschaltete Ventil betrifft, so wurde jenes direkt von der Fa. Oxy3 an den Generatoranschluss montiert.

Für den grundlegenden Anlagenaufbau wurde folgendes Verfahrensschema, das in Abbildung 7 gezeigt wird, beschlossen.

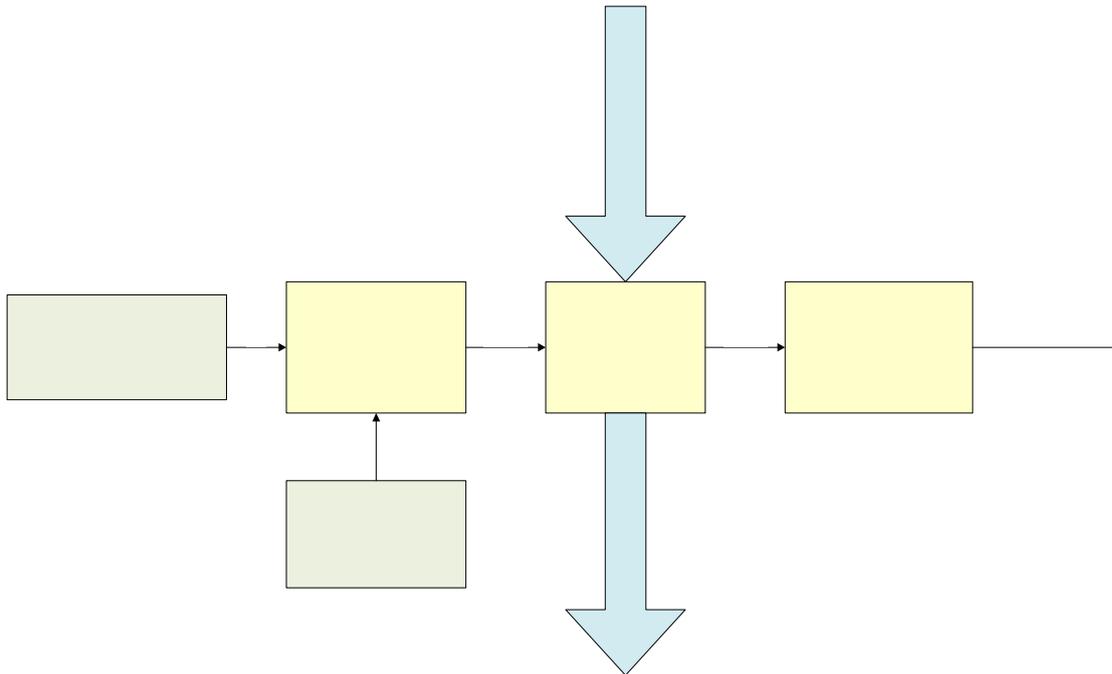


Abbildung 7: Grundlegender Anlagenaufbau

Wie bereits erwähnt wurde und auch im Anlagenschema der Abbildung 7 gezeigt wird, wurde sowohl für die Laborversuche als auch für die Versuche auf der Technikumsanlage die Methode der stillen elektrischen Entladung zur Ozonerzeugung genutzt. Der Ozongenerator, der Fa. Oxy3 funktioniert nach dem in Abbildung 8 dargestellten Aufbau und wird in Abbildung 9 nochmals anhand einer Originalaufnahme veranschaulicht.

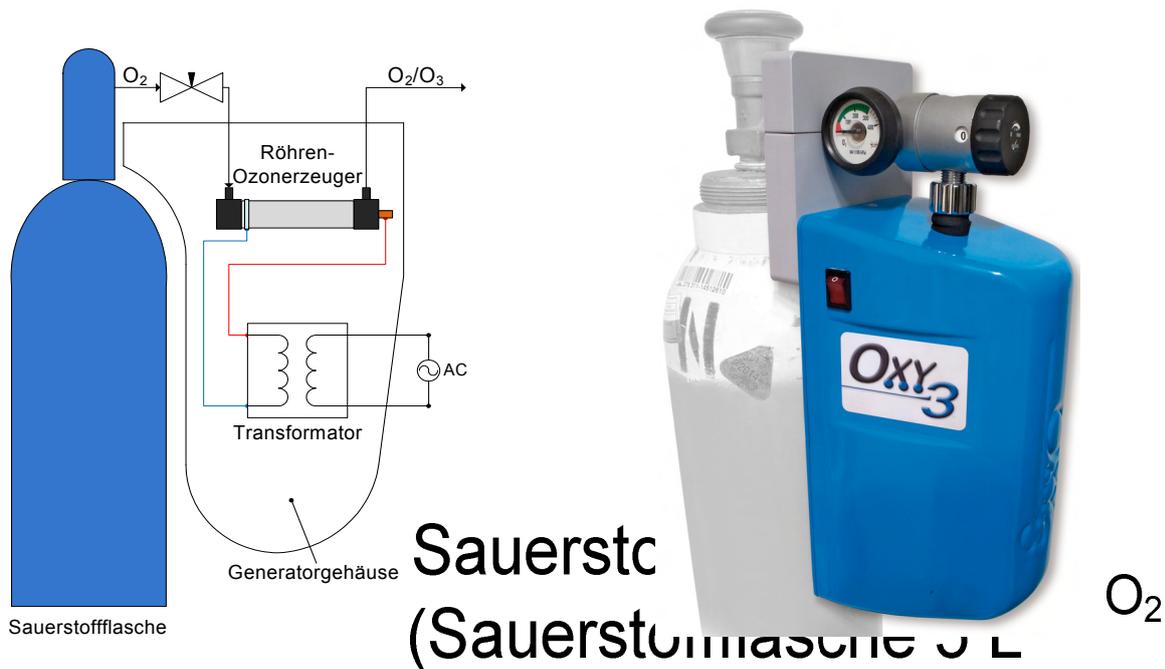


Abbildung 8: Aufbau des Oxy3 O-1011

Abbildung 9: Oxy3 O-1011 [46]

Ozon
Oxy
Funkt
Coron

Als Sauerstoffquelle dient eine gewöhnliche Sauerstoffflasche. Um den Volumenstrom des Sauerstoffs in den Röhrenozonerzeuger entsprechend kontrollieren zu können, wird zwischen den beiden Aggregaten ein federbelasteter Kolbendruckminderer der Serie Falke mit fester Flowtülle und gasartspezifischem Handanschluss DIN 477-1, der Fa. Greggersen Gastechnik GmbH, geschaltet, der fix montiert mit dem Ozongenerator geliefert wird. Unter Betriebsbedingungen kann dabei ein Sauerstoffdurchfluss von 0,5 L/min, 1 L/min, 1,5 L/min, 2 L/min und 3 L/min manuell eingestellt werden. Theoretisch wären Einstellungsmöglichkeiten bis 15 L/min möglich, wobei aber die Schlauchverbindungen im Inneren des Gerätes nicht für diese Betriebsbedingungen ausgelegt sind. Um diese Verbindungen nicht zu beschädigen, wurde in allen Versuchen jeweils nur mit einem maximalen Sauerstoffdurchfluss von 3 L/min gearbeitet.

Die wesentlichen Betriebsparameter des Ozongenerators werden in der folgenden Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Technische Daten des Oxy3 O-1011 [46]

Parameter	Wert
Spannung	230 V
Frequenz	50 Hz
Sicherung	0,5 AT
Maximale Leistungsaufnahme	15 W
Maximale Ozonleistung	1,4 g/h
Ozонаusgang	Schlauchkupplung (außen: 6 mm, innen: 4 mm)
Sauerstoffdurchfluss	01 bis 3,0 L/min
Abmessungen (L/B/H)	340 x 115 x 180 mm
Gewicht	2,5 kg

Bis zum verkaufsfertigen Modell des Ozongenerators wurden im Zuge der Laborversuche mehrere modifizierte Versionen getestet. Diese Modifizierungen betrafen zum einen Aufbau und Aussehen des Generatorgehäuses und zum anderen die Verbindungen der Schläuche im Inneren des Gerätes, wobei das Funktionsprinzip der Ozonerzeugung und auch die Betriebsparameter immer dieselben waren. Sowohl bei den Schlauchmaterialien im Inneren des Generators, als auch bei allen Schlauchanschlüssen hin zur und weg von der Reaktionseinheit ist die Notwendigkeit von ozonbeständigen Materialien zu beachten, die zudem eine genügende Flexibilität für den Anlagenaufbau garantieren müssen. Die Wahl viel hierbei auf PTFE-Schläuche und auf einen ähnlichen Kunststoff, der dieselbe Beständigkeit aufweist.

3.5 Eintrag von Ozon in Wasser

Für den Eintrag des gasförmigen Ozons in das zu behandelnde Wasser sind verschiedene Apparate und Methoden im Einsatz. Die verwendeten Verfahren unterscheiden sich insbesondere durch die Art der Ozoneinbringung, die Kontaktfläche, den Systemdruck und die Reaktionszeit [26]. Das geeignete Kontaktierungssystem der beiden Phasen ist ein

entscheidender Parameter für die Abbauleistung einer Wasserbehandlungsanlage. Dabei müssen besonders die baulichen und hydraulischen Voraussetzungen, sowie die aufzubereitende Wassermenge berücksichtigt werden. Die theoretisch absorbierbare Menge in die wässrige Phase kann über das Henry-Dalton-Gesetz, nach Gleichung 19, beschrieben werden, welches veranschaulicht, dass mit steigender Konzentration in der Gasphase auch die Ozonkonzentration in der flüssigen Phase zunimmt, wobei „ K_H “ für die Henrykonstante und „ $x_{i, \text{Lösung}}$ “ für den Molenbruch der Lösung steht.

$$p_{i, \text{Gas}} = x_{i, \text{Lösung}} \cdot K_H \quad (19)$$

Beim Ozoneintrag werden im Allgemeinen eine möglichst konstante Gaseintragsrate und damit eine weitgehend homogene Blasenverteilung angestrebt. Ein wesentliches Ziel ist es, eine möglichst feine Verteilung der Gasphase innerhalb der Flüssigphase zu erreichen. Eine Reaktion des Ozons mit den Wasserinhaltsstoffen beschleunigt zudem den Stoffübergang durch die Phasengrenzfläche [47]. Allen Verfahren gemeinsam ist, dass stets ein Ozon-Wasser-Gemisch erzeugt wird, in dem sich Ozon in Abhängigkeit von der Kontaktzeit löst, wobei immer ein ozonhaltiges Abgas entsteht. Mittels einer Kombination von mehreren, in Serie geschalteten Kontaktierungsverfahren kann die Effizienz der Abbauleistung noch weiter gesteigert werden.

3.5.1 Gleichstrom- und Gegenstromverfahren zur Ozoneinbringung

Die Ausführungen für Ozoneintragsapparate können grob in Gleichstromverfahren und Gegenstromverfahren unterteilt werden. Bei den Gleichstromverfahren wird Ozon mit dem zu behandelnden Wasser in dieselbe Strömungsrichtung geführt, wohingegen bei Gegenstromverfahren Gasphase und Flüssigphase sich in entgegengesetzte Richtungen bewegen. Typische Gleichstromverfahren sind die sogenannte Injektorverfahren sowie rotierende Mischbegaser und eigens konstruierte Blasensäulen-Abstromreaktoren [12].

Die Methoden der Wäscher- oder Kolonnenbegasung stellen klassische Gegenstromverfahren dar. Bei der Wäscherbegasung wird das zu behandelnde Wasser über ein Verteilersystem von oben auf eine Füllkörperschicht aufgetragen, wobei entgegenströmendes Gas absorbiert wird. Bei der Kolonnenbegasung werden mehrere Füllkörperschichten übereinander angeordnet. [12]

Die Wahl des vorteilhaftesten Verfahrens ist stets vom zu behandelten Abwasser und dem angestrebten Endzustand abhängig zu machen. Bei sehr schnellen Reaktionen kann die gesteigerte Vermischungsgeschwindigkeit den Ablauf der Reaktionen zwischen Ozon und den Wasserinhaltsstoffen begrenzen. Auch ist zu beachten, dass wenn im Wasser Inhaltsstoffe mit stark unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten vorliegen, die Ozonung nicht immer in einem einzigen Verfahrensschritt oder einer einzigen Verfahrensart durchgeführt werden kann, und somit mehrere Stufen oder Kombinationen von Eintragungssystemen und Reaktoren nötig sind.

3.5.2 Ozoneintrag mittels Venturi-Injektor

Im Zuge der Vorversuchsphase wurden im Labormaßstab, anhand des EDTA-Abbaus in belastetem Wasser, verschiedene Kontaktierungsverfahren auf deren Effektivität getestet. Eine ausführliche Beschreibung dieser Versuche und der entsprechenden Ergebnisse wird in Kapitel 7 geliefert. Aufgrund der Ergebnisse der Laborversuche und der einfachen Umsetzbarkeit der Technik sowohl bei den Laborversuchen als auch bei den Technikumsversuchen wurde zum Eintrag des Ozons in das zu behandelnde Abwasser das Eintragsverfahren mittels Venturi-Injektor gewählt.

Venturi-Rohre bestehen aus einem glattwandigen Rohr mit allmählicher Verengung und anschließender Erweiterung des Durchflussquerschnittes auf den ursprünglichen Wert, wobei die Übergänge mit derartig schlanken Winkeln konstruiert werden, dass dort weder ein Ablösen der Strömung, noch die selbstständige Wirbelbildung eintreten kann [48]. Der schematische Aufbau eines Venturi-Injektors zur Gas/Wasser-Kontaktierung von wird in Abbildung 10 dargestellt.

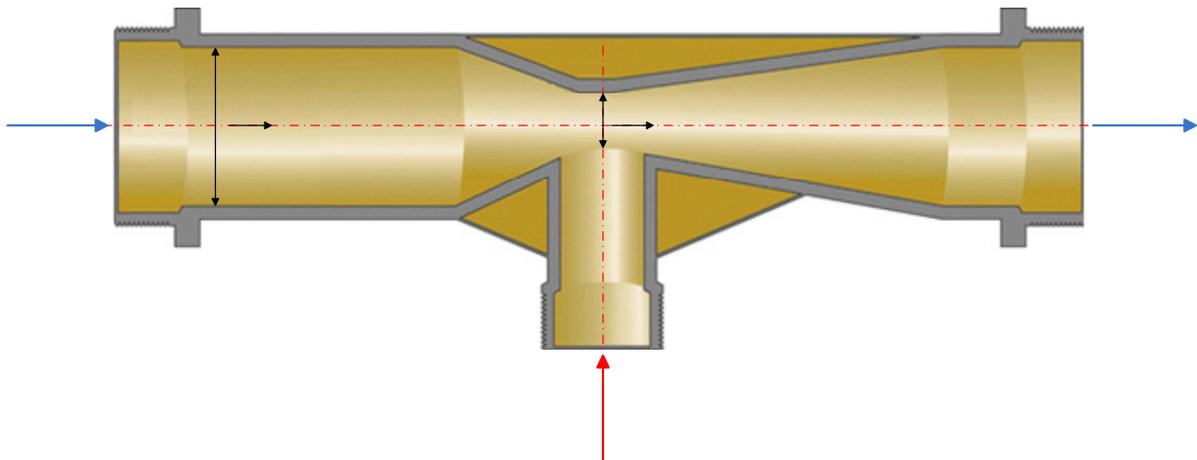


Abbildung 10: Schematischer Aufbau eines Venturi-Injektors (abgeändert aus [49])

Grundlegend funktionieren Venturi-Injektoren nach dem folgenden Prinzip. Mittels Einsatz einer Pumpe wird der zu behandelnde Wasserstrom beschleunigt und tritt mit der Strömungsgeschwindigkeit w_1 in das Venturi-Rohr ein. Im Zuge der Verengung nimmt die Durchflussgeschwindigkeit zu und erreicht am, an dem in Abbildung 10 dargestellten Punkt mit dem schmalsten Durchgangsquerschnitt, ihr Maximum w_2 . Der Volumenstrom des Wassers bleibt gemäß dem Kontinuitätsgesetz für inkompressible Fluide, nach Gleichung 20, dabei stets konstant. In der vorliegenden Formel steht Q für den Volumenstrom, w_1 und w_2 für die Durchflussgeschwindigkeiten und A_1 und A_2 für die Rohrquerschnitte am breitesten sowie am schmalsten Durchgangsbereich.

$$Q = w_1 \cdot A_1 = w_2 \cdot A_2 = \text{konstant} \quad (20)$$

An der engsten Rohrstelle erreicht der dynamische Druck, oder auch Staudruck genannt, ebenfalls seinen Maximalwert, wohingegen der statische Druck niedriger wird. Die

Flüssigkeit hat demnach in der Engstelle des Rohres eine größere kinetische Energie als in den Bereichen mit dem größeren Querschnitt. Hier befindet sich auch das Zuflussrohr für die Ozonzuführung, in welchem sich, als Folge des dargestellten Durchflusses und des sich ausbildenden Druckgradienten, ein Unterdruck aufbaut. Durch diesen Unterdruck wird das Gas selbstständig ins Innere des Venturi-Rohres gesaugt, wo es unterstützt durch entstehende turbulente Strömungen und massiver Gasbläschenbildung, zu einer hervorragenden Durchmischung von Gas und Wasser kommt. Dieser Injektionsvorgang wird als „side stream injection“ bezeichnet. Eine entsprechende Voraussetzung für die Ausbildung dieses Unterdrucks an der Gaszuführungsleitung ist ein kontinuierlicher Wasserdurchfluss, der zudem groß genug ist, da ansonsten der Druck im Inneren des Rohres ständig variiert.

Zu den Vorteilen dieses Eintragungssystems sind vor allem die kompakte Bauweise, das Nichtvorhandensein von beweglichen Bauteilen, die Stabilität unter Betriebsbedingungen und die breiten Einsatzmöglichkeiten bezüglich der Wasserdurchflussraten, von bis zu 250 L/h besonders im Technikumsbereich, zu zählen.

Da handelsübliche Wasserstrahlpumpen nach genau demselben Prinzip des Venturi-Effektes funktionieren, wurde eine solche als Ozoneinbringungsaggregat für die durchgeführten Laborversuche gewählt. Bei dem eingesetzten Bauteil handelte es sich um ein, aus Polypropylen (PP) gefertigtes, Produkt der Fa. Carl Roth GmbH & Co. KG, welches in Abbildung 11 dargestellt wird.



Abbildung 11: Wasserstrahlpumpe Fa. Carl Roth [50]

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen, sowie getestete Variationen bei der Kombination von Einbringungsaggregaten werden im Kapitel 7.1 genauer beschrieben.

Bei den Versuchen auf der Technikumsanlage wurde ein Venturi-Injektor, Modell A25152, der Fa. Enaly M&E Ltd., der in Abbildung 12 gezeigt wird, für die Ozoneinbringung verwendet. Neben der größeren Dimensionierung im Vergleich zur Wasserstrahlpumpe aus den Laborversuchen unterscheidet sich der Venturi-Injektor im Baumaterial. Dieser besteht aus Polyvinylidenfluorid (PVDF), was im Gegensatz zu Polypropylen eine größere Beständigkeit gegenüber Chemikalien und Ozon hat, sowie mechanisch stabiler, abriebfester und temperaturfester als dieses ist.



Abbildung 12: Venturi-Injektor Fa. Enaly M&E [51]

Um die beiden Aggregate besser vergleichen zu können, werden in Tabelle 6 die technischen Daten der im Labor eingesetzten Wasserstrahlpumpe und des auf der Technikumsanlage eingesetzten Venturi-Injektors zusammengefasst. Dabei drückt L die Gesamtlänge des Aggregates, D_{O_3} den Innendurchmesser der Ozoneintragsleitung, $D_{H_2O,zu/ab}$ den Innendurchmesser des Flüssigkeitszulaufes und -ablaufes und $D_{H_2O,innen}$ den Innendurchmesser der maximalen Verjüngung im Inneren des Venturi-Rohres aus.

Tabelle 6: Technische Daten von Wasserstrahlpumpe und Venturi-Injektor [50], [51]

Aggregat	Material	L	D_{O_3}		$D_{H_2O,zu/ab}$		$D_{H_2O,innen}$		Max. H ₂ O-Durchfluss
		[mm]	[mm]	[""]	[mm]	[""]	[mm]	[""]	[m ³ /h]
Wasserstrahlpumpe	PP	210	4,65	-	7,45	-	1,3	-	1-3
Venturi-Injektor	PVDF	152	6,35	1/4	19,05	3/4	5,2	-	1-3

3.6 Weitere Aggregate zur Verbesserung der Kontaktierung

Um eine bessere Kontaktierung zwischen der Gasphase und der Flüssigkeitsphase zu erreichen und um damit das Lösungsvermögen von Ozon in Wasser zu erhöhen, gibt es neben der Wahl des Eintragungssystems weitere Zusatzaggregate, die diesen Vorgang positiv beeinflussen können. Prinzipiell kann aber festgestellt werden, dass eine möglichst große Oberfläche der Gasteilchen mehr Angriffsfläche für die Reaktionen mit Wasser und dessen Inhaltsstoffe bietet. Demnach wird von der Annahme ausgegangen, dass eine möglichst feine Verteilung des Ozongases im Wasser und damit verbunden eine große Zahl von kleinen Gasbläschen zu einer deutlich besseren Kontaktierung der beiden Phasen führt.

3.6.1 Reaktorbehälter

Durch Verwendung eines geeigneten Reaktors zur Ausreaktion der Ozonmoleküle mit den Wasserinhaltsstoffen wird die Kontaktierungszeit der beiden Phasen möglichst hoch gehalten. Innerhalb eines Reaktorbehälters kann das Ozon in der Wasserphase, bis zum Ausgasen über die Flüssigkeitsoberfläche, bis zu jenem Punkt reagieren, an dem sich entweder ein Gleichgewicht eingependelt, oder sich ein gewisser Sättigungsgrad an Ozon eingestellt hat. Wird dieser Reaktorbehälter als ein verschlossenes Bauteil ausgeführt, ist es

auch möglich, dass bereits ausgegastes Ozon, über die Oberfläche, weitere Wasserinhaltsstoffe oxidieren kann.

In den Laborversuchen wurde zu diesem Zweck ein derartiger Reaktorbehälter mit einem möglichen Füllvolumen von ca. 30 L eingesetzt. Dieser sollte in den nachfolgenden Kreislaufversuchen, unter Verwendung eines Magnetrührers, zur weiteren Erhöhung des Mischvermögens beitragen sollte. Dieser Reaktorbehälter ist in Abbildung 13 dargestellt.

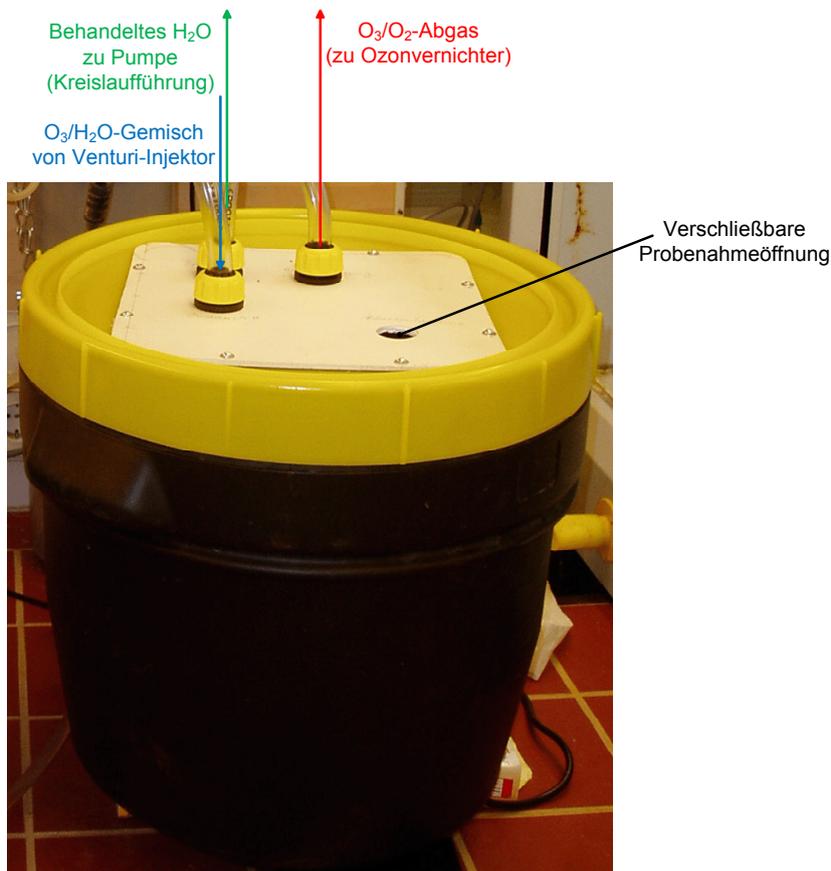


Abbildung 13: Reaktorbehälter für Kreislaufversuche im Labormaßstab

3.6.2 Statischer Mischer

Unter der Bezeichnung statische Mischer werden meist rohrförmige Kanäle mit festen Einbauten zusammengefasst, die unter Nutzung der eingebrachten Strömungsenergie die Mischung fluider oder gasförmiger Produktströme bewirken [52]. Sie setzen sich aus offenen sich kreuzenden Kanälen oder aus einem Wendelsystem, bei dem die Flüssigkeiten um die Längsachse gedreht werden, zusammen. Bei Gas-Flüssigkeit-Systemen kommt es zu einer laufenden Erneuerung der Phasengrenzfläche durch Zusammentreffen der Blasen und ständiger Neubildung dieser, wobei der Stoffübergang durch die erhöhte Turbulenz gefördert wird [52]. Der durch die oftmals komplexe Geometrie auftretende Druckabfall ist dabei sehr gering.

Für einen optimalen Betrieb wird eine Mindestlänge des Mischers auf das Sechs- bis Zehnfache des Rohrdurchmessers vorausgesetzt [53]. Die Vorteile von statischen Mixern sind neben einer einfachen, robusten Bauweise, einem geringem Leistungsbedarf, geringen Investitionskosten und einer weitgehenden Wartungsfreiheit, das Nichtvorhandensein von bewegten Teilen. Durch die intensive Quervermischung wird die Größe der Gasbläschen zunehmend verringert. Dennoch ist zu beachten, dass für einen effektiven Betrieb ein ausreichend hoher Zulaufdruck und ein einigermaßen konstanter, kontinuierlicher Volumenstrom des Gas-Flüssigkeit-Gemisches notwendig ist.

Um bei dem O_3/H_2O -Gemisch nach dem Venturi-Injektor eine verbesserte Kontaktierung zu erreichen, wurde in diversen Versuchsreihen ein, eigens von der Fa. KBG Kunststoff Bearbeitungs GesmbH für diesen Zweck konstruierter, statischer Mischer eingesetzt. Dieser war schließlich auch bei den Versuchen auf der Technikumsanlage ein essenzielles Aggregat des Versuchsaufbaues. Unter anderem wurde der Einfluss seiner Anordnung im Verfahrensaufbau sowie der Einfluss der unterschiedlichen Einstellungsvarianten auf die Ozonierung getestet (siehe Kapitel 7.1.3.4). Abbildung 14 zeigt den verwendeten statischen Mischer, der besonders durch seine einfache Bauweise besticht. Wesentlicher Bestandteil sind zwei mit einer zentralen, kreisrunden Bohrung von 12 mm Durchmesser versehene Quaderelemente, die über eine Führung gegeneinander verschiebbar sind und entsprechend fixiert werden können. An den Enden der beiden Segmente befinden sich Gewinde für den Anschluss von $\frac{3}{4}$ Zoll Schlauchkupplungen zur einfachen, modularen Montage auf der Technikumsanlage. Mithilfe der quer verschobenen Einstellungsstufen ist es möglich, die Querschnittsfläche für den Durchgang des Volumenstroms zu ändern. Hierbei werden fünf Einstellungsstufen unterschieden, wobei bei Stufe 0 ungehinderter Durchgang und bei Stufe 4 die größte Durchgangsbehinderung auftritt. Infolge der Querschnittsänderung kommt es zu einer vermehrten Ausbildung von Wirbeln und turbulenten Strömungen im Ozon-Wasser-Gemisch, was wiederum mit einer vermehrten Bläschenbildung und Quervermischung der beiden Phasen einhergeht, die in Abbildung 15 veranschaulicht wird.



Abbildung 14: Statischer Mischer Fa. KBG



Abbildung 15: Blasenbildung im Mischer

Genauere Ausführungen über den Einfluss des Quervermischungsvermögens in Abhängigkeit der verschiedenen Einstellungsstufen des statischen Mixers auf den Behandlungserfolg der Ozonierung werden in Kapitel 7.1.3 geliefert. Da bei Stufe 4 die stärkste Quervermischung von Ozon und Wasser nachweisbar war, wurde diese Einstellung für alle Einzel- und Kombinationsversuche mit dem statischen Mixer beibehalten.

Zum Einsatz kommen statische Mischer in den verschiedensten Bauweisen neben ihrer Anwendung bei der Wasser- und Abwasseraufbereitungstechnik in der Papierindustrie zur Bleichmittelzumischung, in der Chemieindustrie, in der Polymerindustrie und in der Lebensmittelindustrie, unter anderem bei der Margarineherstellung [52].

3.7 Ozonvernichtung

Nach der Ozonierung von Abwasser und den abgelaufenen Reaktionen im Reaktorbehälter kommt es wieder zur Phasentrennung des Ozon-Wasser-Gemisches und das nicht in Reaktion gegangene bzw. im Überschuss produzierte Ozon tritt als Abgas aus. Dieses entstehende Abgas sollte, aufgrund der Gefährlichkeit von Ozon, nicht unbehandelt in die Umwelt abgegeben werden und muss daher zuvor einer Behandlung zugeführt werden. In der Regel geschieht dies über einen sogenannten Ozon- oder Restozonvernichter.

Das überschüssige Ozon kann sowohl thermisch als auch katalytisch zerstört werden, wobei es zu Sauerstoff reduziert wird. Bei der thermischen Behandlung sollten dabei Temperaturen zwischen 300 °C und 350 °C eingehalten werden, wohingegen bei der katalytischen Zersetzung geringere Temperaturen ausreichen [54]. Beim Aufbau und der Dimensionierung des Ozonvernichters muss beachtet werden, dass der Druckabfall und der Temperaturanstieg nicht zu groß werden und ozonbeständige Materialien verwendet werden.

Aktivkohle kann ebenfalls zur Zersetzung von Ozon benutzt werden, wobei dieses Verfahren nur bei eher geringen Ozonkonzentrationen angewendet wird und die Aktivkohle ständig, unter Zersetzung von O_3 zu O_2 und CO_2 , verbraucht wird [55]. Für die Versuche im Labormaßstab war diese Methode vollkommen ausreichend, da der Ablauf des Ozonvernichters in allen Versuchen unter einem Chemikalienabzug positioniert wurde und bei Messungen mittels Ozonteststreifen an der Ablauföffnung keine Ozonkonzentration mehr festgestellt werden konnte. Abbildung 16 zeigt den eingesetzten, rohrförmigen Ozonvernichter, der mit einer austauschbaren Aktivkohleschüttung gefüllt ist.



Abbildung 16: Ozonvernichter mit Aktivkohlefüllung

4 Pharmaka

Als Pharmaka, oder gleichbedeutend Arzneimittel, werden nach dem österreichischen Arzneimittelgesetz (AMG), § 1 Abs.1 Stoffe oder Zubereitungen verstanden, die dazu dienen, beziehungsweise dazu bestimmt sind:

„...bei Anwendung am oder im menschlichen oder tierischen Körper:

- 1.) Krankheiten, Leiden, Körperschäden oder krankhafte Beschwerden zu heilen, zu lindern, zu verhüten oder zu erkennen,
- 2.) die Beschaffenheit, den Zustand oder die Funktionen des Körpers oder seelische Zustände erkennen zu lassen,
- 3.) vom menschlichen oder tierischen Körper erzeugte Wirkstoffe oder Körperflüssigkeiten zu ersetzen,
- 4.) Krankheitserreger, Parasiten oder körperfremde Stoffe abzuwehren, zu beseitigen oder unschädlich zu machen oder
- 5.) die Beschaffenheit, den Zustand oder die Funktionen des Körpers oder seelische Zustände zu beeinflussen“ [56].

Diese Definition schließt auch alle Gegenstände, die Arzneimittel enthalten oder auf die ein Arzneimittel aufgebracht ist, und die zur Anwendung am oder im menschlichen oder tierischen Körper bestimmt sind, sowie alle Stoffe, die dazu bestimmt sind, für die Herstellung von Arzneimitteln verwendet zu werden, mit ein [56].

Pharmaka stellen in der Regel biologisch hochaktive Stoffe dar, die hoch mobil in wässriger Phase und persistent (schwer abbaubar) sind. Diese Persistenz ist durch die Notwendigkeit einer gewissen Expositionsdauer am Anwendungsort im menschlichen, oder tierischen Körper zu begründen. Um bei oraler Einnahme an ihrem notwendigen Wirkort im Körper ankommen zu können, müssen sie gegenüber gewissen Enzymen im Magen und gegenüber des sauren Milieus im Magen stabil sein.

4.1 Anwendung von Pharmaka und Eintrag in die Umwelt

Derzeit sind österreichweit insgesamt mehr als 15.400 Arzneimittelpräparate zugelassen, von denen rund 93 Prozent Humanarzneimittel sind [3]. Rund 1,3 Mio. Österreicher und 2,0 Mio. Österreicherinnen nehmen innerhalb von zwei Wochen mindestens einmal ein, vom Arzt verschriebenes, Arzneimittel zu sich, wobei der Medikamentenkonsum stark vom Alter der Personen abhängig ist [57]. Hinzu kommen noch 630.000 Österreicher und 1,0 Mio. Österreicherinnen, die innerhalb von zwei Wochen mindestens einmal rezeptfreie Medikamente einnehmen [57].

Die Notwendigkeit der Verwendung von Arzneimitteln ist unumstritten. Jedoch steht damit verbunden, bei entsprechenden Konzentrationen, auch eine Kontamination der Umwelt mit Arzneimittelrückständen, oder auch entstehenden Stoffwechselprodukten (Metaboliten), außer Zweifel. Als logische Konsequenz steigern hohe Verbrauchsmengen von Arzneimittelwirkstoffen die Möglichkeit einer erhöhten Exposition dieser Stoffe in der

Umwelt [4]. Im Folgenden sollen mögliche Eintragswege von Arzneimitteln in Gewässer und Böden, die zu den in Abbildung 1 gezeigten Möglichkeiten hinzukommen, detaillierter erläutert werden.

4.1.1 Eintrag über die menschliche Ausscheidung

Es kann grundsätzlich nicht davon ausgegangen werden, dass verabreichte Pharmaka an ihrem Wirkort vollständig ausreagieren. Nach ihrer Applikation werden die Arzneimittelwirkstoffe, zu einem großen Anteil sogar unverändert, und deren Metaboliten über die Ausscheidungen des Menschen (Urin, Kot) in das kommunale Abwasser und somit in die Umwelt eingetragen. Innerhalb von kommunalen Kläranlagen werden viele Pharmaka nicht oder zum Teil nur unzureichend entfernt, was wiederum zur Belastung der als Vorfluter genutzten Gewässer führen kann [58]. Dies wird durch eine im Jahr 2001 vom Umweltbundesamt Wien durchgeführte Studie, im Zuge derer erstmals die Zu- und Abläufe von elf kommunalen österreichischen Kläranlagen auf ausgewählte Arzneimittelwirkstoffe untersucht wurden, eindeutig bestätigt [58]. In nahezu allen kommunalen Kläranlagenabläufen waren Pharmakarückstände nachweisbar, weshalb man von ubiquitären Verunreinigungen sprechen kann. Über den Kläranlagenablauf und über den entstehenden Klärschlamm werden sowohl Oberflächengewässer als auch Deponien und landwirtschaftliche Nutzflächen kontaminiert. Im weiteren Sinn kann durch Abschwemmung und Versickerungsvorgänge auch Grund- und Trinkwasser mit Pharmakarückständen belastet werden [4].

Eng verknüpft mit dem Eintragspfad über kommunale Kläranlagen stehen auch Krankenanstalten. Diese verfügen, meist als Indirekteinleiter, über keine internen Anlagen zur Abwasserreinigung und damit zum Abbau von Pharmaka, wodurch ihre Abwässer letztendlich auch in den Kläranlagen landen. Jedoch unterscheiden sich die Gehalte an verschiedenen Arzneimittelrückständen beträchtlich von jenen, die in häuslichen Abwässern detektiert werden. Hier muss besonders die erhöhte Konzentration an Antibiotikawirkstoffen und an Koffein in Krankenhausabwässern hervorgehoben werden. Zudem übersteigt der Wasserverbrauch von Krankenanstalten jenen von gewöhnlichen Haushalten.

4.1.2 Eintrag über die tierische Ausscheidung

Im landwirtschaftlichen Bereich muss der Einsatz von Tierarzneimitteln und Futtermittelzusatzstoffen als zusätzlicher Eintragspfad für Pharmakarückstände hervorgehoben werden. Nach der Ausscheidung der Tiere (Urin, Kot) gelangen diese Rückstände über Gülle, Jauche und Stallmist auf landwirtschaftliche Nutzflächen und können in Folge durch Abschwemmung in Oberflächengewässer und durch Versickerung sogar ins Grundwasser gelangen. Bei diesem Eintragspfad findet der Weg über kommunale Kläranlagen keine notwendige Berücksichtigung.

4.1.3 Eintrag über die Entsorgung

Die unsachgemäße Entsorgung von Altarzneimitteln über die häuslichen Sanitäreinrichtungen, wie Toilette oder Ausguss, stellt ebenfalls einen möglichen

Entsorgungspfad für die in Kläranlagenzuläufen und -abläufen gemessenen Konzentrationen dar. Die Ursache für diesen Eintragungspfad ist neben einer, in manchen Krankheitsfällen, unangebrachten Packungsgröße in einem fehlerhaften Entsorgungsverhalten der Menschen zu suchen. Dabei werden klare, länderspezifische Unterschiede im Entsorgungsverhalten erkennbar. So geben beispielsweise in Großbritannien von rund 63 % der Konsumenten einer repräsentativen Studie an, ihre Restmedikamente über den Hausmüll zu entsorgen, wobei 12 % der Befragten die Altarzneimittel regelmäßig über die Toilette entsorgen [59]. In den USA, wo die Entsorgung von Altmedikamenten über den Hausmüll, von offizieller Seite des Office of National Drug Policy, empfohlen wird, entsorgen über 50 % der Bevölkerung diese Stoffe über Toiletten [60], [61]. Dieses Entsorgungsverhalten ist in Kanada vergleichbar ausgeprägt.

Zur Aufklärung des Entsorgungsverhaltens von Altpharmaka in Deutschland wurde 2006 vom Institut für sozial-ökologische Forschung (ISOE) eine Studie zu dieser Thematik durchgeführt, die zum Ergebnis kam, dass 15,7 % der deutschen Bevölkerung tablettenförmige Arzneimittel regelmäßig über die Toilette entsorgen. Bei flüssigen Altarzneimitteln steigt diese Zahl drastisch auf 43,3 %. Weiters geben 44 % der Bevölkerung an zumindest gelegentlich ihre Altmedikamente über den Hausmüll zu entsorgen. [59]

Die Entsorgungsschiene über den Hausmüll ist dahin gehend als weniger problematisch zu beurteilen, da der Großteil dieser Abfälle ohnehin thermisch, über Müllverbrennungsanlagen, behandelt wird. Die über häusliche Sanitäranlagen entsorgten Altarzneimittel gelangen über die Kanalisation zu kommunalen Kläranlagen und beschreiten den in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Weg in die Umwelt.

Im Rahmen der österreichischen Gesetzgebung werden nicht wassergefährdende Altarzneimittel mit der Schlüsselnummer 53501 belegt und gehören zur Gruppe der „nicht gefährlichen Abfälle“ und können somit gesetzlich unbedenklich über den Hausmüll entsorgt werden. Für Altpharmaka aus der Pharmakaproduktion, sowie für wassergefährdende Arzneimittel (Schlüsselnummern 53502 bzw. 53510) ist hingegen eine thermische Verwertung bzw. Behandlung vorgeschrieben. [4]

4.1.4 Eintrag über die Pharmaindustrie

Generell ist eine interne Reinigung der bei der Pharmakaproduktion anfallenden belasteten Abwässer Stand der Technik. Aufgrund strenger internationaler Richtlinien und Überwachungsmaßnahmen kann prinzipiell nicht von Einträgen von Rückständen aus diesem Bereich in aquatische Ökosysteme ausgegangen werden. Mit einem erhöhten Eintrag von pharmazeutischen Reststoffen in Wasser und Boden kann lediglich im Zuge von Produktionsstörfällen oder Unfällen gerechnet werden [4].

4.2 Vorkommen von Pharmaka in Wässern

Mitunter durch verbesserte Analysetechniken werden seit Mitte der 1990er Jahre vermehrt Pharmaka und deren Rückstände in Oberflächen-, Grund- und Trinkwässern nachgewiesen.

Arzneimittelspuren, die vor wenigen Jahren im Wasser noch nicht einmal auffindbar waren, sind heute bereits im ng/L-Bereich quantifizierbar [62].

Um das Vorkommen von Arzneimitteln in unseren Gewässern exemplarisch verdeutlichen zu können, muss auf aktuelle Untersuchungsprogramme zu diesem Themenbereich zurückgegriffen werden.

In diesem Zusammenhang führte das Umweltbundesamt Wien im Zeitraum von 2001 bis 2002 ein Untersuchungsprogramm zum Thema „Arzneimittelwirkstoffe im Zu- und Ablauf von Kläranlagen“ durch. Dabei galt es die Konzentrationen von Arzneimittelwirkstoffen, die vorwiegend in der Humanmedizin eingesetzt werden, im Zu- und Ablauf von elf kommunalen, österreichischen Kläranlagen zu bestimmen. Die im Zuge der Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse bestätigten, dass das Abwasser von Österreichs Kläranlagen nahezu überall durch Pharmakarückstände kontaminiert ist. Im Anhang A werden die wesentlichen Ergebnisse dieses Untersuchungsprogrammes unter Tabelle 25 zusammengefasst.

Im Zeitraum von 1999 bis 2003 wurde in Deutschland vom Bund- und Länderausschuss Chemikaliensicherheit (BLAC) ein noch umfassenderes, repräsentatives Untersuchungsprogramm, mit dem Titel „Arzneimittel in der Umwelt“, über das Vorkommen von Pharmaka im Umweltmedium Wasser durchgeführt. Bundesweit wurden rund 700 Proben von 250 Messstellen auf bis zu 39 Arzneistoffe untersucht. Anhand der Ergebnisse des Projektes lässt sich feststellen, dass außer in wirklich naturnahen Quellgebieten, Arzneistoffe in sämtlichen Fließgewässern Deutschlands anzutreffen sind, und es beim Klärprozess weder zu einem wesentlichen Abbau noch zu einer erheblichen Rückhaltung von Pharmaka kommt. Da die Gehalte in Oberflächengewässern mit erhöhtem Abwasseranteil in der Nähe von Ballungszentren auch teilweise leicht erhöht sind, lässt sich darauf schließen, dass die Arzneimittelanwendung selbst der bedeutendste Eintragspfad für Pharmaka in die aquatische Umwelt ist. Wesentliche Ergebnisse dieses Untersuchungsprogrammes werden im Anhang A, in Abbildung 42 und Abbildung 43, dargestellt. [63], [64]

Aus den Ergebnissen dieser beiden Untersuchungsprogramme ist ersichtlich, dass sich sowohl in österreichischen, als auch in deutschen Gewässern insbesondere das Antiepileptikum Carbamazepin, die Analgetika Diclofenac, Ibuprofen, Naproxen und Phenazon, die Lipidsenker Bezafibrat und Clofibrinsäure, aber auch einige Antibiotika, wie Erythromycin, Sulfamethoxazol und Trimethoprim finden lassen. Ebenso ist der Gehalt an Röntgenkontrastmittel wie Iopamidol, Iopromid, Iomeprol und Amidotrizoesäure in deutschen Gewässern als vergleichsweise hoch zu nennen.

Die Gehalte von Koffein, das einen anthropogen bedingten, ubiquitären Kontaminanten von Oberflächengewässern darstellt, erreichten durchwegs in allen Untersuchungen sehr hohe Werte [58]. Dieses wird aber im Zuge der Behandlung auf kommunalen Kläranlagen weitgehend abgebaut.

4.3 Auswirkungen von Pharmaka auf aquatische Ökosysteme

Inwieweit Konzentrationen an Pharmaka, wie die in Kapitel 4.2 gezeigten, Wirkungen auf die Ökologie von Gewässern haben, kann nur unzureichend bewertet werden, da bisher in der freien Natur keine schädlichen Effekte eindeutig und repräsentativ nachgewiesen wurden. Zudem liegen für eine Vielzahl von Pharmaka, obwohl diese kontinuierlich in die Umwelt abgegeben werden, keine ausreichende ökotoxikologische Daten zur Umweltverträglichkeit vor.

Anlass zur Sorge bereiten die Ergebnisse von diversen Laborversuchen. So wurde beispielsweise festgestellt, dass das Wachstum der Wasserlinse, einer Wasserpflanze, bereits bei einer geringen Konzentration Sulfadiazin gehemmt wird [63]. Glykopeptidantibiotika sowie Lactam-Antibiotika führen bei minimalen Konzentrationen bei Bakterien zu Resistenzen, die artübergreifend an andere Bakterien weitergegeben werden können. Eine mögliche Übertragung von resistenten Erregern auf den Menschen ist besonders über den Konsum von tierischen Lebensmitteln gegeben und gilt nach neuesten wissenschaftlichen Erkenntnissen als sehr wahrscheinlich [4].

Bei Untersuchungen zu den Langzeitwirkungen von Pharmaka auf Fischen wurde aber bereits eindeutig eine negative Wirkung von Diclofenac und Carbamazepin auf die Fischgesundheit nachgewiesen. So zeigte bereits eine 28-tägige Exposition von Regenbogenforellen mit 5 µg Diclofenac pro Liter schwerwiegenden pathologischen Veränderungen im Bereich von Niere und Kiemen. Ein erhöhtes Auftreten von Missbildungen bei Fischembryonen, welche Carbamazepin bzw. Diclofenac versetztem Wasser ausgesetzt waren, ist als weiterer Effekt von Restpharmaka in aquatischen Systemen anzusehen. Chemischen Rückstandsuntersuchungen auf solche Arzneimittelrückstände, für welche aufgrund ihrer chemischen Struktur von einem sehr geringen Adsorptionspotenzial auszugehen ist, in Fischgeweben zeigten zudem, dass die Anreicherung von erheblichen Mengen dieser Stoffe in Fischorganen erfolgt. [65]

Aus Perspektive des Umweltschutzes ist die Relevanz einer chronischen Belastung von Ökosystemen mit Pharmakarückständen in jedem Fall als hoch einzustufen [4]. Noch weitgehend unklar ist jedoch, wie sich diese Wirkungen in natürlichen Gewässern ausprägen, wobei dort die genannten Pharmaka bislang noch nicht in solch konzentrierter Form und in diesen Mengen vorkommen. Auch die Wirkung der Metaboliten von Arzneimitteln auf Organismen der Umwelt ist nicht ausreichend geklärt.

5 Auswahl und Beschreibung der Leitsubstanzen

Sowohl bei den Versuchen im Labormaßstab als auch bei den Versuchen im Technikumsmaßstab wurde, in Absprache mit dem Umweltbundesamt Wien, eine Auswahl an, für das vorliegende Projekt besonders relevanten, Arzneimitteln getroffen. Zum einen handelt es sich dabei um Stoffe, die sich durch negative Beeinflussungsmöglichkeiten ihrer aquatischen Umwelt auszeichnen und zum anderen als biologisch schwer abbaubar gelten. Die Auswahl der Stoffe gründet sich auch auf bei zuvor durchgeführten Studien des Umweltbundesamtes zu diesem Themenbereich, in Kläranlagen und sonstigen Gewässern, untersuchte Arzneimittel. Diese ausgewählten Leitsubstanzen werden im Folgenden genauer beschrieben und unter Tabelle 7 mit den entsprechenden Bestimmungs- und Nachweisgrenzen des Umweltbundesamtes zusammengefasst.

Um die chemische Struktur der einzelnen Pharmaka und Chemikalien zu verdeutlichen, werden im Anhang A die jeweiligen Strukturformeln der einzelnen Arzneimittel aufgelistet.

Tabelle 7: Leitsubstanzen für die Analysen von Labor- und Technikumsversuchen

Leitsubstanz	Pharmakagruppe bzw. Stoffkategorie	Bestimmungsgrenze	Nachweisgrenze
		[ng/L]	[ng/L]
Carbamazepin	Antiepileptikum	20,0	10,0
Diazepam	Psychopharmakon	20,0	10,0
Erythromycin	Antibiotika	20,0	10,0
Josamycin		20,0	10,0
Roxithromycin		20,0	10,0
Sulfamethoxazol		20,0	10,0
Trimethoprim		20,0	10,0
Koffein		Psychostimulans	20,0
EDTA	Komplexbildner	0,2	0,1
NTA		1,0	0,5
DTPA		0,2	0,1
1,3-PDTA		0,2	0,1
4-Nonylphenol techn.	Industriechemikalien	57,0	29,0
Octylphenol		69,0	34,0
Bisphenol A		57,0	29,0
Estriol	Endokrine Substanzen	20,0	10,0
Estradiol		20,0	10,0
Ethinylestradiol		20,0	10,0
Estron		10,0	5,0
NP1EO	Nichtionische Tenside	80,0	40,0
NP2EO		40,0	20,0

5.1 Carbamazepin

Carbamazepin wird, neben Valproinsäure, Primidon und Vigabatrin, zur Pharmakagruppe der Antiepileptika gezählt, welche vorwiegend zur Behandlung von Epilepsieerkrankungen, paroxysmalen Schmerzzuständen und von Trigeminusneuralgie (Gesichtsschmerz) eingesetzt werden [66]. Mit einer Gesamtverbrauchsmenge von 6334 kg im Jahr 1997 stellt

es das am häufigsten verwendete Antiepileptikum in Österreich dar [67], [4]. Geschätzte 1 bis 3 %, des dem menschlichen Körper zugeführten Carbamazepins, werden unverändert über den Harn ausgeschieden [58].

5.1.1 Eigenschaften von Carbamazepin

Carbamazepin ist ein schwach gelb-weißliches bis fast weißes, kristallines und polymorphes Pulver mit der CAS-Registrierungsnummer 298-46-4 und der Wirkstoffklasse der Harnstoffderivate zuzuordnen [68]. Es weist eine sehr geringe Abbaubarkeit in natürlichen Oberflächengewässern auf und kann aufgrund seiner langen Verweilzeiten in Gewässern zur Kontamination von Grund- und Trinkwasser beitragen, was es mittlerweile zu einer ubiquitären Kontamination in der aquatischen Umwelt macht [64]. Diese schlechte Abbaubarkeit ist mit der Anforderung zu begründen, dass der Wirkstoff ohne chemische Veränderungen bis zu seinem Wirkort eine gewisse Stabilität aufweisen muss. Die chemische Struktur von Carbamazepin wird, im Anhang A, in Abbildung 44 dargestellt.

Carbamazepin hat eine Bioverfügbarkeit von 75 bis 85 % [66]. Dieser Wert gibt den Anteil des Arzneimittels an, der unverändert im systemischen Kreislauf zur Verfügung steht und ist ein Maß dafür, wie schnell und in welchem Umfang ein Stoff resorbiert wird und an seinem eigentlichen Wirkort zur Verfügung steht. Die restlichen rund 20 bis 30 % des Arzneistoffes werden mit dem Fäzes ausgeschieden [67]. In kommunalen Kläranlagen wird Carbamazepin nur zu einem sehr geringen Anteil von 7 % eliminiert [4].

5.1.2 Metabolismus von Carbamazepin und Ozonwirkung

Bislang wurden sieben Metabolite von Carbamazepin identifiziert [67]. Primär wird es zum Carbamazepin-10,11-epoxid metabolisiert, was die eigentliche Wirksubstanz im menschlichen Körper darstellt [66]. Der Hauptabbauweg wird über die Bildung zum inaktiven Trans-10,11-Dihydrocarbamazepin (DAB10) beschrieben, wobei monohydroxylierte Verbindungen und Stickstoff-Glukuronide weitere mögliche Umwandlungsprodukte darstellen [58], [67]. Die Ausscheidung von Carbamazepin erfolgt schließlich, in den häufigsten Fällen, in Form von Metaboliten.

Wie schon in Reaktionswege von Ozon in Wasser 3.3 aufgezeigt wurde, stellen die Oxidationsreaktionen von Ozon mit pharmazeutischen Inhaltsstoffen sehr komplexe Mechanismen dar, bei denen immer zwischen den möglichen und den tatsächlich eintretenden Reaktionsmechanismen unterschieden werden muss. Am Beispiel von Carbamazepin wird diese Komplexität deutlich.

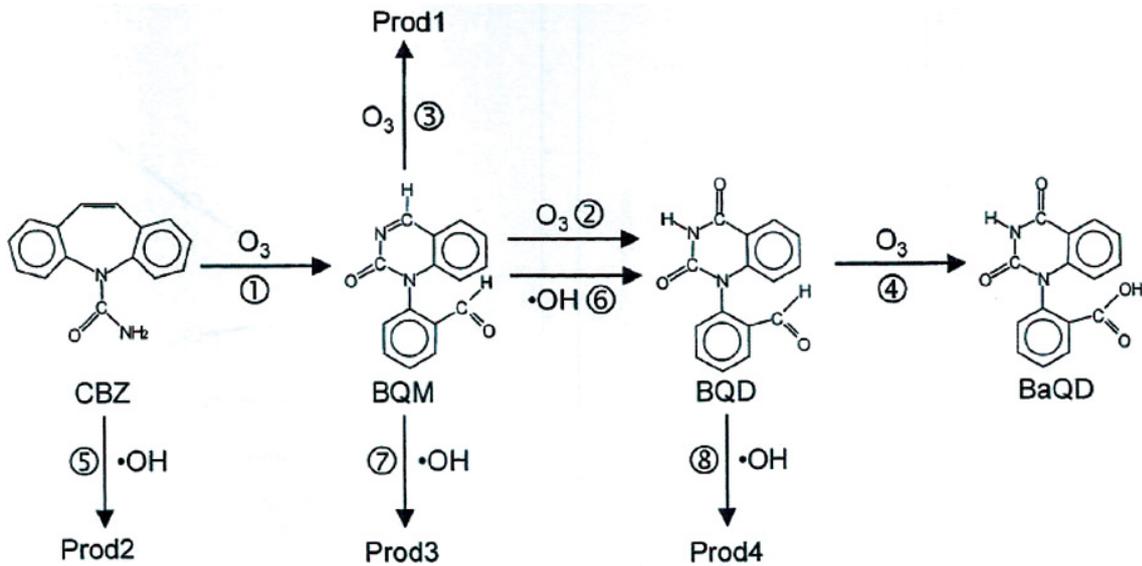


Abbildung 17: Mögliche Reaktionswege für die Ozonierung von Carbamazepin [69]

Die Ozonierung von Carbamazepin (CBZ) in Abbildung 17 zeigt, dass nicht nur ein möglicher Bildungsmechanismus eintreten kann, sondern in diesem Fall sogar acht Reaktionswege existieren. „BQM“ steht hierbei für 1-(2-Benzaldehyd)-4-Hydro-(1H,3H)-Chinazolin-2-dion, „BQD“ für 1-(2-Benzaldehyd)-(1H,3H)-Chinazolin-2,4-dion und „BaQD“ steht für 1-(2-Benzolsäure)-(1H,3H)-Chinazolin-2,4-dion.

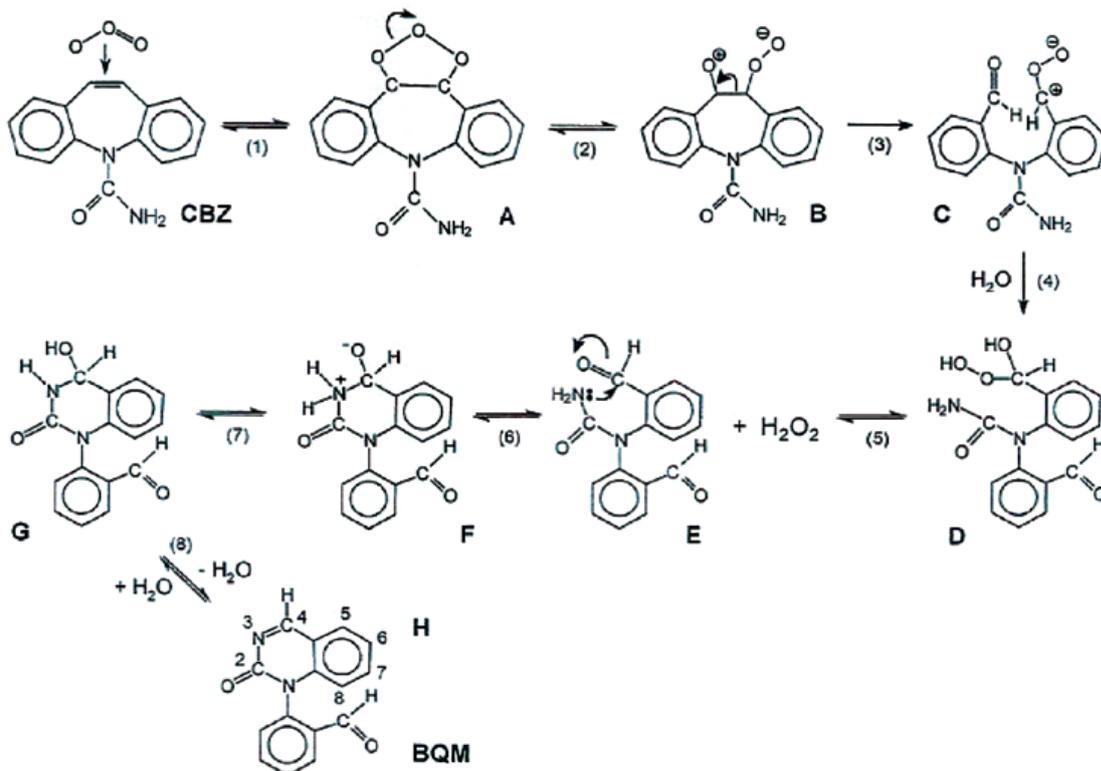


Abbildung 18: Möglicher Bildungsmechanismus von BQM aus Carbamazepin [69]

Betrachtet man die einzelnen wahrscheinlichen Reaktionsprodukte, ist zu beachten, dass auch diese Bildung nicht innerhalb eines einzigen Reaktionsschrittes passiert, sondern auch

dem ein komplexer Reaktionsmechanismus, der oft nur vermutet werden kann, zugrunde liegt, wie in Abbildung 18, mittels der Bildung von BQM, gezeigt wird.

5.2 Diazepam

Diazepam, das unter dem Handelsnamen Valium® geführt wird, gehört zu den Benzodiazepinen und wird, neben Amitriptylin und Meprobamat, zur Arzneigruppe der Psychopharmaka und Tranquillantien gezählt. Psychopharmaka sind Arzneistoffe, die symptomatisch auf die Psyche des Menschen einwirken und vorwiegend zur Behandlung psychischer Störungen und neurologischer chronischer Erkrankungen dienen. Zusätzliche Einsatzgebiete stellen die symptomatische Behandlung von akuten und chronischen Spannungs-, Erregungs- und Angstzuständen und Schlafstörungen dar [70]. Seine Einnahme verstärkt die Wirkung anderer Muskelrelaxantien sowie von Lachgas und Analgetika [70]. Im Jahr 1997 betrug der Gesamtverbrauch, des unter der CAS-Registrierungsnummer 439-14-5 geführten Arzneimittels, innerhalb Österreichs 125 kg [4].

5.2.1 Eigenschaften von Diazepam

Diazepam ist ein schwach gelbliches Pulver. Die chemische Struktur von Diazepam ist durch eine Lactamstruktur gekennzeichnet und wird im Anhang A in Abbildung 45 dargestellt. Genauso wie Carbamazepin durchläuft Diazepam die Behandlung in kommunalen Kläranlagen, ohne dabei adsorbiert oder ab- bzw. umgebaut zu werden [64]. Es ist dementsprechend schwer wasserlöslich und schwer biologisch abbaubar [71]. Durch seine hohe Persistenz im Wasser/Sediment-System liegt eine geringe Abbaubarkeit in natürlichen Oberflächengewässern vor, jedoch liegen die Gehalte von Diazepam in deutschen Oberflächengewässern unterhalb der Nachweisgrenze [4].

5.2.2 Metabolismus von Diazepam

Die Hauptmetabolite von Diazepam sind Demethyldiazepam, Nordiazepam, Temazepam, Oxazepam und das Konjugat Oxazepam-Glucuronid [4]. Dieser Metabolismus wird in Abbildung 19 dargestellt. Im menschlichen Körper erfolgt der Abbau von Diazepam über das Cytochrom P450-Enzymsystem.

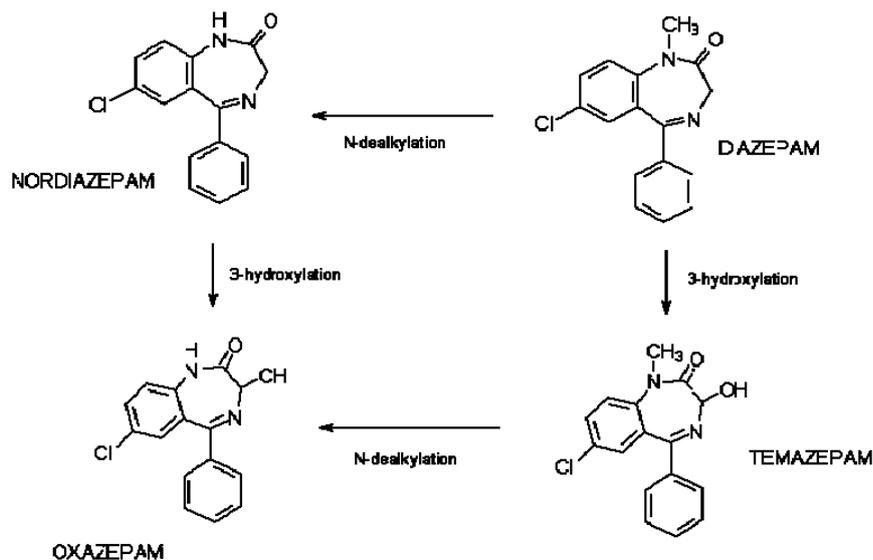


Abbildung 19: Metabolismus von Diazepam [72]

5.3 Erythromycin

Erythromycin gehört neben Josamycin, Roxithromycin, Sulfamethoxazol und Trimethoprim zur Pharmakagruppe der Antibiotika, im Speziellen zu den Makrolidantibiotika. Dies sind Substanzen, welche zur Bekämpfung von Infektionskrankheiten mit Kleinstlebewesen, wie beispielsweise Bakterien oder auch Schimmelpilze, eingesetzt werden. Antibiotika haben eine hemmende und abtötende Wirkung auf diese Mikroorganismen. Die antibiotische Wirkungsweise beruht auf einer Hemmung der Proteinsynthese [73].

5.3.1 Eigenschaften von Erythromycin

Erythromycin ist ein weißer bis gelblich-weißer, kristalliner Feststoff. Es wird unter der CAS-Registrierungsnummer 114-07-8 geführt und wies im Jahr 1997 in Österreich einen Gesamtverbrauch von 1131 kg auf [4]. Zudem wird dieses Arzneimittel vermehrt in der Veterinärmedizin eingesetzt. Durch Einsatz von Erythromycin kann die Wirkung von Carbamazepin verstärkt werden [73]. Bei Untersuchungen, des Umweltbundesamtes, von österreichischen Kläranlagenzuläufen und -abläufen stellte sich Erythromycin als ubiquitäre Kontamination in diesen Bereichen heraus [58].

Die Struktur von Erythromycin kann als ein 14-gliedriger Lactonring ohne Doppelbindungen interpretiert werden, an den zwei Desoxyzucker gebunden sind. Die Struktur von Erythromycin kann aus Abbildung 46, im Anhang A, entnommen werden.

5.3.2 Metabolismus von Erythromycin

Erythromycin besitzt eine Halbwertszeit von 1,5 bis 2,5 Stunden und wird vorwiegend biliär eliminiert [73]. Seine Bioverfügbarkeit ist stark von der Nahrungsaufnahme abhängig und liegt bei 50 % [73]. Der Hauptmetabolit von Erythromycin ist N-Desmethyl-Erythromycin. Der dazugehörige Metabolismus wird in Abbildung 20 gezeigt.

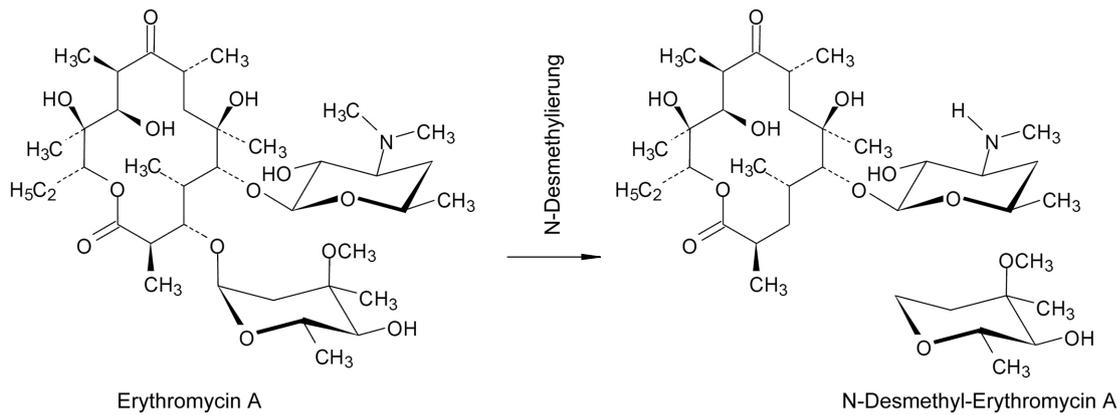


Abbildung 20: Metabolismus von Erythromycin [71]

5.4 Josamycin und Roxithromycin

Josamycin kommt vorwiegend bei Infektionen der Atemwege, des HNO-Traktes, des Urogenitalbereiches und bei posttraumatischen und postoperativen Infektionen zum Einsatz [74]. Ebenso wird es zur Behandlung von Infektionen von der Haut und schwerer Akne eingesetzt.

Die Anwendungsgebiete von Roxithromycin liegen ebenfalls bei Infektionen der Atemwege, des HNO-Traktes und bakteriellen Entzündungen der Haut und des Genitalbereiches.

5.4.1 Eigenschaften von Josamycin und Roxithromycin

Josamycin und Roxithromycin zählen, wie Erythromycin, zu den Makroliden und sind, wie alle Vertreter dieser Pharmakagruppe, durch das Vorhandensein eines mehrgliedrigen, makrozyklischen Lactonringes gekennzeichnet. Im Falle von Josamycin ist dieser 16-gliedrig, und durch eine lange Seitenkette, die durch eine Veresterung einer aliphatischen Carbonsäure mit Aminozucker und Zucker gebildet wird, gekennzeichnet. In Abbildung 47, im Anhang A, wird diese Struktur dargestellt.

Die Struktur von Roxithromycin hingegen ist durch einen 14-gliedrigen Lactonring gekennzeichnet und wird im Anhang A in Abbildung 48 dargestellt.

Ein besonderes Problem bei Makrolid-Antibiotika ist die Tatsache, dass eine Vielzahl von Mikroorganismen bei steigendem Einsatz sehr schnell eine Resistenz gegen diese Pharmaka ausbilden. Die steigende Resistenz gegenüber Makroliden ist ein ernst zu nehmendes Problem, kann aber durch seine spezielle Struktur bei Josamycin nicht in einem solchen Ausmaß beobachtet werden, wie dies bei anderen Antibiotika dieser Stoffgruppe der Fall ist [74].

5.4.2 Metabolismus von Josamycin und Roxithromycin

Wie alle Makrolid-Antibiotika werden auch Josamycin und Roxithromycin im menschlichen Körper durch das Cytochrom-P-450-System der Leber metabolisiert und biliär eliminiert.

Rund 20 % der eingenommenen Menge an Josamycin werden unverändert über den Urin ausgeschieden [74]. Von Josamycin sind derzeit vier Metaboliten bekannt und seine Eliminationshalbwertszeit liegt bei 0,9 bis 2 Stunden [74].

Die Bioverfügbarkeit von Roxithromycin liegt bei etwa 50 % und seine Halbwertszeit liegt bei etwa 10 bis 12 Stunden [73], [75]. Die biliäre Elimination erfolgt zu 35 % [76]. Derzeit sind 3 Metaboliten von Roxithromycin bekannt, die zum größten Teil mit dem Urin und dem Fäzes ausgeschieden werden. Von der ursprünglichen Einnahmedosis werden 54 % über den Fäzes, davon rund 30 % in Form von Metaboliten, und rund 10 % vollkommen unverändert über den Urin ausgeschieden [76]. Roxithromycin weist in kommunalen Kläranlagen nur eine mäßig gute, biologische Abbaubarkeit auf [64].

5.5 Sulfamethoxazol und Trimethoprim

Sulfamethoxazol ist ein Antibiotikum aus der Gruppe der Sulfonamide, Amide der Sulfanilsäure. Sulfonamide werden bei einer Behandlung zumeist in Kombination mit Trimethoprim angewendet, wobei, besonders bei Harn- und Atemwegsinfektionen, die gemeinsame Verabreichung von Sulfamethoxazol und Trimethoprim die Regel darstellt [4]. Durch deren verwandtes Wirkungsspektrum und deren gemeinsame Anwendung ist deren Gesamtverbrauch innerhalb Österreichs sehr ähnlich. So betrug dieser 1997 für Sulfamethoxazol rund 963 kg und für Trimethoprim rund 905 kg [4]. Infolge der Vermehrung von resistenten Erregerstämmen nimmt die Anwendung dieser beiden Pharmaka in der Humanmedizin aber immer mehr ab [4].

5.5.1 Eigenschaften von Sulfamethoxazol und Trimethoprim

Sulfamethoxazol reagiert sehr rasch, mit sehr kurzen Halbwertszeiten, mit Ozon. Die chemischen Strukturen der beiden Pharmaka werden im Anhang A in Abbildung 49 und Abbildung 50 dargestellt. Die Bioverfügbarkeiten von Sulfamethoxazol und Trimethoprim liegen jeweils über 90 % [77]. Trimethoprim wird zu einem relativ hohen Anteil von 60 % unverändert über den Urin ausgeschieden [77]. Für Sulfamethoxazol liegt dieser Wert bei 15 % [77]. Sowohl in deutschen Kläranlagenzuläufen und -abläufen als auch in Oberflächengewässern und Grundwasser können Roxithromycin, Sulfamethoxazol und Trimethoprim besonders häufig detektiert werden. Trimethoprim gilt, wie ein Großteil der Antibiotika, als biologisch schwer abbaubar. Auch Sulfamethoxazol weist dabei in kommunalen Kläranlagen nur eine mäßig gute, biologische Abbaubarkeit auf [64].

5.6 Koffein

Koffein wird zur Stoffgruppe der Psychostimulantien gezählt und wirkt primär auf die Großhirnrinde. Diese wirken laut Definition der Weltgesundheitsorganisation (WHO) psychisch anregend auf den menschlichen Organismus, indem sie die Aktivität der Nerven erhöhen.

5.6.1 Eigenschaften von Koffein

Koffein ist ein weißes, geruchloses Pulver, mit bitterem Geschmack, wirkt in den üblich applizierten Dosen von 50 bis 200 mg anregend auf Großhirnrinde, Atem- und Kreislaufzentrum und kann die Leistung des Herzmuskels fördern [58], [71]. Die chemische Struktur von Koffein wird im Anhang A in Abbildung 51 dargestellt.

Koffein bildet den Bestandteil von Schmerzmitteln, zahlreichen Genussmitteln und Getränken. So ist es zu 0,7 bis 2,5 % in Kaffee, zu 1 bis 4,5 % in Schwarztee und nur zu 0,2 % in Kakaokernen enthalten [78]. Der in Form von Arzneimitteln aufgenommene Anteil an Koffein kann aber im Verhältnis zu der Aufnahme mit Genussmitteln als vernachlässigbar deklariert werden.

5.6.2 Metabolismus von Koffein

Koffein wird im menschlichen Körper hochgradig, vorwiegend in der Leber, metabolisiert. Seine Bioverfügbarkeit liegt bei fast 100 %. Nur 5 % des Stoffes werden unverändert ausgeschieden [77]. Die restlichen 95 % bilden Metaboliten, wobei der Hauptmetabolit dabei das 1,7-Dimethylxanthin darstellt [77]. Etwa 3 % der Ursprungsdosis an Koffein werden unverändert über den Urin ausgeschieden [68].

Weltweit gerechnet liegt der durchschnittliche Tageskonsum an Koffein bei rund 70 mg, wobei im Heißgetränk Kaffee Konzentrationen von rund 350 mg/L erreicht werden [68]. Koffein gilt als ubiquitärer Kontaminant von Oberflächengewässern, wird aber in kommunalen Kläranlagen weitgehend abgebaut und eliminiert, wobei aber auch immer Restkonzentrationen in den Abläufen detektiert werden [71]. Es kann dementsprechend zur Beurteilung der Reinigungsleistung einer Kläranlage herangezogen werden [68]. Im Grundwasser ist es jedoch nicht ubiquitär verbreitet. Die hohen Gehalte in österreichischen Kläranlagen können durch den Konsum von koffeinhaltigen Lebensmitteln und vor allem durch die Entsorgung von koffeinhaltigen Getränken über die Kanalisation begründet werden. Dazu zählt beispielsweise auch das Ausspülen und Entleeren von Kaffeekannen, was in der Gastronomie und besonders in Kranken- und Pflegeeinrichtungen der Fall ist.

Eine ökotoxikologische Relevanz von Koffein konnte bis dato nicht sicher nachgewiesen werden, wird aber vermutet [79].

5.7 Komplexbildner (EDTA, NTA, DTPA und 1,3-PDTA)

Die im Rahmen der Versuche betrachteten Komplexbildner gehören zur Gruppe der Aminopolycarbonsäuren. Diese weisen ein besonders starkes Komplexierungsvermögen für Metallionen auf. Sie kommen besonders im Haushalt, als Putz-, Pflege-, Körperpflegemittel, in der Foto- und Textilbranche, im Gewerbe und in der Industrie zum Einsatz, um Metallkationen durch Komplexierung in Lösung zu halten [80]. Besonders EDTA und NTA spielen eine wichtige Rolle bei der Wasserenthärtung und werden als funktionelle Inhaltsstoffe bei Waschmitteln eingesetzt. Sie komplexieren dabei Magnesium- und

Kalziumionen, tragen so zur Wasserenthärtung bei, und unterstützen so die Waschwirkung. In der chemischen Analytik wird EDTA für komplexometrische Titrations verwendet.

Durch ihren vielfältigen Einsatzbereich und ihrer allgemein hohen Polarität werden sie sehr leicht in aquatische Ökosysteme eingetragen und stellen ubiquitäre Kontaminationen von Abwasser, Grund- und auch Trinkwasser dar [80]. EDTA und NTA werden vorwiegend über Kläranlagen in Oberflächengewässer eingetragen, wobei industrielle Kläranlagen deutlich höhere Gehalte an diesen Komplexbildnern aufweisen als kommunale Kläranlagen [81]. EDTA und DTPA gelten als biologisch schwer abbaubar und liegen im Wasser meist als Metallkomplexe vor. Die chemischen Strukturen von EDTA und NTA werden im Anhang A, in Abbildung 52 und Abbildung 53 dargestellt.

Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) und 1,3-Propylendiamintetraessigsäure (1,3-PDTA) werden alternativ bei vielen verschiedenen Anwendungen als Substitutionsprodukte eingesetzt [80]. Aus diesem Grund wurden auch diese als Leitsubstanzen zur Untersuchung herangezogen. DTPA wird bevorzugt in der Papier- und Zellstoffindustrie als Bleichzusatz eingesetzt [81].

5.7.1 Einfluss der Ozonierung auf EDTA

Wie schon in Kapitel 3.3 erwähnt wurde, ist bei der Ozonierung von Molekülen mit mehreren funktionellen Gruppen mit einer großen Zahl von Oxidationsprodukten zu rechnen. In

Abbildung 21 wird dieses große, mögliche Oxidationsspektrum am Beispiel der EDTA-Oxidation veranschaulicht.

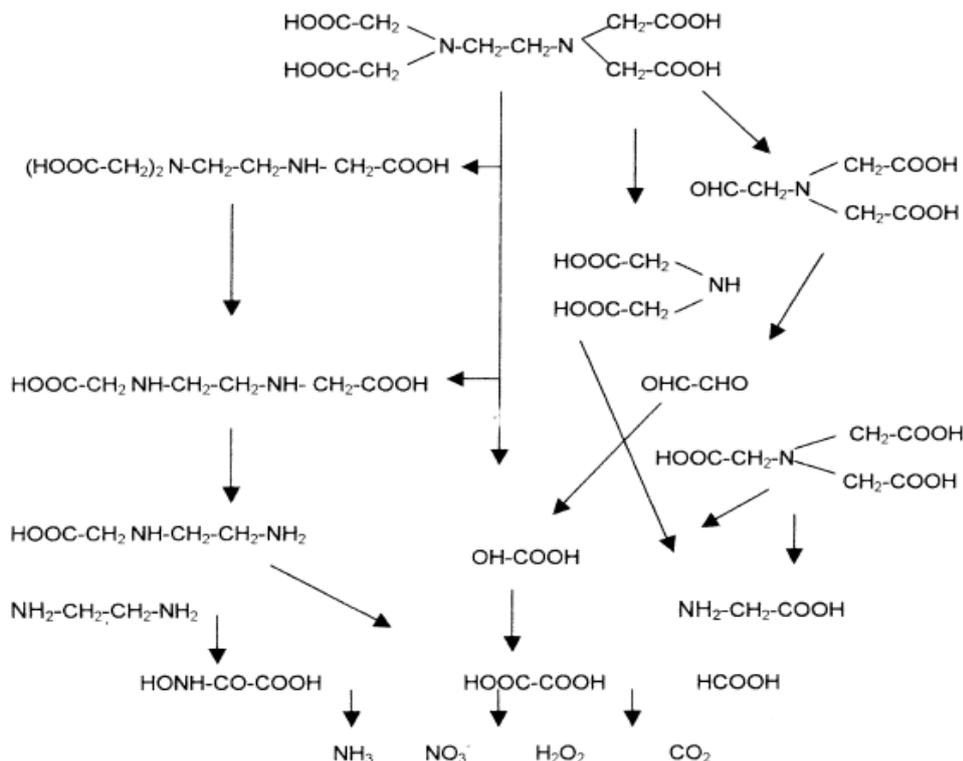


Abbildung 21: Ozonierung von EDTA [26]

Aufgrund ihrer schlechten Abbaubarkeit und dem ubiquitären Vorhandensein von EDTA, und DTPA, werden diese Stoffe als wasserwerks- und trinkwasserrelevant bewertet. Die akute Ökotoxizität von Aminopolycarbonsäuren gilt jedoch als relativ gering und davon abhängig, ob diese als Metallkomplexe vorliegen. Problematisch wirkt jedoch die Tatsache, dass EDTA und NTA die Algenproduktion in Gewässern stimulieren können. [81]

5.8 Industriechemikalien (Bisphenol A und Octylphenol) und Nonylphenolverbindungen (4-Nonylphenol, NP1EO und NP2EO)

In der Endphase der Technikumsversuche wurde die Auswahl der Leitsubstanzen, im Zuge von sogenannten erweiterten Feldversuchen, aufgestockt und die Wasserproben wurden zusätzlich auf die genannten Industriechemikalien, Nonylphenolverbindungen und Hormone untersucht. Auf deren wesentliche Eigenschaften soll nur kurz eingegangen werden.

Bisphenol A gehört zu den weltweit meist produzierten Chemikalien und wird vor allem bei Zahnfüllungen, bei der Thermopapierproduktion, bei der Herstellung von Epoxidharzen und Flammschutzmittel, Autoarmaturen und Haushaltsgegenständen und bei sonstigen Produkten der Kunststoffindustrie eingesetzt. Seine chemische Struktur wird im Anhang A, in Abbildung 54 dargestellt. In der Umwelt hat es eine endokrine Wirkung, ähnlich jener von Östrogen und wird auch in österreichischen Fließgewässern sehr häufig detektiert. Aufgrund seiner geringen Abbaubarkeit kommt es zu einer vermehrten Anreicherung von Bisphenol A im Klärschlamm [67].

Nonylphenolverbindungen werden ebenso zur Stoffgruppe der endokrin wirksamen Industriechemikalien gezählt [82]. NP1EO und NP2EO werden vorwiegend als nichtionische Tenside für Waschlösungen genutzt und sind biologisch schwer abbaubar. Sowohl Nonylphenol als auch Octylphenol, deren chemische Strukturen im Anhang A, in Abbildung 55 und in Abbildung 56, dargestellt werden, gehören zu den Alkylphenolen und dienen der Herstellung von Phenolharzen und antioxidativ wirkenden Additiven [82]. 4-Nonylphenol gilt als stark wassergefährdend und wird, wie Nonylphenolverbindungen generell, da kein biologischer Abbau erfolgt, im Klärschlamm angereichert [82]. Mit Abänderung der Richtlinie 76/769/EWG über die „Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen“, mittels der der Richtlinie der Europäischen Union 2003/53/EG vom 18. Juni 2003, erfolgte eine Einschränkung des Inverkehrbringens und der Verwendung von Nonylphenol und Nonylphenoethoxylat, von nicht mehr als 0,1 Massen-%, um einer Gefährdung von Gewässern und der Umwelt entgegenzuwirken. Innerhalb Österreichs werden Nonylphenole generell nicht produziert.

5.9 Hormone (Estron, Estradiol, Estriol, und Ethinylestradiol)

Estron, Estradiol, Estriol und Ethinylestradiol werden zur Stoffgruppe der Östrogene gezählt. Diese sind mitunter die wichtigsten weiblichen Geschlechtshormone und kommen in Verhütungsmitteln zum Einsatz. Estriol stellt dabei ein wichtigstes Stoffwechselprodukt von Estron und Estradiol dar.

Bereits die primäre Oxidation mit Ozon führt bei Estron, Estradiol und Ethinylestradiol zu einem vollständigen Verlust der östrogenen Wirkung, was einen sehr effektiven Abbau der gesamten Stoffgruppe der Östrogene mit sich zieht.

5.10 Verhalten der Leitsubstanzen bei der Ozonierung

Ein großer Unsicherheitsfaktor bei der Ozonierung von Pharmaka allgemein, und somit auch im Falle der untersuchten Leitsubstanzen, ist, dass man vor der Reaktion meist nur abschätzen kann, an welcher Stelle der komplexen chemischen Strukturen von Arzneimitteln und deren Metaboliten das Ozonmolekül angreift. Im Anhang A werden dafür unter Abbildung 57 und unter Abbildung 58 zahlreiche Beispiele angeführt.

Es bleibt festzuhalten, dass die oxidierende Wirkung von Ozon, besonders bei organischen Wasserinhaltsstoffen und Pharmaka als Wasserinhaltsstoffen zum Tragen kommt, da in deren Molekülstrukturen zahlreiche funktionelle Gruppen genügend Angriffspunkte für Ozon bilden. Es ist auch hier eine große Zahl von Oxidationsprodukten zu erwarten, wodurch sich ein breites Oxidationsspektrum bildet. Eine Vielzahl der Pharmaka wird durch die Oxidation dermaßen angegriffen, dass sie im Zuge der folgenden Umwandlung ihre ursprünglichen Eigenschaften verlieren und zu inaktiven Stoffen umgewandelt und abgebaut werden.

6 Versuchsaufbau

Im Folgenden werden die Versuchsaufbauten der einzelnen Versuche, sowohl im Labormaßstab als auch im Technikumsmaßstab, beschrieben. Die Laboranlage wurde dafür in einem abgetrennten Raum im Labor des Institutes für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, der Montanuniversität Leoben, aufgebaut, das über eine gute Durchlüftung und einen eigenen Chemikalienabzug verfügte. Die Technikumsversuchsanlage wurde innerhalb der kommunalen Kläranlage des RHV Leoben errichtet. Auch hier stand ein separater Trockenraum für die Versuchsüberwachung und die Steuerungsaggregate, der eigens dafür programmierten, automatischen Probenahmestation, sowie eine Halle für die eigentliche Behandlungsanlage und den Anlagenaufbau zur Verfügung.

6.1 Laborversuche

Die Laborversuchsanlage zur Ozonierung wurde modular und in unmittelbarer Nähe zu einer Abwasserbehandlungsanlage mittels anodischer Oxidation aufgebaut. Zum einen ermöglichte die modulare Bauweise eine einfache Austauschbarkeit von einzelnen Aggregaten und zum anderen keinen großen Aufwand bei der Durchführung von Versuchen zu möglichen Verfahrenskombinationen zwischen Ozonierung und anodischer Oxidation. Auf das Verfahren der anodischen Oxidation soll im Zuge dieser Arbeit nur überblicksweise, im Zuge der Ergebnisse dieser Kombinationsversuche, eingegangen werden.

Die Ozonerzeugung wurde in allen Versuchen mittels Corona-Entladung, durch Einsatz des in Kapitel 3.4.1 vorgestellten Ozongenerators Oxy3 O-1011, durchgeführt.

Das Hauptaugenmerk der Vorversuchsphase lag in der Untersuchung von verschiedenen Technologien für die Kontaktierung des Ozons mit den zu behandelnden Wässern. Ziel dieser Phase war zum einen die Bestimmung des Kontaktierungsverfahren für den besten Abbau der unerwünschten Leitsubstanzen, und zum anderen die Planung einer effektiven Anlagenumsetzung für den geplanten Technikumsmaßstab. Dabei kam es auch zur Kombination von verschiedenen Kontaktierungsverfahren. Nach Eindüsungsversuchen wurden mittels Durchlaufversuchen verschiedene Pumpentypen ausgetestet. So wurde zuerst eine Membranpumpe vom Typ Sera R202-35E, der Fa. Seybert & Rahier, zur Förderung des Abwassers verwendet, welche sich aber, in Verbindung mit der Venturi-Injektion, als nicht geeignet erwies (Pulsationseffekte).

Ein weiterer Parameter, der bestimmt werden mussten, war die genaue Ozonerzeugungsmenge entsprechend der Einstellungsstufen am Ozongenerator. Dies wurde mittels des Ozonmessgerätes MLU 454, der Fa. MLU Deutschland, durchgeführt wurde. Durch Variation der Parameter Pumpenleistung und Ozoneindüsungsstufe sollten die besten Einstellungen für einen effektiven Abbau der Leitsubstanzen bestimmt werden.

Nach Ermittlung der optimalen Kontaktierungsmethode, in Form eines Venturi-Injektors und eines statischen Mischers, wurde untersucht, ob eine Ozonierung des belasteten Abwassers

mittels Kreislaufführung oder mittels Durchlaufbehandlung die betrachteten Leitsubstanzen im größeren Ausmaß minimiert. Sowohl bei den Durchlauf- als auch bei den Kreislaufmessreihen wurde schließlich in Kombination mit der Venturi-Injektion als Kontaktierungsverfahren, zur Förderung des Abwassers aus dem Vorlagenbehälter, eine Schlauchpumpe vom Typ sciqQ 323, der Fa. Watson Marlow, eingesetzt.

Ebenso wurden die optimalen Einstellungen am Statischen Mischers für einen erfolgreichen Abbau beprobt. Die Transportwege zwischen den einzelnen Aggregaten wurden mittels spezieller, flexibler, platinbehandelter Silikonschläuche geschlossen. Diese waren einerseits auch zum Einsatz innerhalb der Schlauchpumpe geeignet und erwiesen sich andererseits als sehr temperatur- und chemikalienbeständig, da sie vor allem im pharmazeutischen Bereich genutzt werden. Etwaige Unterschiede im Schlauchdurchmesser wurden mittels Schlauchzwischenstücken aus PVC überbrückt.

Um eine bessere Übersicht zu bewahren, wird eine genaue Beschreibung der verschiedenen Anlagenbauten in Form von Anlagenschemen erst in Kapitel 7.1.3, zu den entsprechenden Versuchsbeschreibungen, geliefert.

6.2 Technikumsversuche

Die Technikumsversuchsanlage innerhalb der kommunalen Kläranlage des RHV Leoben unterteilte sich zum einen in eine Steuerungs- und Überwachungseinheit mit Netzgeräten in einem Trockenraum (siehe Abbildung 23), sowie die eigentliche Behandlungsanlage mit zugehörigen Pumpen im nebengelegenen Nassraum (siehe Abbildung 22). Die Behandlungsanlage zur Ozonierung wurde unmittelbar neben einer Behandlungsanlage zur anodischen Oxidation installiert, wodurch auch im Technikumsmaßstab eine problemlose Kombination der beiden Behandlungsverfahren möglich war.

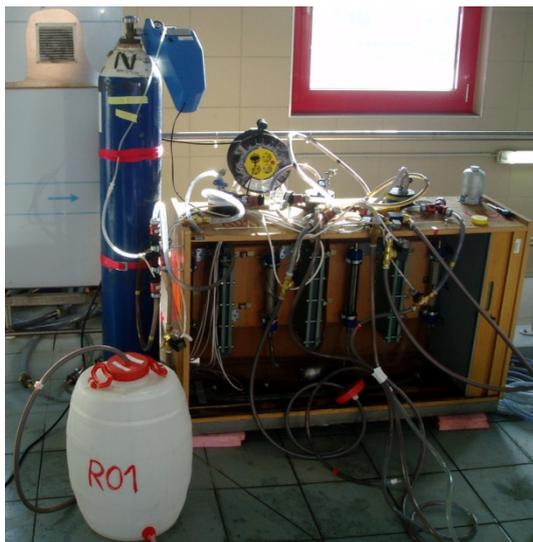


Abbildung 22: Ozonierungsanlage mit 50 L-Sauerstoffflasche und anodische Oxidation



Abbildung 23: Steuerungs- und Überwachungseinheit im Trockenraum [83]

Die Förderung des Kläranlagenablaufwassers, aus einem eigenen Vorlagenbehälter (siehe Abbildung 24) zur Überwachung der Abwasserqualität, erfolgte über zwei baugleiche Doppelkopfschlauchpumpen der Fa. Ponndorf (siehe Abbildung 25). Diese verfügten über eine Drehzahlregulierung, wobei der Durchfluss bis zu 250 L/h eingestellt werden konnte, und ermöglichten bei Parallelschaltung von Aggregaten eine Probenahme aus drei verschiedenen Reaktorbehältern sowie einer Blindprobe.



Abbildung 24: Vorlagebehälter Kläranlagenablauf mit RHV-internem Messsystem

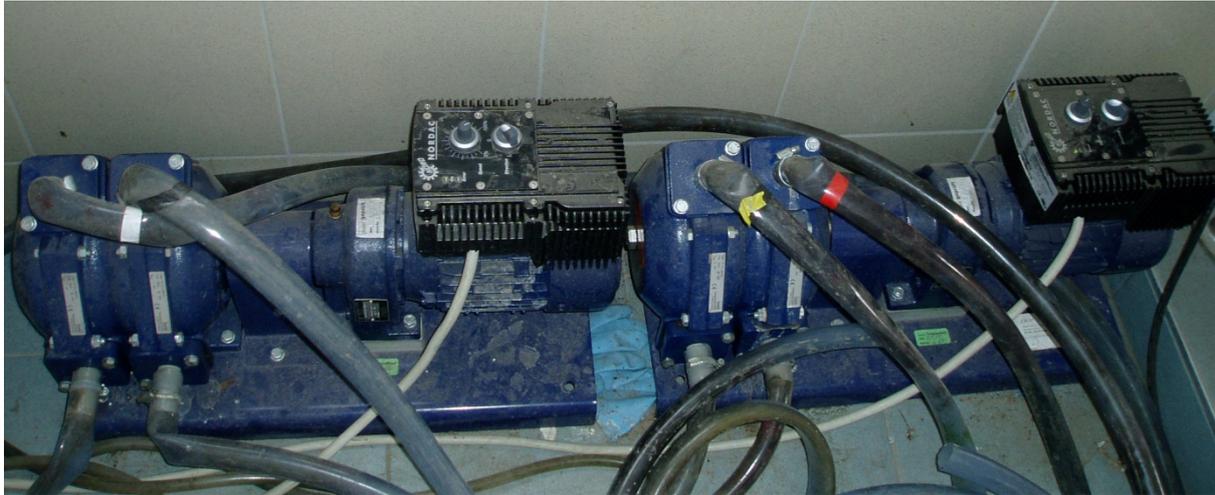


Abbildung 25: Doppelkopfschlauchpumpen der Fa. Ponndorf

Eine genaue Beschreibung der Überwachungs- und Steuereinheit, inklusive Beschreibung der automatischen Probenahmestation und der eigens programmierten Bedienungs-Software „Easy Power“ konnte für die Versuche im Technikumsmaßstab herangezogen werden [83]. Eine Beschreibung der Probenahme erfolgt im Zuge der jeweiligen Versuchsbeschreibung.

Die Ozonerzeugung wurde in allen Technikumsversuchen mittels Corona-Entladung, durch Einsatz des in Kapitel 3.4.1 vorgestellten Ozongenerators Oxy3 O-1011, durchgeführt.

Für die Ozoneinbringung diente der in Kapitel 3.5.2 $\frac{3}{4}$ Zoll Venturi-Injektor aus PVDF, Modell A25152, der Fa. Enaly M&E Ltd. Zusätzlich wurde der in Kapitel 3.6.2 beschriebene statische Mischer, der Fa. KBG Kunststoff Bearbeitungs GesmbH, in den Technikumsversuchen verwendet.

Als Reaktorbehälter dienten vier ozonbeständige, verschließbare Kunststofftonnen mit einem maximalen Füllvolumen von 50 L und einem separaten Ablaufhahn zur Probenahme.

Die modulare Bauweise ermöglichte eine einfache Änderung der Anordnung und Reihenfolge der eingebauten Aggregate. Diese wurden mittels transparenten, $\frac{3}{4}$ Zoll Schläuchen und zugehörigen Schlauchverbindingssystemen der Fa. Gardena miteinander verbunden, was einen raschen Umbau der Behandlungsreihenfolge ermöglichte.

Wie auch bei den Laborversuchen wird eine genaue Beschreibung der verschiedenen Anlagenaufbauten in Form von Anlagenschemen erst in Kapitel 7.2.3, zu den entsprechenden Versuchsbeschreibungen, geliefert.

7 Versuchsdurchführung

Nachfolgend sollen die durchgeführten Versuchsreihen näher erläutert werden. Im Rahmen der Laborversuche wird des Öfteren von einer Vorversuchsphase gesprochen. In dieser Phase, die primär nicht den Abbau der Leitsubstanzen in den Vordergrund rückte, galt es mittels mehrerer Versuche die optimale Eindüsungsmöglichkeit für das Ozon ins Abwasser zu bestimmen und damit die Kontaktierung zwischen Gas- und Wasserphase zu optimieren.

7.1 Laborversuche

Vor einer Beschreibung der Versuchsreihen, welche im Labormaßstab durchgeführt wurden, ist es notwendig genauer auf die zuvor durchgeführte Probenahme und Probenerstellung einzugehen, sowie sich mit den für die Laborversuche wesentlichen Analyseverfahren zu beschäftigen.

7.1.1 Probenahme und Erstellung der Probenvorlagen

Für die Laborversuchsreihen diente neben Abwasserproben aus einem örtlichen Krankenhaus und aus dem Ablauf einer kommunalen Kläranlage auch (um den Anforderungen der durchgeführten, internen EDTA-Bestimmungen mittels komplexometrischer Titration zu entsprechen) mit einer Konzentration von 20 bis 90 mg/L EDTA versetztes, deionisiertes Wasser, sowie eigens erzeugtes, synthetisches Abwasser als Vorlage.

7.1.1.1 Krankenhausabwasser

Die Abwasserproben aus dem örtlichen Krankenhaus wurden unmittelbar an einem nahegelegenen Kanal, am Gelände des Krankenhauses, gezogen. Das Krankenhaus verfügt über eine Mischkanalisation, was dazu führt, dass mit dem Krankenhausabwasser auch Abwässer aus dem lokalen Sanitär- und Küchenbereich in diesen Proben enthalten sind. Abbildung 26 veranschaulicht die Probenahme des Krankenhausabwassers über den Kanal.



Abbildung 26: Probenahme in der Kanalisation des Krankenhausareals

Vor einer Behandlung im Labor wurde das Krankenhausabwasser einer Filtration über einen Weißbandfilter unterzogen, um den relativ hohen Schwebstoffanteil im Abwasser zu entfernen und somit späteren Beeinträchtigungen der Analysen vorzubeugen.

7.1.1.2 Kläranlagenabwasser

Das Kläranlagenabwasser wurde direkt aus dem Ablaufbecken der kommunalen Kläranlage des RHV Leoben entnommen und im Kühlraum des institutseigenen Labors bis zum Zeitpunkt des jeweiligen Laborversuches zwischengelagert.

7.1.1.3 Mit EDTA versetztes, deionisiertes Wasser

Für einige Versuchsreihen, bei welchen der EDTA-Abbau mittels komplexometrischer Titration ermittelt wurde, dienten deionisiertes Wasser, das mit einer zuvor festgelegten Menge an EDTA, im Konzentrationsbereich von 50 bis 100 mg/L, versetzt worden war, als Probenvorlagen. Diese Vorlage hatte zudem den Vorteil, dass eine fotometrische Bestimmung des gelösten Ozons im Abwasser nicht durch die Trübe beziehungsweise dem enthaltenen Schwebstoffanteil verfälscht wurde.

7.1.1.4 Synthetisches Abwasser

Da für die Vielzahl von Versuchsreihen eine große Abwassermenge mit derselben Zusammensetzung als Vorlage dienen musste, und um die Vergleichbarkeit der Versuche untereinander zu wahren, wurde ein synthetisches Abwasser hergestellt. Die dafür verwendete Zusammensetzung an Inhaltsstoffen entspricht dem empfohlenen Mischungsverhältnis laut Detergenzien-Verordnung der Europäischen Union (EG Nr. 648/2004) für die Herstellung von synthetischem Abwasser [84]. Diese konkrete Vorgabe der Abwasserzusammensetzung wird in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Synthetisches Abwasser gemäß EG-Verordnung Nr. 648/2004 [84]

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

Die Einzelsubstanzen wurden, entsprechend der benötigten Abwassermenge, eingewogen und im Anschluss mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Für die interne EDTA-Bestimmung mittels komplexometrischer Titration wurde der jeweiligen Ausgangsmenge noch eine abgewogene Menge EDTA, im Konzentrationsbereich von 20 bis 90 mg/L, zugesetzt. Die genauen Einwaagen wurden jeweils in den Versuchsprotokollen festgehalten.

7.1.2 Analysen der Laborversuche

Während der Vorversuchsphase, sowie der Versuchsphase im Labormaßstab wurde die Bestimmung der wesentlichen Analyseparameter auf verschiedene Einrichtungen aufgeteilt. So wurde die komplexometrische Bestimmung des EDTA-Abbaues sowie die Bestimmung des Ozongehaltes im Abwasser und in der Luft, sowie die fotometrische Bestimmung von Färbung und Trübung direkt, eigenständig am Versuchsanlagenstandort durchgeführt. Die genauen Untersuchungen auf Arzneimittelwirkstoffe und Komplexbildner wurden vom Umweltbundesamt in Wien durchgeführt. Die Ermittlung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB), des Dissolved Organic Carbon (DOC) und der adsorbierbaren, organisch gebundenen Halogene (AOX) führte das institutseigene Labor durch.

Im Folgenden soll der wesentliche Ablauf dieser zum Einsatz gekommenen Analysetechniken genauer erklärt werden.

7.1.2.1 Ermittlung verschiedener Summenparameter

Die Bestimmung der Parameter Temperatur, pH-Wert, Leitfähigkeit und Redoxpotenzial wurde im Laborbereich mittels einem Data-Logging-System und Messsensoren der Fa. Eutech durchgeführt (vgl. Abbildung 27). Eine Aufzeichnung der Daten am Notebook war aber bei den durchgeführten Abbauprobversuchen nicht notwendig.



Abbildung 27: Messsensoren zur Bestimmung diverser Summenparameter

Sowohl bei der jeweiligen Probenvorlage als auch nach den entsprechenden Versuchsdurchläufen wurde ein Probevolumen von etwa 250 mL entnommen, woraufhin im institutseigenen Labor die Parameter CSB, DOC und AOX vom Laborpersonal bestimmt wurden. CSB und DOC stellen die bedeutendsten Leitparameter für die organische Belastung eines Wassers dar. Dabei versteht man unter dem CSB die Menge an Sauerstoff, die in Form von Oxidationsmitteln für die Oxidation organischer Wasserinhaltsstoffe unter definierten Bedingungen verbraucht wird. Gemeinsam mit dem BSB (biologischer Sauerstoffbedarf) wird der CSB als Kennwert für die Verschmutzung von Abwasser mit organischen Stoffen verwendet. Durch eine Verminderung von CSB und DOC kann von einer Produktion und der Wirkung eines Oxidationsmittels ausgegangen werden.

7.1.2.2 Komplexometrische Bestimmung von EDTA mittels Titration

Bei einem Großteil der Versuche im Labormaßstab wurden Untersuchungen zum erzielbaren Abbau von EDTA im Abwasser durchgeführt. Die Bestimmung von EDTA im Abwasser erfolgte in Anlehnung an die DIN 38406-3 über die Bestimmung von Kalzium und Magnesium – komplexometrische Verfahren. Zu diesem Zweck wurde den unbehandelten Probevorlagen EDTA im Konzentrationsbereich von 50 bis 100 mg/L zugesetzt und die Abnahme der EDTA-Konzentration kontinuierlich oder im Batchbetrieb nach erfolgter Ozonierung überprüft.

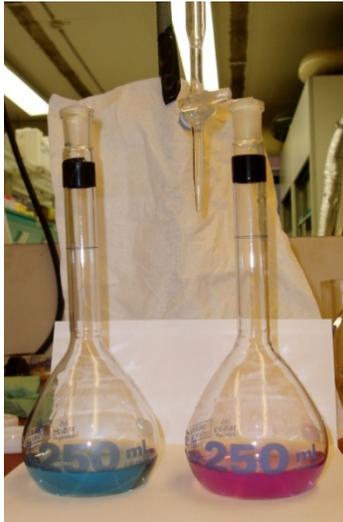


Abbildung 28: Farbumschlag bei der EDTA-Titration

Die komplexometrische Titration wurde mittels CaCl_2 durchgeführt. Jeweils 50 mL der Ausgangsprobe, beziehungsweise in weiterer Folge der behandelten Probe, wurden dafür mit einer Natriumhydroxidlösung (NaOH-Lösung), mit einer Konzentration von 2 mol/L, versetzt und nach Zugabe von rund 200 mg an Kalziumcarbonsäure-Indikator unmittelbar anschließend mit CaCl_2 titriert. Über den Verbrauch an CaCl_2 bis zum Farbumschlagpunkt von blau nach rot (siehe Abbildung 28) war eine Bestimmung der Konzentration an Komplexbildnern anhand der in Gleichung 21 gezeigten Formel möglich.

$$\beta_{\text{EDTA}} = \frac{\beta_{\text{Ca}} \cdot V_{\text{tit}} \cdot \text{MM}_{\text{EDTA}}}{V_{\text{P}} \cdot \text{MM}_{\text{Ca}}} \quad (21)$$

β_{EDTA}	Gehalt an EDTA in [mg/L]
β_{Ca}	Gehalt an Ca im Titer in [mg/L]
V_{tit}	Verbrauch an Ca-Lösung in [mg]
V_{P}	Vorgelegtes 50 ml Probevolumen
MM_{EDTA}	Molmasse von EDTA (292,243 g/mol)
MM_{Ca}	Molmasse von Ca (40,078 g/mol)

Mittels Gleichung 22 wird dabei der Gehalt an Ca im Titer aus dem Verbrauch an CaCl_2 berechnet.

$$\beta_{\text{Ca}} = \frac{\beta_{\text{CaCl}_2} \cdot \text{MM}_{\text{Ca}}}{\text{MM}_{\text{CaCl}_2}} \quad (22)$$

β_{Ca}	Gehalt an Ca im Titer in [mg/L]
β_{CaCl_2}	Verbrauch an CaCl_2 bis zum Umschlagpunkt [mg/L]
MM_{Ca}	Molmasse von Ca (40,078 g/mol)
$\text{MM}_{\text{CaCl}_2}$	Molmasse von CaCl_2 (147,015 g/mol)

7.1.2.3 Fotometrische Bestimmungen

Sowohl bei den Laborversuchen als auch bei den Versuchen auf der Technikumsanlage wurden Analysen mithilfe eines mobilen Spektrofotometers Spektroquant® Nova 60, der Fa. Merck, durchgeführt.

Ozonkonzentration im Abwasser

Für die Bestimmung des gelösten Anteils an Ozon in den behandelten Abwasserproben wurde ein fotometrischer Schnelltest der Fa. Merck herangezogen. Das Verfahren ist angelehnt an die DIN 38408-G3. Je 10 mL der Probemenge sind für die Analyse notwendig und werden nach Zugabe zweier Reagenzienpulver homogenisiert und in einer Einwegküvette im Fotometer untersucht. Ozon reagiert dabei in schwach saurer Lösung mit Dipropyl-p-phenylendiamin (DPD) zu einem violetten Farbstoff, die Intensität ist proportional zur vorliegenden Konzentration an Ozon in der Probe.

Färbung und Trübung

Durch die Bestimmung von Färbung und Trübung sollten eine mögliche Bleichwirkung, durch die Ozonierung, auf Schwebstoffe in den Proben untersucht werden. Die Analysen wurden in Anlehnung an die EN ISO-Normen 7027 und 7887 durchgeführt.

Für die Trübebestimmung wurde die Proben bei einer Wellenlänge von 550 nm in einer 50 mm-Quarzglasküvette im Fotometer untersucht. Die Einheit der Trübe wird in „FAU“ (Formazine Attenuation Units), mit einem Messbereich von 1 bis 100 FAU, angegeben.

Für die Färbungsbestimmung wurden die Proben über einen Einwegspritzenfilter mit einer Porengröße von 45 μm filtriert und anschließend bei einer Wellenlänge von 620 nm in einer 50 mm-Quarzglasküvette im Fotometer analysiert. Die Einheit der Färbung wird in „ m^{-1} “, mit einem Messbereich von 0,5 bis 50 m^{-1} , angegeben.

7.1.2.4 Bestimmung des Ozongehaltes in der Abluft

Für die Messung der Ozonkonzentration am Ausgang des Reaktorbehälters in der Abluft, nach erfolgter Behandlung des Abwassers, erfolgte mittels eines Ozondetektors MLU 454 „Process Ozone Monitor“ der Fa. MLU (siehe Abbildung 29). Dieser wurde zwischen Reaktorbehälter und Ozonvernichter eingebaut. Der Ozondetektor ermittelte die Ozonkonzentration über die Methode der UV-Fotometrie. Die Ausgabe in Gewichtsprozent erfolgte automatisch über ein Display am Detektor, wie Abbildung 30 zeigt. Unter Zuhilfenahme der idealen Gasgleichung konnte in Folge die Ozonkonzentration in der Abluft in g/Nm^3 und in g/h angegeben werden.



Abbildung 29: MLU 454



Abbildung 30: Anzeige des MLU 454

Zu Beginn der Laborversuche dienten Ozonteststäbchen der Fa. Marcherey-Nagel zur grundlegenden Feststellung des Vorhandenseins von Ozon nach dem Ozongenerator sowie nach dem Reaktorbehälter. Damit ließ sich auch die deutliche Abbauleistung des Ozonvernichters nachweisen, da nach dem Ozonvernichter laut Teststäbchen kein Ozongehalt mehr detektierbar war. Die Ozonkonzentration konnte mit dieser Methode aber nur über den Vergleich der Stäbchenfärbung mit einer Farbskala und verschiedenen zugewiesenen Konzentrationsbereichen erfolgen.

7.1.2.5 Untersuchung der Leitparameter durch das Umweltbundesamt

Die Analyse der Abwasserproben auf die zuvor festgelegten Leitsubstanzen erfolgte sowohl bei allen Laborversuchen als auch bei allen Versuchen auf der Technikumsanlage durch die Laboratorien der Umweltbundesamt GmbH in Wien. Dieses zeichnete sich durch eine langjährige, einschlägige Erfahrung auf dem Bereich der Analyse von Pharmaka in den verschiedensten Umweltmedien aus. Die jeweiligen Bestimmungs- und Nachweisgrenzen wurden bereits in Tabelle 7 angeführt.

Da die Proben erst in Wien analysiert wurden, und somit eine gewisse Lager- und Transportzeit mit einkalkuliert werden musste, war es notwendig die diversen Abwasserproben unmittelbar nach der Versuchsdurchführung zu stabilisieren. Für die Analyse einer solchen Umweltbundesamt-Probe (UBA-Probe) wurden je 3 L Abwasser entnommen und in je 1 L Transportflaschen aus PVC überführt. Zur Stabilisierung der pharmazeutischen Leitsubstanzen wurden 100 mg an Natriumazid (NaN_3) pro 1 L Probe

zugegeben. Zur Stabilisierung der Komplexbildner wurden, je 1 L Probe, jeweils 10 mL Formaldehyd zudosiert. Je 1 L Probe wurde zudem mit beiden Fixierungssubstanzen, 100 mg NaN_3 und 10 mL Formaldehyd, versetzt. Die Lagerung erfolgte verschlossen in einem kühlen, dunklen Raum. Der Transport nach Wien wurde anschließend, nach Ansammlung einer gewissen Probenanzahl, in Kühlboxen durchgeführt.

Bei den Analysen des Umweltbundesamtes kamen für den Nachweis von Pharmaka, beziehungsweise für die Bestimmung der Komplexbildnern, verschiedene Verfahren zum Einsatz. So wurden zur Pharmaka-Analyse 500 mL der Abwasserproben angesäuert und mit einem Surrogatstandard sowie einem internen Standard versetzt. Nach einer Anreicherung mittels Festphasenextraktion fand eine Verflüssigung der Analyten, unter Verwendung von Dichlormethan, Ethylacetat und Methanol, statt. Nach einer Behandlung im Stickstoffstrom erfolgte ein Lösungsmittelaustausch zu Acetonitril und Wasser. Die Analyse des verbliebenen Extraktes erfolgte nach dem Zusatz eines internen Standards mittels Liquid-Chromatografie und Massenspektrometrie (LC/MS).

Zur Analyse der Komplexbildner wurden die Abwasserproben ebenfalls mit einem Surrogatstandard sowie einem internen Standard versetzt. Nach einer Trocknung im Sandbad bei 120 °C wurde der Trockenrückstand in konzentrierter Salzsäure gelöst und nach deren anschließenden Verdampfung mit einer Mischung aus n-Butanol und Acetylchlorid verestert. Der entstandene Ester wurde in n-Hexan gelöst, in einer NaOH-Lösung gewaschen und mittels Natriumsulfat wieder getrocknet. Die abschließende Analyse wurde mithilfe einer Kombination aus Gaschromatografie und Massenspektrometer (GC/MS) durchgeführt.

7.1.3 Durchführung der Laborversuche

Im Zuge von Vorversuchen bestand das wesentliche Versuchsziel darin, anhand des EDTA-Abbaus in belastetem Wasser, verschiedene Kontaktierungsverfahren auf deren Effektivität zu testen. Es sollte jenes Ozoneinbringungsverfahren definiert werden, was sowohl im Labor- als auch im Technikumsmaßstab zum einen zu den besten Abbauraten beiträgt und zum anderen auch im Bereich größerer Baugrößen realisierbar ist.

Eine fotografische Dokumentation über die Versuchsanlage und die eingesetzten Versuchskörper sowie die einzelnen Anlagenschemata wird im Anhang B geliefert.

Da es sich bei dem in Kapitel 3.4.1 vorgestellten Ozongenerator Oxy3 O-1011, der Fa. Oxy3, um den Prototyp dieser Serie handelte und noch keine Betriebsdaten für das Gerät zur Verfügung standen, wurde der Generator auf die erzeugte Ozonkonzentration über eine gewisse Zeit, je nach Einstellungsstufe am Kolbendruckminderer, mittels Ozondetektor MLU 454 gemessen. Die Ergebnisse dieser Tests werden ebenfalls im Anhang B aufgezeigt.

7.1.3.1 Variation verschiedener Eindüsungskörper

Als Vorlage für die ersten fünf Vorversuche diente unbehandeltes Abwasser (LKH310108), das am 31.01.2008 aus dem Kanalabfluss des Landeskrankenhauses Leoben entnommen worden war (siehe Abbildung 26).

Als Eindüsungskörper dienten in den ersten Vorversuchen ein kugelförmiger, poröser Körper (Durchmesser = 28 mm), ein zylinderförmiger, poröser Körper (Durchmesser = 19 mm, Höhe = 30 mm), eine Glasfritte mit einem porösen Körper (Durchmesser = 22 mm, Höhe = 4 mm) und eine Reaktorsäule (Innendurchmesser = 13 mm, Höhe = 160 mm) jeweils mit und ohne 4 mm-PTFE-Füllkörper. 400 mL der Vorlage wurden jeweils 30 min in einer 500 mL-Gaswaschflasche mit Ozon behandelt. Als Sauerstoffquelle diente dem Ozongenerator eine 5 L-Sauerstoffflasche. Der Ozongenerator wurde jeweils mit einer Einstellungsstufe von 2 L/min betrieben. Die Poren an den Oberflächen der porösen Körper und der Glasfritte sollten eine größtmögliche Verteilung des Ozongases bewirken. Bei der Verwendung der Reaktorsäule als Eindüsungssaggregat war eine Probenumwälzung über die Säule mittels Pumpe notwendig. Dafür kam eine Membranpumpe vom Typ Sera R202-35E, der Fa. Seybert und Rahier, zum Einsatz, die bei einem Pumpdurchsatz von 3 L/h betrieben wurde. Nach Verlassen der Reaktorsäule werden auch hier rund 400 mL des behandelten Abwassers in einer Gaswaschflasche aufgefangen. Anhand der gemessenen Parameter sollte das Aggregat mit der besten Oxidationswirkung bestimmt werden.

Da sich bereits hier die Reaktorsäule aufgrund massiver Dichtheits- und Druckverlustprobleme als ungeeignetes Aggregat herausstellte, wurden poröse Kugel, poröser Zylinder und Glasfritte mittels komplexometrischer Titration auf deren Einfluss auf den Abbau von EDTA im Abwasser untersucht. Für diese drei Versuchsdurchgänge diente synthetisches Abwasser (SAW110208), dessen genau Einwaage der Zusammensetzung im Anhang B unter dem Kapitel „Laborversuche - Einwaage der synthetischen Abwässer“ aufgelistet ist, als Probenvorlage. Die Titration wurde jeweils zweimal im Abstand von 3, 6, 9 und 12 Minuten durchgeführt.

7.1.3.2 Kreislaufversuche

Um die Reaktionszeiten zwischen dem zu behandelnden Abwasser und Ozon zu verlängern, wurde der bereits in Kapitel 3.6.1 vorgestellte Reaktorbehälter konstruiert. Zum einen war eine einfache Probenahme während dem kontinuierlichen Betrieb möglich und zum anderen versprach eine mehrmalige Umwälzung, und somit Behandlung des Abwassers, bessere Abbauraten. Als Kontaktierungsverfahren entschied man sich in allen diesen Versuchen für den in Kapitel 3.5.2 vorgestellten Venturi-Injektor.

Zusätzlich wurde in einigen Versuchen auch ein poröser Körper bzw. Eindüsungskörper zur Eindüsung des Ozon-Abwasser-Gemisches in den Reaktorbehälter verwendet, um eine vermehrte Bläschenbildung und damit eine größere Ozonoberfläche zu garantieren. Da sich aber im Lauf der Versuche herausstellte, dass diese Aggregate die Saugwirkung am Venturi-

Injektor, durch den erzeugten Fließwiderstand, sehr stark beeinflussen, wurde vom Einsatz dieser Zusatzeinrichtungen wieder Abstand genommen.

Anfangs diente eine Membranpumpe vom Typ Sera R202-35E, der Fa. Seybert und Rahier, zur Umwälzung des Abwassers. Wie sich aber schnell zeigte, konnte mittels Membranpumpe kein fortwährender, kontinuierlicher Durchfluss erzeugt werden, sondern nur eine pulsierende Strömung. Schließlich konnte dieses Problem durch den Einsatz einer Schlauchpumpe vom Typ sciQ 323, der Fa. Watson Marlow, beseitigt werden, womit eine stetige Saugwirkung beim Gaseintritt in die Venturidüse garantiert wurde. Hierfür wurde eine Kalibrierkurve der verwendeten Pumpe mit Abhängigkeit der ozonseitigen Saugwirkung aufgenommen, die im Anhang B unter dem Kapitel „Schlauchpumpe sciQ 323 der Fa. Watson Marlow“ gezeigt wird.

Als Vorlage wurde jeweils synthetischer Abwasser laut angegebener Zusammensetzung gewählt. Der Reaktorbehälter wurde während der Versuchsdurchführung mit einem Rührknochen versetzt und über einem Magnetrührer vom Typ R1000, der Fa. Roth, positioniert, um den Vermischungsvorgang zwischen Wasser und Gas im Behälter zu optimieren. Die Vor-Ort-Analyse des EDTA-Abbaus erfolgte mittels komplexometrischer Titration. Im Anschluss werden die einzelnen Kreislaufversuche detaillierter beschrieben.

Vergleich verschiedener Zusatz-Eindüsungssaggregate bei Venturi-Injektor-Verwendung

Im ersten Versuch, vom 19.03.2008, wo die poröse Kugel als Zusatzaggregat eingebaut wurde, dienten 12 L deionisiertes Wasser, das mit 500 mL EDTA versetzt worden war als Vorlage. Im Versuch am 10.04.2008 wurde SAW100408 ohne Einsatz eines porösen Körpers und am 16.04.2008 wurde SAW160408 mit Kugel-Einsatz mittels Ozonierung im Kreislauf behandelt. Der Pumpendurchsatz betrug dabei jeweils 35 L/h und der Ozongenerator wurde mit 2 L/min Ozon betrieben. Je zwei Titrationsen wurden parallel zum Versuchsverlauf im Abstand von 20 min durchgeführt und die Ergebnisse anschließend gemittelt.

Weiters wurde unter Zuhilfenahme einer PVC-Box der Fa. Tupperware, welche in regelmäßigen Abständen mit Löchern versehen und mit PTFE-Füllkörpern, mit einem Durchmesser von 4 mm, gefüllt wurde, ebenfalls der EDTA-Abbau untersucht (siehe Anhang B, Abbildung 72). Als zusätzliches Eindüsungssaggregat des Gas-Wasser-Gemisches sollte durch die Füllkörperschüttung ein langsames Aufsteigen der Gasbläschen und somit eine längere Kontaktierungszeit im Reaktorbehälter erzielt werden. Der Versuch wurde unter Behandlung von je 12 L SAW150408, SAW180608 und SAW190608 mittels Membranpumpe, aber auch im Falle der zwei letzten Versuche mittels Einsatz der Schlauchpumpe bei 200 rpm und 300 rpm durchgeführt.

Direktvergleich zwischen anodischer Oxidation und Ozonierung im Kreislaufversuch

Um die Effektivität des EDTA-Abbaus bei der Behandlung von Abwässern direkt mit einem anderen Behandlungsverfahren vergleichen zu können, wurden je 12,5 L des SAW130508 zum einen mittels Ozonierung beziehungsweise zum anderen über die an der Laboranlage

angrenzenden Anlage der anodischen Oxidation behandelt. Auf das Verfahren der anodischen Oxidation selbst soll in dieser Arbeit nicht genauer eingegangen werden. Es seien lediglich die Betriebsparameter dieses Vergleichsversuches mit 1,5 A und 156 V genannt werden. Der Pumpendurchsatz wurde bei beiden Versuchsaufbauten auf 26 L/h eingestellt, wobei die Membranpumpe Sera R202-35E verwendet wurde. Der Ozongenerator wurde mit 2 L/min Ozon betrieben und neben dem Venturi-Injektor wurde die poröse Kugel in die Ozonierungsanlage eingebaut. Die Versuchsdauer betrug bei der Ozonierung 300 min und bei der anodischen Oxidation 210 min.

Untersuchung des Betriebsparameters Ozoneindüsung

Das wesentliche Ziel dieser Versuchsreihe bestand darin, den Einfluss der Ozoneindüsungsrate auf den EDTA-Abbau zu erforschen. Hierfür wurde in allen Versuchen der Pumpendurchsatz mit 300 rpm konstant gehalten und die Ozoneindüsung von 0,5 L/min, 1 L/min, über 1,5 L/min bis hin zu 2 L/min variiert. Die Versuchsdauer wurde jeweils auf 240 min beschränkt. Wie zuvor bereits erwähnt wurde, stellte sich die Schlauchpumpe sciQ 323 als besser geeignetes Aggregat für eine Kreislaufbehandlung mittels Venturi-Injektor heraus. Zudem wurden, sowie bereits in den vorhergegangenen Versuchen, ein Magnetrührer sowie ein Ozonvernichter in die Anlage integriert. Die komplexometrische Titration wurde im Intervall von 30 min durchgeführt.

Innerhalb dieser Versuchsreihe wurden je 12 L SAW270508, SAW030608-1, SAW030608-2 und SAW040608-1 behandelt.

Untersuchung des Betriebsparameters Pumpendurchsatz

Ein weiterer Parameter, der speziell in diesem Versuchsprogramm erforscht wurde, war der Einfluss von unterschiedlichen Pumpendurchsätzen auf den EDTA-Abbau. Hierfür wurde in allen Versuchen dieser Versuchsreihe die Ozoneindüsung mit 0,5 L/min konstant gehalten und der Pumpendurchsatz von 100 rpm, 200 rpm, über 300 rpm bis hin zu 400 rpm variiert. Äquivalent zum Versuchsprogramm des Betriebsparameters Ozoneindüsung wurde die Schlauchpumpe sciQ 323 verwendet. Neben dem Venturi-Injektor wurden auch hier Magnetrührer und Ozonvernichter verwendet und eine Versuchsdauer von 240 min beibehalten. Der Titrationsintervall von 30 min wurde ebenso beibehalten. Ab dem Zeitpunkt dieser Versuchsreihen wurde als Sauerstoffquelle anstatt einer 5 L-Flasche eine 50 L-Flasche verwendet, wodurch ein längerer Anlagenbetrieb ohne Austausch der Sauerstoffflaschen ermöglicht wurde.

Innerhalb dieser Versuchsreihe wurden je 12 L SAW030608-3, SAW040608-2, SAW060608, SAW180608-1, SAW180608-2, SAW150908-1, SAW150908-2 und SAW170908 behandelt.

7.1.3.3 Laborversuche mit anschließender UBA-Analyse

Bei einer Auswahl an bestimmten Versuchen wurde neben der komplexometrischen Bestimmung des EDTA-Abbaus eine nachfolgende Analyse des Umweltbundesamtes durchgeführt.

Je 10 L Abwasser LKH180608, das aus dem Kanalabfluss des LKH Leoben entnommen worden war (40 L Vorlagemenge), wurde 30 min, 60 min und 90 min lang, bei einem Pumpendurchsatz von 400 rpm und einer Ozoneindüsung von 0,5 L/min, mittels Einsatz von Venturidüse im Kreislauf mit Ozon behandelt. Die Umwälzung des Wassers erfolgte mittels Schlauchpumpe. Nach Ende des entsprechenden Durchlaufes werden je drei Proben des behandelten Abwassers, zu je 250 mL, zur Analyse für das Umweltbundesamt abgefüllt und für den Transport gelagert. Im Intervall von 30 min werden fotometrische Bestimmungen des Ozongehaltes im Abwasser durchgeführt. Der rein optische Behandlungserfolg, durch die Oxidations- und Bleichwirkung des Ozons, wird im Anhang B, in Abbildung 73 dargestellt.

In einer weiteren Versuchsreihe soll der Einfluss des Pumpendurchsatzes auf den Abbau von Pharmaka untersucht werden. Hierfür diene das Abwasser RHV170908, aus dem Zulauf der Kläranlage des RHV Leoben, als Vorlage. Mittels Durchlaufversuch, unter Einsatz des Venturi-Injektors, und einer Schlauchpumpe als Umwälzaggregate, wird das Abwasser bei einer Ozoneindüsung von 0,5 L/min behandelt und direkt in die Analyseflaschen für das Umweltbundesamt abgefüllt. Der Versuch wird je einmal mit einem Pumpendurchsatz von 100 rpm, 200 rpm, 300 rpm und 400 rpm durchgeführt.

Mittels sogenannter Kombinationsversuche sollte einerseits ein direkter Vergleich zwischen dem Behandlungsverfahren der anodischen Oxidation und dem Verfahren der Ozonierung geschaffen werden und andererseits erstmals ein Einfluss von Vor- bzw. Nachschaltung eines der beiden Behandlungsverfahrens getestet werden. Als Vorlage für diese Versuchsreihe diene das Abwasser RHV281008. Die Behandlungen werden jeweils im einmaligen Durchgangversuch betrieben und das gereinigte Abwasser direkt in die Analyseflaschen abgefüllt. Die Ozoneindüsung wurde mit 0,5 L/min und der Pumpendurchsatz bei beiden Behandlungsverfahren mit 110 rpm (26,6 L/h) konstant gehalten. Die Stromstärke bei der anodischen Oxidation betrug 2 A. Im ersten Versuch werden die beiden Behandlungsverfahren unabhängig voneinander durchgeführt und die Proben abgefüllt. Im Anschluss daran wird zuvor mittels anodischer Oxidation behandeltes Abwasser mittels Ozonierung behandelt. Im dritten Versuchsdurchgang folgt unmittelbar auf die Ozonierung des Abwassers eine anodische Oxidation. Somit sollte die geeignetste Verfahrenskombination für die Elimination der enthaltenen Leitsubstanzen ermittelt werden.

7.1.3.4 Beeinflussung der Ozonierung durch den statischen Mischer

Nach Planung, Konstruktion und Fertigstellung des in Kapitel 3.6.2 vorgestellten statischen Mischers war es das Ziel der folgenden Versuchsreihen jene Einstellungen der Mischerstufe zu bestimmen, bei denen der relative EDTA-Abbau einerseits am Besten funktioniert, und bei denen der Abwasserdurchfluss nicht entscheidend behindert wird. Hierfür war es notwendig vor Versuchsbeginn einzelne Mischerstufen klar zu definieren und deren effektive Fläche für den Wasserdurchtritt zu bestimmen. Dies Konstruktion und Berechnung der Einstellungsstufen wurde mittels der Software AutoCAD durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Auswertung, mit Abstand der beiden Durchtrittsöffnungen voneinander und Durchtrittsfläche wird in Abbildung 31 gezeigt.

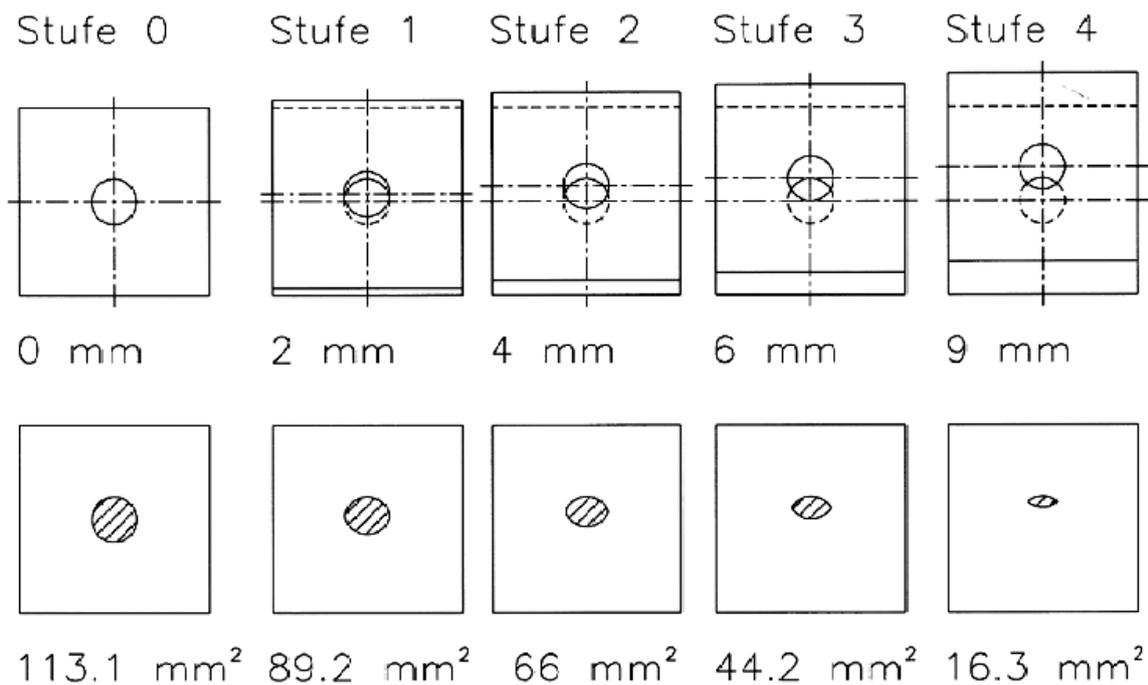


Abbildung 31: Durchtrittsfläche je Einstellungsstufe beim statischen Mischer der Fa. KBG

Für die ersten Versuche dieser Messreihe dienten je 6 L synthetisches Abwasser, hergestellt aus deionisiertem Wasser mit 90 mg/L EDTA, als Vorlage. Der statische Mischer wurde über ein Schlauchstück nach dem Venturi-Injektor und vor dem Reaktionsbehälter eingebaut, wie in Abbildung 74 gezeigt wird. Die Ozoneindüsung wurde mit jeweils 0,5 L/min konstant gehalten und die Versuchsdauer auf 150 min beschränkt. Die Versuche wurden mittels Kreislaufführung, mit Einbau von Venturi-Injektor und Magnetrührer betrieben. Bei 200 rpm wurden die Mischerstufen 0 und 2 mittels anschließender Titration, im Intervall von 30 min, auf deren Einfluss auf den EDTA-Abbau getestet. Wie sich sehr schnell herausstellte, konnte durch eine Pumpleistung von 200 rpm auch bei einer Mischereinstellung der Stufe 4 keine ausreichende Querverwirbelung erzielt werden, was eine Erhöhung des Pumpendurchsatzes notwendig machte. Im Anschluss daran wurden Stufe 0 und Stufe 4 auf dieselbe Weise ausgetestet, wobei hierbei lediglich der Pumpendurchsatz auf 400 rpm erhöht wurde. Die erzielbare Quervermischung und Bläschenbildung war somit eindeutig erkennbar, wie in Abbildung 15 gezeigt wird.

Im Zuge zweier weiterer Tests des statischen Mischers wurden je 12 L SAW011208-1 und SAW011208-2 im Kreislauf mit 0,5 L/min Ozon behandelt. Bei 400 rpm wurden die Mischerstufen 0 und 4 getestet und im Abstand von jeweils 30 min eine komplexometrische Titration zur Bestimmung des EDTA-Abbaus durchgeführt. Die Versuchsdauer betrug jeweils 150 min.

7.2 Technikumsversuche

Vor einer Beschreibung der durchgeführten Versuchsreihen auf der Technikumsanlage – dies wurde auf dem Areal der Kläranlage Leoben aufgebaut - soll analog dem vorhergehenden Kapitel der Laborversuche eine Beschreibung der Probenahme und der durchgeführten Analytik erfolgen.

7.2.1 Probenahme und Bereitstellung der Abwasservorlagen

Für die gesamte Phase der Technikumsversuche wurde ausschließlich reales Abwasser aus der Kläranlage des RHV Leoben behandelt. Bei der Bereitstellung der Proben kann im Wesentlichen zwischen Abwasser aus dem Kläranlagenzulauf und Abwasser aus dem Kläranlagenablauf unterschieden werden.

7.2.1.1 Abwasser aus dem Kläranlagenablauf

Das primäre Behandlungsmedium der Technikumsversuche stellte das Abwasser aus dem Kläranlagenablauf dar. Direkt in der Versuchshalle, in der die Technikumsanlage errichtet worden war, befand sich ein Vorlagenbehälter (siehe Abbildung 24), zur betriebsinternen Überwachung der Abwasserqualität. Aus diesem konnte über Schläuche und zwei baugleiche Doppelkopfschlauchpumpen der Fa. Ponndorf (siehe Abbildung 25), das Abwasser zur Behandlung gefördert werden konnte.

Während der Behandlungsdauer wurden in den meisten Versuchen Tagesmischproben erstellt. Die Beprobung bzw. Entnahme des ozonierten Abwassers wurde durch die Installation einer automatischen Probenahmestation entscheidend erleichtert. Die Anlagensteuerung und Ventilsteuerung erfolgte über eine SPS-Steuerung der Fa. Siemens Simatic, wobei die Programmierung und Softwareentwicklung durch die Höhere technische Lehranstalt (HTL) Kapfenberg ausgeführt worden war. Bei den Basisdurchflussraten von 180 bis 200 L/h wurde vor Versuchsbeginn eine gewünschte Probenanzahl eingestellt (meist 55) und alle 386 Sekunden wurde vollautomatisch, für die Dauer von 4 Sekunden, eine Probe in einen 50 L-Behälter abgezogen. Dieser verschlossene Reaktorbehälter, in dem die jeweilige Tagesmischprobe gesammelt wurde, war mit einem separaten Ablaufhahn versehen, über den schließlich die Probenahmeflaschen für die Analysen des Umweltbundesamtes gefüllt werden konnten. Auch die Entnahme von behandeltem Abwasser für etwaige Vor-Ort-Analysen konnte über diese Ablaufhähne durchgeführt werden. Aufgrund der diversen Anlagenkombinationen war es aber nicht möglich die Anlage vollständig ohne Betreuung zu betreiben. Zumindest ein Behandlungsstrang musste alle 386 Sekunden, zeitgleich mit den automatischen Probenahmen, händisch für 4 Sekunden beprobt und in den entsprechenden 50 L-Reaktorbehälter entleert werden.

7.2.1.2 Abwasser aus dem Kläranlagenzulauf

In einigen Versuchen wurden, zum direkten Vergleich zur Abwasserzusammensetzung im Kläranlagenablauf, auch Tagesmischproben mit Abwasser aus dem Kläranlagenzulauf erstellt. Die Entnahme dieses Abwassers, unmittelbar nach der Grobrechenanlage der

Kläranlage musste händisch durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wurde im Abstand von 30 min mittels eines Probenahmebehälters an einem Gestänge rund 400 mL Abwasser entnommen und in einen 50 L-Reaktorbehälter überführt. Die Entnahme des Zulauf-Abwassers wird in Abbildung 32 dargestellt. In Abbildung 33 werden die Utensilien zur Probenentnahme gezeigt. Die Entnahme konnte wiederum über einen separaten Ablaufhahn erfolgen.



Abbildung 32: Probeentnahme RHV-Zulauf



Abbildung 33: Probeutensilien RHV-Zulauf

7.2.2 Analysen der Technikumsversuche

Da in den Technikumsversuchen das Ziel der Untersuchungen klar auf den Abbau von Pharmaka im Kläranlagenabwasser gelegt wurde, kamen hierbei keine Titrationsversuche zum Einsatz. Die durchgeführten Analysen der Vorlagen und behandelten Proben, im Zuge dieser Versuche werden im Folgenden beschrieben.

7.2.2.1 Ermittlung verschiedener Summenparameter

Die Bestimmung der Parameter Temperatur, pH-Wert, Leitfähigkeit und Redoxpotenzial wurde unmittelbar Vor-Ort mittels wasserdichtem PC-650 Messgerät der Fa. Eutech Instruments durchgeführt. In Folge eines Defektes im Laufe der Technikumsversuche an einer pH-Sonde diente ein Multi 340i, der Fa. WTW, bis zum Ende der Versuchsreihen zur Vor-Ort-Bestimmung der vier festgelegten Parameter.

7.2.2.2 Untersuchung der Leitparameter durch das Umweltbundesamt

Die Untersuchungen und Probenahmen bezüglich des Nachweises und der Bestimmung der Gehalte an Leitsubstanzen wurden auf dieselbe Weise wie unter Kapitel 7.1.2.5 beschrieben wurde, durchgeführt und erfolgten in Wien durch die Laboratorien des Umweltbundesamtes.

7.2.2.3 Fotometrische Bestimmungen

Ebenso wurden alle fotometrischen Bestimmungen analog zu den in Kapitel 7.1.2.3 beschriebenen Vorgangsweisen, mithilfe eines mobilen Spektralfotometers, Spektroquant® Nova 60, der Fa. Merck, durchgeführt.

7.2.3 Durchführung der Technikumsversuche

Nach Errichtung der Technikumsanlage musste die Anlage vor Beginn der Versuchsreihen auf ihre Dichtheit hin überprüft werden. Die modulare Bauweise in Kombination mit dem $\frac{3}{4}$ Zoll Schlauchverbindingssystem der Fa. Gardena ermöglichte eine einfache Änderung der Anordnung und Reihenfolge der eingebauten Aggregate und einen raschen Anlagenumbau. Da für die verwendeten Doppelkopfschlauchpumpen der Fa. Ponndorf keine Pumpenkennlinie bekannt war, wurde eine solche vor Versuchsbeginn ausgemessen. In diesem Zusammenhang wurde, da in den Laborversuchen der $\frac{3}{4}$ Zoll Venturi-Injektor, Modell A25152, der Fa. Enaly M&E Ltd. für die Ozonbringung verwendet werden sollte, auch für diesen der Venturi-Saugdruck in Abhängigkeit der Pumpleistung der Doppelkopfschlauchpumpen ermittelt. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen finden sich im Anhang C unter Abbildung 77 und Abbildung 78.

Da der bereits in den Laborversuchen verwendete Ozongenerator Oxy3 O-1011 zu Beginn der Technikumsversuche Schwankungen im Bereich des erzeugten Druckes zeigte, wurden in Kooperation mit der Fa. Oxy3 Ozongeräte Produktion GmbH die PTFE-Innenschläuche des Generators durch ozonbeständige Kautschukschläuche erneuert und eine bessere Abdichtung und Fixierung der Schlauchverbindungen durchgeführt. Bei diesem anfangs relativ geringen Druck zeigte sich, dass ein Eindringen von Wasser in den Ozongenerator zu schwerwiegenden Schäden am Gerät führen kann. Um solche Schadensfälle am Generator zu vermeiden, wurde zwischen dem Ozoneinlassschlauch, zwischen Generator und Venturi-Injektor ein Rückschlagventil der Fa. Roth eingebaut. Die verschiedenen Messungen des Generatorüberdruckes in Abhängigkeit der jeweiligen Ozoneindüsungsstufe vor und nach der Optimierung werden im Anhang C unter Abbildung 79 gezeigt.

Alle Versuche auf der Technikumsanlage wurden in Form von Durchlaufversuchen durchgeführt, da dies am ehesten einem möglichen industriellen Einsatz in der Praxis entspricht. Zudem wäre mittels Kreislaufführung die Erstellung von Tagesmischproben und Behandlung am selben Tag nicht durchführbar gewesen.

Durch den Einbau eines Katalysators bei den Versuchen in Kombination mit der anodischen Oxidation sollte überschüssiges Oxidationsmittel nochmals zur Reaktion mit dem zu behandelnden Medium gebracht werden. Dies hatte sich in Vorversuchen zur anodischen Oxidation als sehr förderlich für diesen Behandlungszweig erwiesen.

Eine fotografische Dokumentation über die verschiedenen Technikumsversuche, die im Zeitraum von 11.02.2009 bis 06.03.2009 durchgeführt wurden, sowie die einzelnen Anlagenschemata werden im Anhang C angeführt.

Ozonierung ohne statischem Mischer vom 11.02.2009

Die Aggregate der Ozonierungsanlage wurden entsprechend Abbildung 80 zusammengeschlossen und ein Durchlaufversuch mit 0,5 L/min Ozoneindüsung und einem Pumpendurchsatz von 290 L/h gestartet. Es wurde eine Tagesmischprobe, bestehend aus 55 Einzelproben, erstellt. Die ozonseitige Probenahme des ozonierten Abwassers erfolgte händisch, wie in Kapitel 7.2.1.1 beschrieben wurde. In den Zeiten, in denen keine Probenahme erfolgte, wurde sowohl das behandelte, als auch das unbehandelte Abwasser direkt in den örtlichen Bodenabfluss geleitet. Nach Fertigstellung der Tagesmischprobe des ozonierten sowie des unbehandelten Abwassers wurden die Probeflaschen für die Analyse der Leitsubstanzen befüllt und gelagert, sowie die Vor-Ort-Untersuchungen durchgeführt.

Ozonierung mit statischem Mischer vom 12.02.2009

Die Ozonierungsanlage wurde entsprechend Abbildung 83 aufgebaut und ein Durchlaufversuch mit 0,5 L/min Ozoneindüsung und einem Pumpendurchsatz von 290 L/h gestartet. Nach dem Venturi-Injektor wurde ein statischer Mischer, mit eingestellter Verengungsstufe 4, eingebaut. Es wurde eine Tagesmischprobe, bestehend aus 55 Einzelproben, erstellt. Die ozonseitige Probenahme des ozonierten Abwassers erfolgte händisch, wie in Kapitel 7.2.1.1 beschrieben wurde. Nach Fertigstellung der Tagesmischproben des ozonierten sowie des unbehandelten Abwassers wurden die Probeflaschen für die Analyse der Leitsubstanzen befüllt und gelagert, sowie die Vor-Ort-Untersuchungen und fotometrischen Bestimmungen durchgeführt.

Ozonierung mit statischem Mischer vom 24.02.2009

Die Ozonierungsanlage wurde entsprechend Abbildung 85 aufgebaut. Der Versuch wurde analog zum Versuch vom 12.02.2009 mit dem identen Aufbau und eingestellten Parametern durchgeführt.

Kombination anodische Oxidation mit Ozonierung vom 25.02.2009

Die Ozonierungsanlage wurde entsprechend Abbildung 87 aufgebaut und ein Durchlaufversuch mit 0,5 L/min Ozoneindüsung und einem Pumpendurchsatz von 290 L/h gestartet. Das Abwasser des Kläranlagenablaufes wurde dafür zuerst mittels anodischer Oxidation bei 8 A und anschließend mittels Ozonierung behandelt. Es wurde eine Tagesmischprobe, bestehend aus 55 Einzelproben, erstellt. Die ozonseitige Probenahme des ozonierten Abwassers erfolgte händisch, wie in Kapitel 7.2.1.1 beschrieben wurde. Nach Fertigstellung der Tagesmischproben wurden die Probeflaschen für die Analyse der Leitsubstanzen befüllt und gelagert, sowie die Vor-Ort-Untersuchungen und fotometrischen Bestimmungen durchgeführt. Bei der Tagesmischprobe in UB handelte es sich um unbehandeltes Abwasser. In R02 wurde nur mittels anodischer Oxidation behandeltes Abwasser aufgefangen. Abwasser in R01 war mittels anodischer Oxidation und Ozonierung, ohne Einsatz eines statischen Mischers, behandelt worden, wohingegen bei der Tagesmischprobe in R03 der statische Mischer mit Verengungsstufe 4 zwischengeschaltet worden war.

Kombination anodische Oxidation mit Ozonierung vom 27.02.2009

Die Ozonierungsanlage wurde entsprechend Abbildung 89 aufgebaut. Der Versuch wurde analog zum Versuch vom 12.02.2009 mit dem identen Aufbau durchgeführt. Lediglich bei der anodischen Oxidation wurde die Stromstärke auf 9 A erhöht.

2-Tages-Kombination anodische Oxidation mit Ozonierung vom 02.03. und 03.03.2009

Die beiden Versuche wurden entsprechend dem Fließschema in Abbildung 91 aufgebaut und an zwei aufeinanderfolgenden Tagen als 2-Tages-Kombinationsversuch durchgeführt. Der Versuchsablauf entspricht jenem des Kombinationsversuches vom 27.02.2009. Als zusätzliche Quelle für eine Zweitagesmischprobe für die anschließenden Untersuchungen und Analysen des Umweltbundesamtes wurde in diesem Versuch unbehandeltes Abwasser aus dem Kläranlagenzulauf gewählt.

2-Tages-Kombination Ozonierung mit anodischer Oxidation vom 04.03. und 05.03.2009

Die beiden Versuche wurden entsprechend dem Fließschema in Abbildung 93 aufgebaut und an zwei aufeinanderfolgenden Tagen als 2-Tages-Kombinationsversuch durchgeführt. Das Abwasser des Kläranlagenablaufes wurde zuerst einer Ozonierung mit 0,5 L/min Ozon zugeführt, durchlief anschließend den statischen Mischer und wurde letztendlich mit 9 A mittels anodischer Oxidation behandelt. Zusätzlich wurde auch eine 2-Tagesmischprobe vom Kläranlagenzulauf erstellt. Die Mischprobe bestand dementsprechend aus 110 Einzelproben (je Versuchstag 55 Proben). Die Probenahme der einzelnen Tagesmischproben wurde analog zu den anderen Technikumsversuchen zum Teil automatisch und teils händisch durchgeführt.

Kombination Ozonierung mit anodischer Oxidation vom 06.03.2009

Der Aufbau dieses Versuches wird in Abbildung 94 dargestellt. Anhand des Versuches sollte der Einfluss der Position des statischen Mixers untersucht werden. Befand sich dieser in den Versuchen vom 04.03. und 05.03.2009 noch direkt vor der Anlage zur anodischen Oxidation, wurde er in diesem Versuch direkt nach der anodischen Oxidation, als letztes Aggregat, eingebaut. Die Probenahme und Analytik der einzelnen Tagesmischproben wurde analog zu den anderen Technikumsversuchen zum Teil automatisch und teils händisch durchgeführt.

8 Versuchsauswertung

In diesem Kapitel werden die relevanten Ergebnisse und Auswertungen der durchgeführten Labor- und Technikumsversuche zusammengefasst. Durch die Ergebnisse aus den Analysen der Versuchsvorlagen kann zudem die Konzentration von Pharmaka in den beprobten Abwässern nachgewiesen werden.

Im Zuge der Ergebnisse von Labor- und Technikumsversuchen werden auf den nachfolgenden Seiten auch besondere Vorkommnisse und Erkenntnisse aus den einzelnen Versuchsreihen angesprochen, womit sich auch das weitere Vorgehen, beispielsweise die Verwendung des Venturi-Injektors, begründen lässt.

8.1 Arzneimittelkonzentrationen in Krankenhaus- und Kläranlagenabwässern

Anhand der verschiedenen Vorlageproben aus den Abwässern des LKH Leoben sowie der Kläranlage Leoben kann eine grundlegende Abschätzung über das Pharmakavorkommen in diesen Medien angestellt werden. Da die Proben, die im Zuge der Laborversuche behandelt worden waren, einer gewissen Lagerzeit in Kühlräumen unterworfen waren, werden die Vorlagen aus Labor- und Technikumsversuchen differenziert betrachtet.

Fasst man die durch das Umweltbundesamt angestellten Bestimmungen der Arzneimittelkonzentrationen zusammen und mittelt die Ergebnisse der entsprechenden Vorlagen der Laborversuche, so ergibt sich das in Tabelle 9 gezeigte Bild. Die mit „n. n.“ bezeichneten Proben wiesen Konzentrationen unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze auf. Um dies besser zu veranschaulichen, dient die grafische Darstellung in Abbildung 96 im Anhang D.

Tabelle 9: Mittlere Arzneimittelkonzentrationen in den Laborversuchsvorlagen

Vorlage	Carbama- zepin	Sulfame- thoxazol	Diazepam	Trimetho- prim	Erythro- mycin	Josa- mycin	Roxithro- mycin	Koffein
	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]
LKH- Abwasser	56	34	16	1685	n. n.	n. n.	n. n.	501000
RHV-Ablauf- Abwasser	545	178	12	185	145	67	41	60

Für die Abwässer aus dem Krankenhaus konnten dementsprechend die Arzneimittelwirkstoffe Diazepam, Trimethoprim und Koffein, das um die Übersichtlichkeit zu bewahren aufgrund der hohen Gehalte nicht in die Grafik mit aufgenommen wurde, in höheren Konzentrationen nachgewiesen werden. Im Kläranlagenablauf dominierten hingegen Carbamazepin, Sulfamethoxazol, Erythromycin, Josamycin und Roxithromycin. Die überdurchschnittlich hohen Werte von Koffein im Krankenhausabwasser dürften auf die Entsorgung von Kaffeeresten und Küchenabwässern zurückzuführen sein, da die

Beprobungen immer vormittags durchgeführt worden waren. Auffällig sind auch die extrem hohen Gehalte vom Antibiotikum Trimethoprim im Krankenhausabwasser. Dieses wird primär bei Harnwegsinfektionen und Atemwegsinfektionen verabreicht und wird vom menschlichen Körper bis zu 80 % unverändert ausgeschieden. Der erhöhte Wert lässt sich aber nur über die dementsprechende Anwendung bei Patienten und begründen. Da die Anwendungsmenge vieler Pharmaka saisonale Schwankungen zeigt, begründet beispielsweise durch ein vermehrtes Auftreten von Erkältungskrankheiten in den Wintermonaten, kann auch dies die erhöhten Trimethoprimgehalte im Abwasser erklären.

Für die Bestimmungen der Arzneimittelgehalte im Technikumsbereich konnten die Werte für den Kläranlagenzulauf und Kläranlagenablauf bestimmt werden. Die jeweils gemittelten Messergebnisse im Zulauf sowie im Ablauf der beprobten Kläranlage werden in Tabelle 10 dargestellt. Eine grafische Darstellung dieser unterschiedlichen Beladung der Abwässer wird in Abbildung 97 im Anhang D gezeigt.

Tabelle 10: Mittlere Arzneimittelkonzentrationen im Zu- und Ablauf der beprobten Kläranlage

Vorlage	Carbama- zepin	Sulfame- thoxazol	Dia- zepam	Tri- metho- prim	Erythro- mycin	Josa- mycin	Roxithro- mycin	Koffein
	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]
Kläranlagen- zulauf	293	203	12	440	157	146	175	116333
Kläranlagen- ablauf	526	125	8	457	303	218	229	221

Allgemein gesehen kann auch bei diesen Werten wieder davon ausgegangen werden, dass einige Gehalte aufgrund der vermehrten Fälle von Erkältungskrankheiten und Infekten im Zuge der Wintermonate zustande kommen. Anhand der gezeigten Grafik wird auch klar, dass es innerhalb von kommunalen Kläranlagen, mit Ausnahme von Koffein, zu keiner Elimination und keinem wesentlichen Abbau von Pharmaka im Abwasser kommt. Lediglich Sulfamethoxazol und Diazepam weisen im Kläranlagenablauf geringere Konzentrationen auf.

Koffein wird in der grafischen Darstellung wiederum aufgrund der hohen Gehalte im Kläranlagenzulauf nicht berücksichtigt. Diese extrem hohen Ergebnisse lassen sich durch den Konsum von Kaffee und koffeinhaltigen Getränken erklären. Die erhaltenen Werte im Kläranlagenablauf aber zeigen deutlich die gute Abbaubarkeit von Koffein innerhalb der Kläranlage.

Was die Analyse von Komplexbildnern, Industriechemikalien, Nonylphenolverbindungen und Hormonen im Kläranlagenzulauf und -ablauf betrifft, so kann festgestellt werden, dass in keinem der getesteten Abwässer Hormongehalte nachgewiesen werden konnten. Auch der Komplexbildner 1,3-PDTA wurde in keinem der überprüften Abwässer detektiert. Die mittleren, gemessenen Gehalte an Substanzen, der eben genannten Stoffgruppen, werden in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Mittlere Konzentrationen an Komplexbildnern, Industriechemikalien und Nonylphenolverbindungen

Vorlage	NTA	EDTA	DTPA	4-Nonylphenol techn.	Octyl- phenol	Bis- phenol A	NP1EO	NP2EO
	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]
Kläranlagen- zulauf	353333	273333	10133	1217	75	6933	3597	1137
Kläranlagen- ablauf	4788	217778	8150	253	35	2033	51	38

Dabei kommt es bei allen Substanzen, mit Ausnahme von EDTA und DTPA zu einem relativ guten Abbau innerhalb des Kläranlagendurchlaufes.

8.2 Auswertung der Laborversuche

Im Zuge der Laborversuche wurden in Summe rund 400 Titrations zur Überprüfung des erzielbaren Abbaus von EDTA im Abwasser durchgeführt. Mittels Gleichung 22 und Gleichung 21 konnte aus dem Verbrauch an Titer jeweils die EDTA-Konzentration ermittelt werden. Um zwischen den einzelnen Titrations eine Vergleichbarkeit zu schaffen, wurde für alle Versuche der relative EDTA-Abbau ermittelt. Im Folgenden wird, um eine bessere Übersicht zu bewahren, darauf verzichtet die einzelnen Ergebnisse der ermittelten EDTA-Konzentrationen tabellarisch aufzulisten. Aus der Darstellung der Trendkurven ist die Effektivität des EDTA-Abbaus klar erkennbar und zwischen den einzelnen Versuchsreihen vergleichbar. Nachfolgend werden die Ergebnisse der in Kapitel 7.1.3 beschriebenen Versuche ausgewertet.

8.2.1 Variation verschiedener Eindüsungskörper

Das Abwasser LKH310108 mit einem pH-Wert von 7,2 und einer Temperatur von 16,77 °C wurde über die genannten Eindüsungskörper behandelt und im institutseigenen Labor hinsichtlich CSB und DOC untersucht. Das Redoxpotenzial der Vorlage betrug 135,8 mV und die Leitfähigkeit lag bei 1,79 mS/cm. Im Zuge dieser Vorversuche wurden die Eindüsungskörper primär hinsichtlich ihrer Funktionsfähigkeit und der möglichen Auswirkung auf den Ozongehalt im Abwasser untersucht. Mittels Ozonteststäbchen wurde schon vor Versuchsbeginn die Produktion von Ozon durch den Generator nachgewiesen.

Die Analyse der gelösten Ozongehalte im Abwasser ist im Anhang D in Abbildung 98 dargestellt. Dabei wird auch die Problematik dieses Messverfahrens deutlich. Reales Abwasser weist nämlich eine sehr starke Eigentrübung auf, welche die Messergebnisse der fotometrischen Bestimmung verfälscht. Es kann daher festgestellt werden, dass die fotometrische Bestimmung des gelösten Ozons im Wasser nur bei sehr klarem Abwasser, oder bei deionisiertem, mit EDTA versetztem Abwasser ein sinnvolles Messverfahren darstellt. Dies erklärt auch die Tatsache, dass beim Einsatz mancher Eindüsungskörper nach der Behandlung weniger gelöstes Ozon vorhanden war als zuvor.

Die Änderung von CSB und DOC im Zuge der Ozonierung wird in Abbildung 34 gezeigt. Allgemein kann bei einer Abnahme des CSB und des DOC von einer Produktion und der Wirkung eines Oxidationsmittels ausgegangen werden.

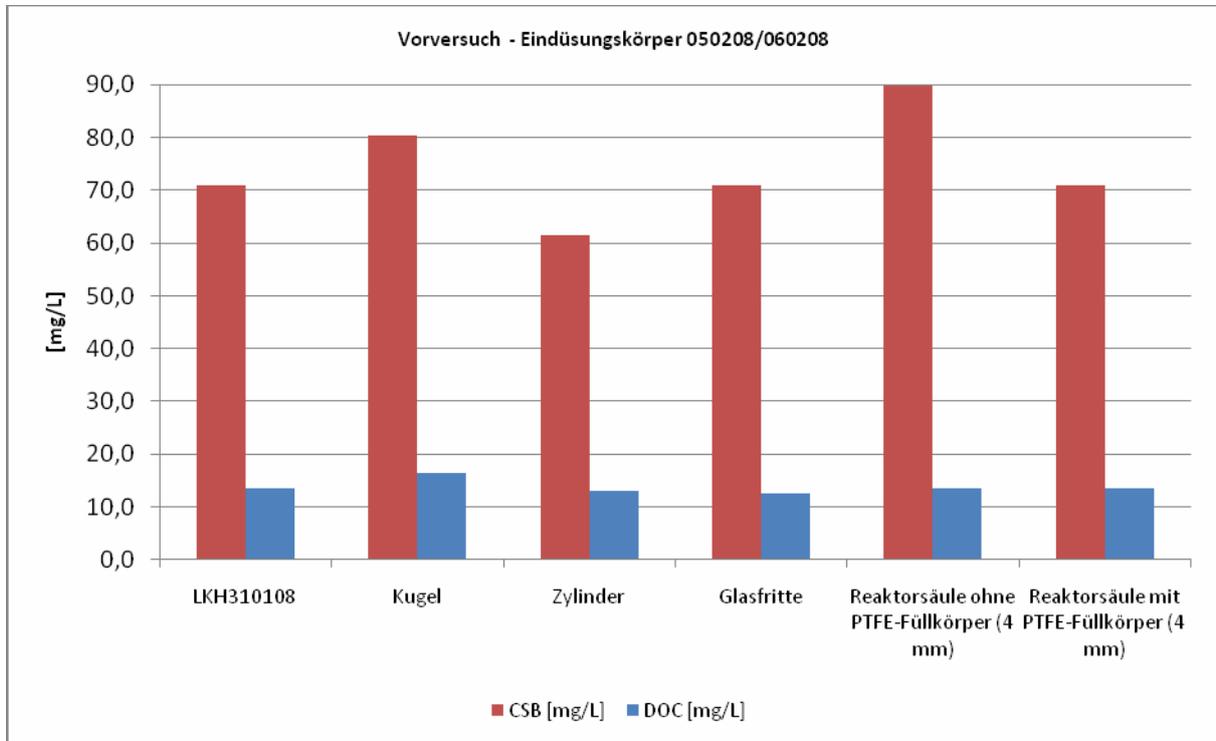


Abbildung 34: Änderung von CSB und DOC in Abhängigkeit vom Eindüsungskörper

Allen Versuchen ist gemeinsam, dass sich schon nach etwa 3 Minuten ein deutlich klarerer Farbton des Abwassers einstellte. Dies ist klarerweise durch die bleichende und oxidative Wirkung des Ozons zu begründen. Diesen Unterschied kann man deutlich erkennen, wenn man das 30 Minuten lang behandelte Abwasser mit der Vorlage vergleicht, wie Abbildung 35 zeigt.



Abbildung 35: Vergleich zwischen unbehandeltem (links) und ozoniertem Abwasser (rechts)

Im Zusammenhang mit den verwendeten Eindüsungsaggregaten konnte beim porösen Zylinder festgestellt werden, dass im unteren Drittel des Körpers absolut keine Bläschenbildung und Eindüsung stattfand. Die Idee der Verwendung einer Reaktorsäule wurde vollständig verworfen, da sich bei Einsatz von Füllkörpern der Innenwiderstand des Aggregates derart erhöhte, dass erhebliche Undichtheiten an der Säule hervorgerufen wurden.

Betreffend dem relativen Abbau an EDTA konnte anhand des Vorversuches vom 12.02.2008 festgestellt werden, dass der Abbau bei Verwendung der porösen Kugel am Effektivsten ist. Anhand von Abbildung 36 wird dies verdeutlicht.

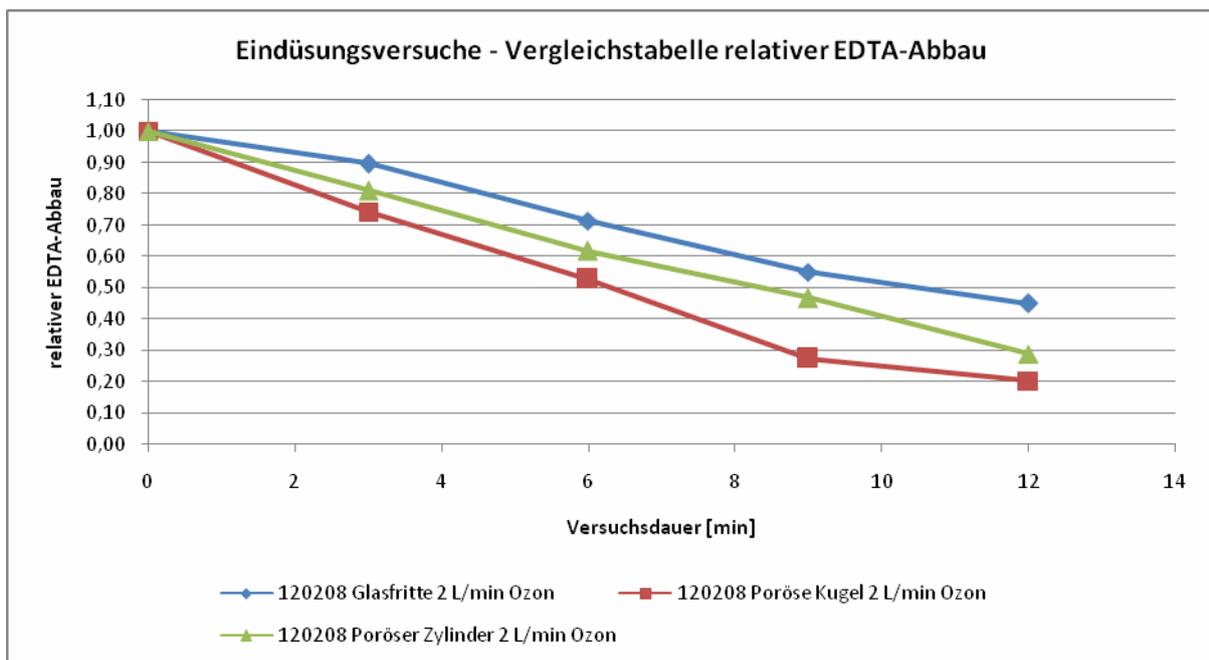


Abbildung 36: Eindüsungsversuche der Vorversuchsphase

Mit ihrer runden Form weist die Kugel eine sehr gute Oberfläche für eine gleichmäßige Bläschenbildung auf, was durch den guten, relativen Abbau von EDTA bestätigt wurde. Für die nachfolgenden Kreislaufversuche für die eine Wasserstrahlpumpe, als Venturi-Injektor, das primäre Ozoneindüsungsaggregat darstellte, sollte daher die poröse Kugel als Zusatzaggregat dienen.

8.2.2 Kreislaufversuche

Anhand der Kreislaufversuche mit Venturi-Injektor sollte die Eignung etwaiger Zusatzaggregate überprüft werden.

Vergleich verschiedener Zusatz-Eindüsungsaggregate bei Venturi-Injektor-Verwendung

Die Ergebnisse dieser Versuche mit und ohne poröser Kugel sowie mit Einsatz der selbst entwickelten Eindüsungsbox werden im Anhang D in Abbildung 99 und Abbildung 100 gezeigt.

Dabei stellte sich heraus, dass bei vollständigem Verzicht auf ein weiteres Zusatzaggregat, neben dem Venturi-Injektor bessere Ergebnisse beim relativen EDTA-Abbau erzielt werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch Nachschaltung eines Zusatzaggregates am Einlassschlauch des Ozon-Wasser-Gemisches in den Reaktorbehälter im Schlauch selbst ein relativ großer Widerstand aufgebaut wird. Dieser Schlauchwiderstand kann soweit führen, dass die Ozoneindüsung aufgrund des Gegendruckes gehemmt wird und die Funktion des Venturi-Injektors zum Erliegen kommt.

Im Zuge der Messungen mittels Tupperbox wurden bei Verwendung der Schlauchpumpe auch erstmals bessere Saugeigenschaften am Venturi-Injektor selbst beobachtet. Die Ergebnisse des EDTA-Abbaus waren aber auch hierbei nicht so gut, wie beim Weglassen von Zusatzaggregaten. Eine weitere Erkenntnis aus diesen Versuchsreihen ist, dass sich der Förderstrom an Ozon nicht merklich im Abbau von EDTA erkennen lässt. Sprich eine Ozonförderrate von 0,5 L/min wäre für den Effekt, des EDTA-Abbaus genauso gut geeignet wie eine Ozonförderrate von 2 L/min. Dies wird jedoch in einem der folgenden Versuche noch genauer untersucht. Da sich der Tupperbehälter als nicht merklich effektives Zusatzaggregat erwiesen hat, wird in zukünftigen Versuchen Abstand von seiner Verwendung genommen.

Direktvergleich zwischen anodischer Oxidation und Ozonierung im Kreislaufversuch

Beim Vergleich von anodischer Oxidation und Ozonierung lag die Erkenntnis der besseren Eignung einer Schlauchpumpe für den Ozonierungsbetrieb noch nicht vor, woraufhin diese Untersuchungen mithilfe der Membranpumpe durchgeführt wurden. Diese Ergebnisse werden im Anhang D in Abbildung 101 gezeigt. Bei Betrachtung der beiden Abbaukurven lässt sich erkennen, dass die anodische Oxidation die eindeutig besseren Abbauraten erreicht. Bereits zu Beginn der Behandlung, nach rund 30 Minuten wurden bereits rund 60 % des ursprünglich vorhandenen EDTA's abgebaut, wohingegen die Ozonierung zu diesem Zeitpunkt lediglich einen Abbau von rund 20 % vorweisen konnte.

Untersuchung des Betriebsparameters Ozoneindüsung

Die Verwendung der Schlauchpumpe stellte sich als hervorragende Wahl für die Umwälzung des Abwassers heraus, was sich auch in einer vermehrten Bläsebildung beim Einlassschlauch in den Reaktorbehälter zeigte.

Die Ergebnisse der Messungen werden in Abbildung 37 dargestellt. Der eingestellte Wasserdurchfluss von 300 rpm entsprach dabei einem Wasserdurchsatz von rund 64 L/h. Anhand dieser Darstellung ist erkennbar, dass eine verminderte Ozoneindüsungsrate zu einem verbesserten EDTA-Abbau führt. Die Abbaukurve verläuft für die Versuche mit geringer Ozoneindüsung deutlich steiler als für jene mit höheren Gasförderraten. Der höhere relative EDTA-Abbau im Vergleich zu den zuvor dokumentierten Versuchen ist auf den hohen Pumpendurchsatz von 64 L/h zurückzuführen, da dieser zuvor nur in einem Bereich von 26 L/h bis 35 L/h getestet worden war.

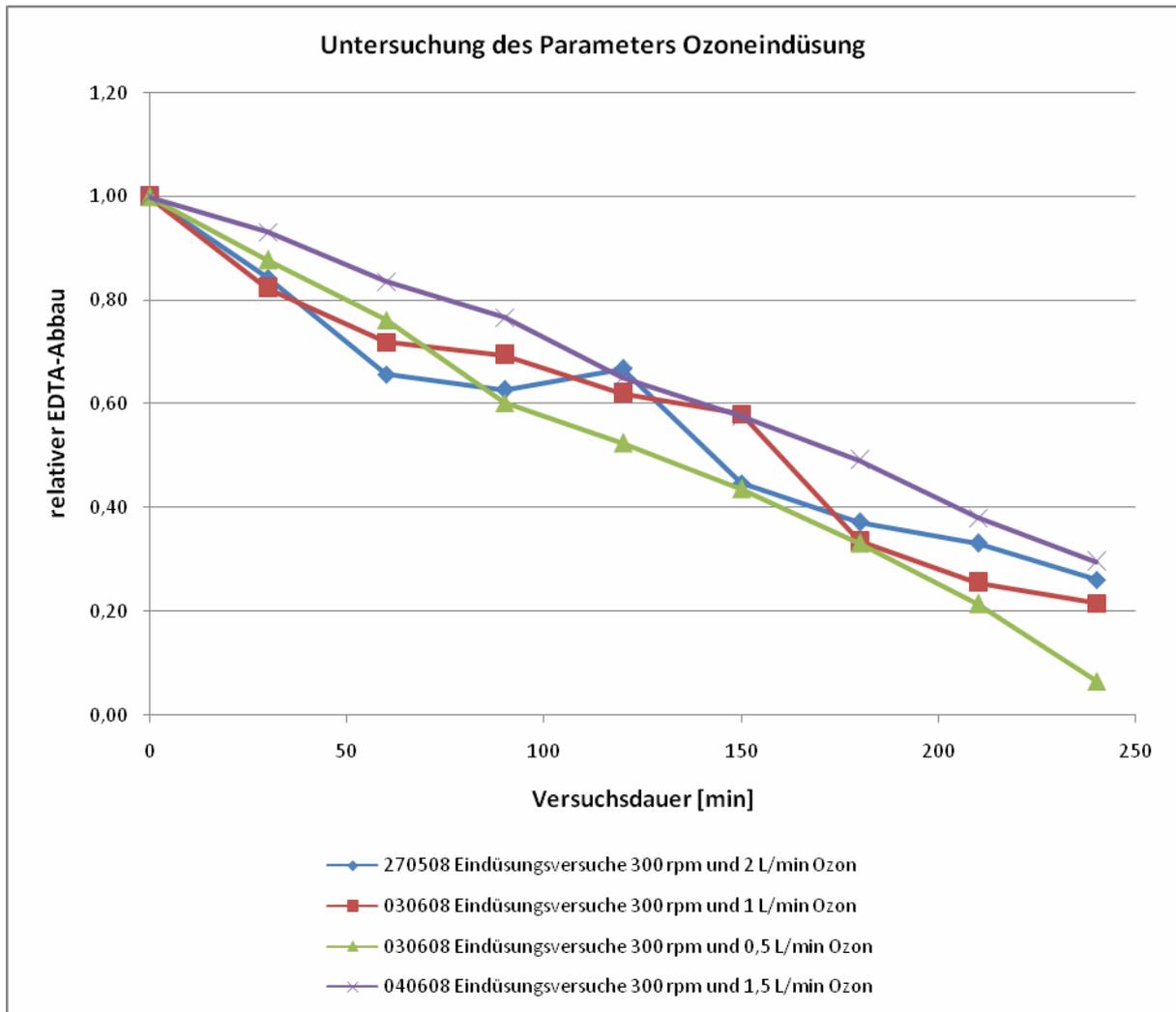


Abbildung 37: EDTA-Abbau bei variiert Ozoneindüsungsrate

Untersuchung des Betriebsparameters Pumpendurchsatz

Da sich eine Ozoneindüsungsrate von 0,5 L/min in den vorhergehenden Untersuchungen als sehr vorteilhaft herausstellte, wurde sie innerhalb dieser Versuchsreihe konstant gehalten. Mittels der Ergebnisse der Titrations, die in Abbildung 38 gezeigt werden, konnte die Annahme bestätigt werden, dass mit höherem Pumpendurchsatz auch die Abbaurrate des EDTA steigt. Eine Verifizierung dieses Effektes kann bei Variationen der Pumpleistung in Verbindung mit nachfolgender Analyse des Umweltbundesamtes in einem der anschließenden Kapitel der Versuchsauswertungen angestellt werden.

Um die Versuchsauswertungen der komplexometrischen Titrations vollständig gesammelt vorliegen zu haben, werden im nachfolgenden Kapitel die Ergebnisse der Untersuchungen im Zusammenhang mit dem Einsatz des statischen Mischers behandelt. Die Ergebnisse der Analysen des Umweltbundesamtes werden im darauffolgenden Kapitel nachgeliefert.

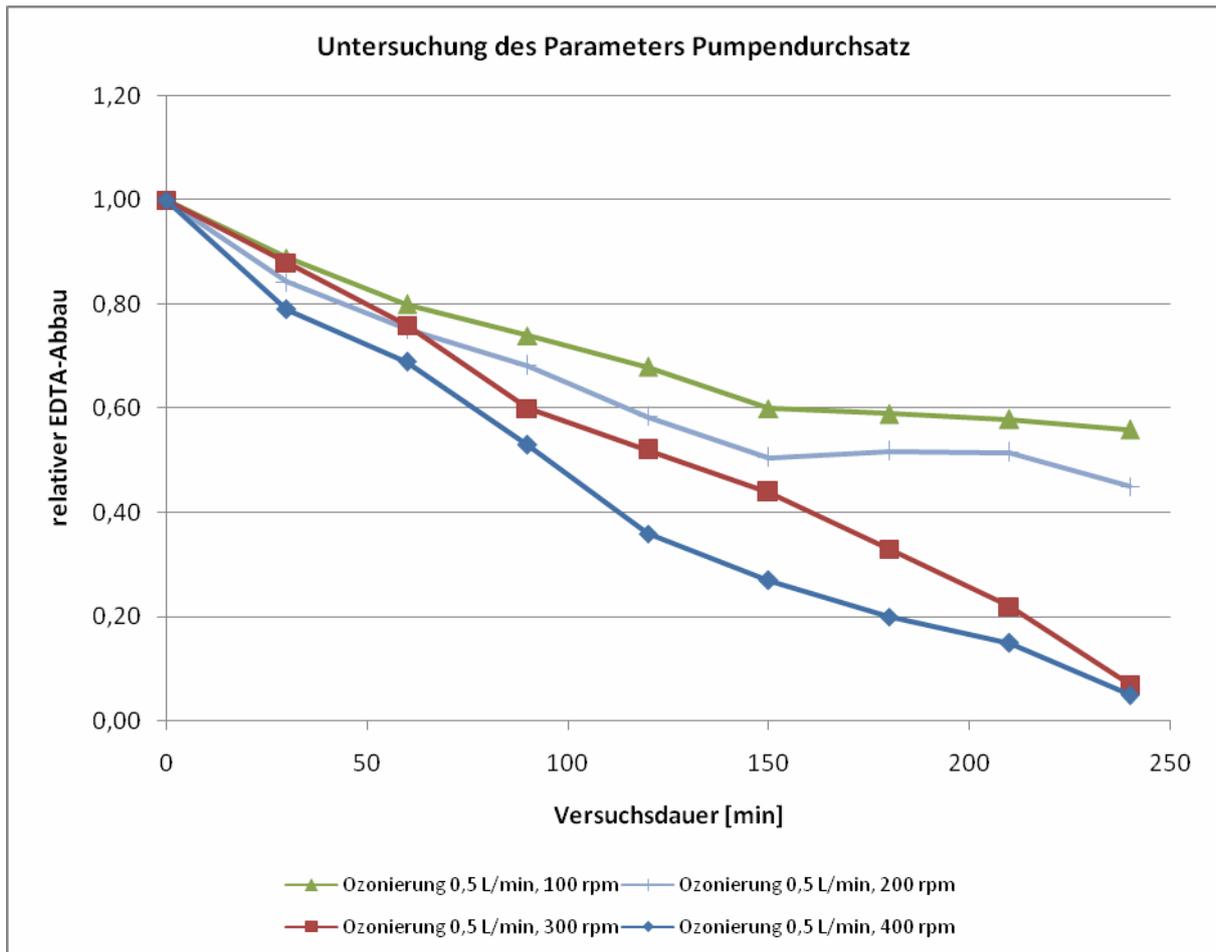


Abbildung 38: EDTA-Abbau bei variiertem Pumpendurchsatz

8.2.3 Beeinflussung der Ozonierung durch den statischen Mischer

Der Einbau des statischen Mixers funktionierte, durch seine modulare Bauweise, problemlos. Auch die Einstellung der Mischerstufe ist mit wenigen Handgriffen mithilfe eines Inbusschlüssels durchführbar.

Die Ergebnisse der Untersuchungen des EDTA-Abbaus bei unterschiedlichen Einstellungen des statischen Mixers sowie bei unterschiedlichen Durchflussgeschwindigkeiten werden in Abbildung 39 dargestellt.

Anhand der vorliegenden Untersuchungsergebnisse wird deutlich, dass mit einer Verengung der Mischerstufe und der daraus resultierenden verstärkten Quervermischung des Ozon-Wasser-Gemisches auch eine Verbesserung des EDTA-Abbaues einhergeht. Da die Anlage auch bei der Mischerstufe 4 ohne größere Behinderung infolge einer Widerstandserhöhung im Schlauchsystem funktioniert, ist bei dieser Einstellung der beste EDTA-Abbau erkennbar. Mit zunehmender Durchflussgeschwindigkeit ist rein optisch auch eine vermehrte Bläschenbildung beobachtbar.

Das heißt, je enger die Mischerstufe gestellt wird, und je höher der Pumpendurchsatz, desto besser ist die Bläschenbildung und damit verbunden der EDTA-Abbau.

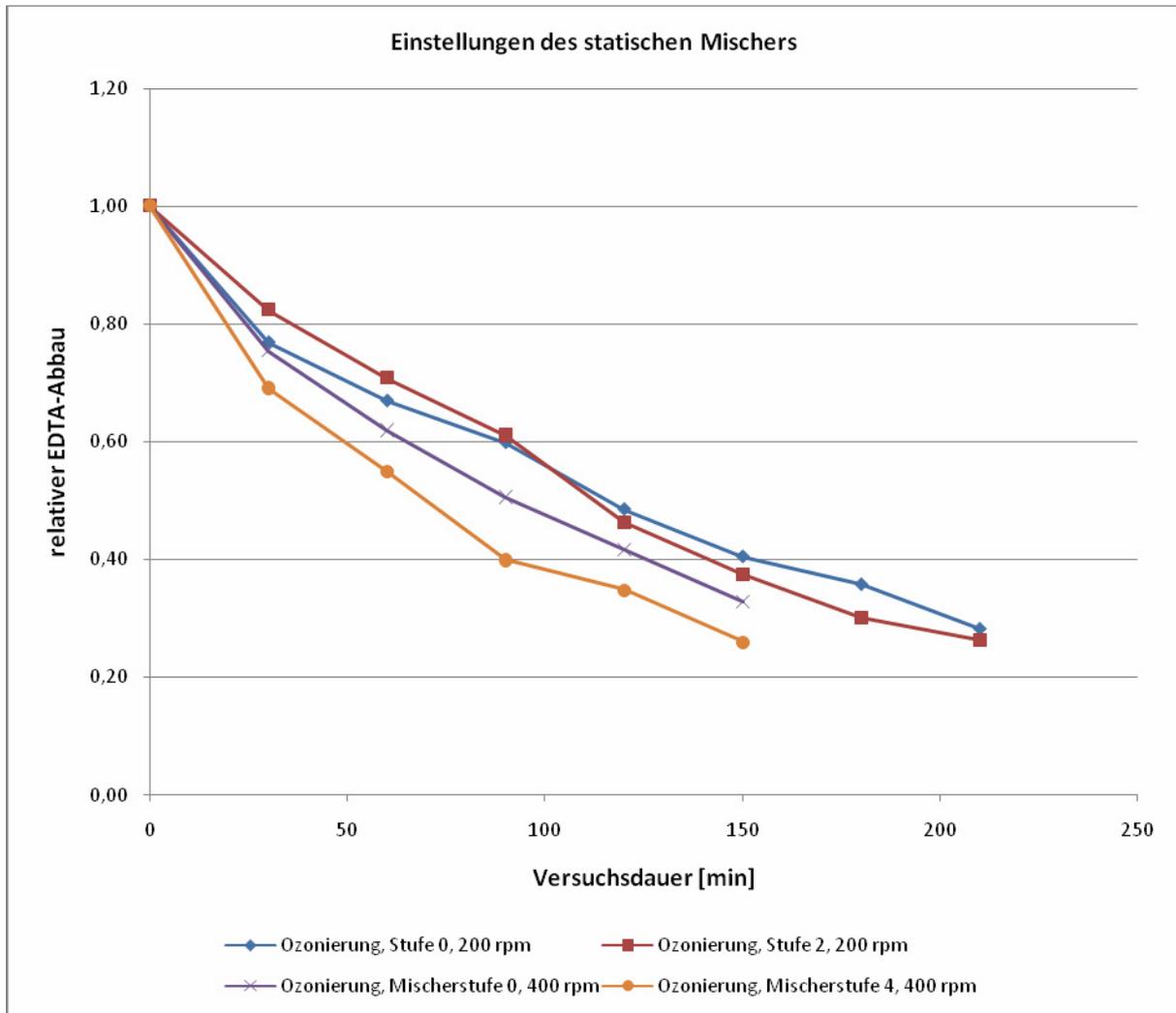


Abbildung 39: EDTA-Abbau bei unterschiedlichen Einstellungen des statischen Mixers

8.2.4 Laborversuche mit anschließender UBA-Analyse

Bei den Untersuchungen, die einer anschließenden Analyse durch das Umweltbundesamt in Wien unterzogen wurden, wurde in einer ersten Versuchsreihe der Einfluss der Behandlungsdauer auf den Abbau von Pharmaka untersucht. Die Temperatur der Vorlage lag bei 16,87 °C und der pH-Wert bei 7,8. Die Werte für Leitfähigkeit und Redoxpotenzial lagen bei 0,59 mS/cm und 62,5 mV. Was den Ozongehalt innerhalb des Abwassers nach den unterschiedlichen Behandlungszeiten betrifft, so werden die Ergebnisse von insgesamt zwölf fotometrischen Bestimmungen gemittelt in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Mittlere Ozongehalte nach unterschiedlicher Ozonierungsdauer

Zeit [min]	Ozongehalt [mg/L]
0	0,69
30	0,58
60	0,57
90	0,49

Da die Ozongehalte normalerweise mit längerer Behandlungsdauer ansteigen sollten, muss auch an dieser Stelle auf die Problematik realer Abwasservorlagen für die Methode der fotometrischen Bestimmungen verwiesen werden. Daher wurde auch hier bei den Folgeversuchen auf eine fotometrische Bestimmung verzichtet, wenn das Abwasser grobe Verschmutzungen oder eine starke Eigenfärbung aufwies.

Betrachtet man jedoch die Abbauraten der untersuchten Leitsubstanzen, stellt sich ein deutliches Bild dar. Die Ergebnisse der UBA-Analysen werden in Tabelle 13 aufgelistet.

Tabelle 13: Abbau der Leitsubstanzen nach unterschiedlicher Ozonierungsdauer

Bezeichnung	CSB	DOC	Carbama- zepin	Dia- zepam	Trimetho- prim	Erythro- mycin	Koffein
	[mg/L]	[mg/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]
Vorlage LKH180608	408	104	51,0	14,0	870	< 20	540000
190608 Ozonierung: 30 min	375	94	34,0	11,0	680	< 20	330000
190608 Ozonierung: 60 min	491	110	21,0	6,0	560	< 20	240000
190608 Ozonierung: 90 min	630	99	6,2	2,3	200	n. n.	150000

Die Gehalte der Stoffe Sulfamethoxazol, Josamycin und Roxithromycin lagen sowohl bei der Vorlageprobe des LKH-Abwassers als auch bei den behandelten Proben stets unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze. Tabelle 13 lässt klar erkennen, dass es bei allen Arzneimittelwirkstoffen im Zuge zunehmender Behandlungsdauer zu einer zunehmenden Eliminierung bzw. zu einem zunehmenden Abbau dieser Substanzen kommt. So können bei Carbamazepin Abbauraten bis hin zu 88 % und bei Diazepam bis zu 84 % erreicht werden. Trimethoprim wird ebenfalls bis zu 77 % und Koffein bis zu 72 % eliminiert. Die Gehalte an Erythromycin lagen ohnehin bereits innerhalb der Vorlage unterhalb der Bestimmungsgrenze von 20 ng und wurden nach einer Behandlungsdauer von 90 min bis auf technisch nicht nachweisbare Gehalte reduziert.

Klar verbessert wurde, durch die verlängerte Behandlungsdauer, die Verringerung der Eigenfärbung des Abwassers. Lag diese zu Versuchsbeginn noch bei $0,4 \text{ m}^{-1}$ wurde sie nach 30 min auf $0,3 \text{ m}^{-1}$ reduziert und erreichte schon nach 60 min den Endwert von $0,1 \text{ m}^{-1}$. Dieser Effekt ist auch rein optisch zu erkennen, alleine wenn man die behandelten Proben in Abbildung 73, im Anhang B betrachtet.

Bei den Untersuchungen zur Feststellung des Einflusses der Pumpleistung auf den Abbau der Leitsubstanzen wurden die in Tabelle 14 dargestellten Ergebnisse ermittelt.

Tabelle 14: Abbau der Leitsubstanzen bei unterschiedlicher Pumpleistung

Bezeichnung	Carbama- zepin	Sulfa- methoxazol	Dia- zepam	Trimetho- prim	Erythro- mycin	Josa- mycin	Koffein
	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]
Vorlage RHV170908	480	220	19	130	92	23	94
170908 Ozonierung: 0,5 L/min, 100 rpm	85	97	14	27	40	< 20	52
170908 Ozonierung: 0,5 L/min, 200 rpm	4	73	16	< 20	< 20	n. n.	43
170908 Ozonierung: 0,5 L/min, 300 rpm	< 2	48	13	< 20	< 20	n. n.	40
170908 Ozonierung: 0,5 L/min, 400 rpm	n. n.	40	14	< 20	< 20	n. n.	35

Da es sich bei den durchgeführten Versuchen um Durchlaufversuche mit einem einzigen Durchgang durch den Venturi-Injektor handelte, kann festgestellt werden, dass mit Erhöhung der Pumpleistung eine bessere Verwirbelung im Venturi-Injektor und damit eine verbesserte Wechselwirkung zwischen der Gas- und Wasserphase eintritt, wodurch die Eliminierung von Pharmaka gefördert wird. Auch bei EDTA trat dieser Effekt auf, jedoch nur in Form einer Abbaurrate von maximal 15 %. 1,3-PDTA wurde weder in der Vorlage, noch in einer der Folgeuntersuchungen detektiert.

Anhand des Kombinationsversuches zwischen anodischer Oxidation und Ozonierung bei nahezu denselben Betriebsbedingungen war es möglich festzustellen, ob die Ergebnisse jenen der Titrationsbestimmungen des EDTA-Abbaus ähneln würden. Die Ergebnisse dieser Analysen werden in Tabelle 15 gezeigt. Auf eine vergleichende grafische Darstellung wird an dieser Stelle verzichtet, da ein Großteil der Arzneimittelwirkstoffe bereits innerhalb der ersten Verfahrensstufe bis unter die Nachweisbarkeitsgrenze eliminiert wurde. Das zu behandelnde Abwasser wies ein Redoxpotenzial von 135,3 mV und eine Leitfähigkeit von 1,51 mS/cm auf. Die Temperatur und der pH-Wert der Vorlage betragen 10,13 °C und 7,1.

Auffällig ist, dass bei Carbamazepin, Sulfamethoxazol, Trimethoprim, Erythromycin und Koffein mittels Ozonierung ein besserer Abbau erzielt wurde als mit der anodischen Oxidation. Lediglich bei Diazepam, EDTA und den Trübungswerten erwies sich die anodische Oxidation mit den aktuellen Betriebsparametern als effektiveres Behandlungsverfahren.

Strebt man eine Kombination der beiden Behandlungsverfahren an, so erwies es sich als deutlich effektiver, als erste Behandlungsstufe die anodische Oxidation einzusetzen und das vorbehandelte Abwasser im Anschluss einer Ozonierung zu unterziehen. Auch eine verbesserte Färbung und Trübung nach einer solchen Anordnung der Behandlungsaggregate sprechen für diese Kombination der beiden Verfahrensstufen. Bei

umgekehrter Verfahrensreihenfolge behindern die, bei der Ozonierung entstehenden, Gasbläschen entscheidend den Kontakt des Abwassers mit der Elektrodenoberfläche.

Tabelle 15: Abbau der Leitsubstanzen bei Kombinationsversuchen

Bezeichnung	Carbamazepin	Sulfamethoxazol	Diazepam	Trimethoprim	Erythromycin	Josamycin	Roxithromycin	Koffein
	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]
Vorlage RHV281008	600	140	7,7	230	200	110	72	29
Anodische Oxidation 2 A, 26 L/h	200	72	7,0	25	< 20	n. n.	n. n.	26
Ozonierung 0,5 L/min, 26 L/h	n. n.	50	7,3	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	22
1. Stufe: Ozonierung, 2. Stufe: Anodische Oxidation	21	44	12,0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	< 20
1. Stufe: Anodische Oxidation, 2. Stufe: Ozonierung	n. n.	n. n.	< 2	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	23
	CSB	DOC	NTA	EDTA	1,3-PDTA	DTPA	Färbung	Trübung
	[mg/L]	[mg/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[1/m]	[FAU]
Vorlage RHV281008	79,4	9,3	1300	130000	n. n.	< 5000	0,2	13
Anodische Oxidation 2 A, 26 L/h	84,0	10,0	3000	100000	n. n.	n. n.	0,0	7
Ozonierung 0,5 L/min, 26 L/h	79,4	7,6	1900	110000	n. n.	n. n.	0,0	11
1. Stufe: Ozonierung, 2. Stufe: Anodische Oxidation	84,0	9,8	1900	96000	n. n.	n. n.	0,2	7
1. Stufe: Anodische Oxidation, 2. Stufe: Ozonierung	81,7	10,6	3300	87000	n. n.	n. n.	0,1	4

8.3 Auswertung der Technikumsversuche

Auf der errichteten Technikumsanlage stellte sich die zeitgleiche Probenahme zur Herstellung der Tagesmischproben (TM) sowie der Zweitagesmischproben (ZTM) als erste große Herausforderung dar. Die Installation der automatischen Probenahmesoftware erleichterte zwar die Arbeit, konnte aber keinen Betrieb ohne ständige Betreuung ermöglichen. Mindestens eine Probenahmestelle musste händisch bedient werden. Durch dieses viersekündige händische Beprobieren konnte nicht immer dieselbe Menge an Abwasser, in den Reaktorbehälter abgefüllt werden. Zudem war eine genau zeitgleiche Probenahme nicht immer möglich, da man sich nur am Umschaltgeräusch der Ventile orientieren konnte.

Da sich auch bei den Technikumsversuchen dieselben Probleme mit der fotometrischen Bestimmung von Trübung und Färbung ergaben, wird an dieser Stelle auf eine genaue Auswertung dieser Ergebnisse verzichtet.

Bei den Analysen der Leitsubstanzen zeigte sich, dass 1,3-PDTA sowie auch die Hormone Estriol, Estradiol und Ethinylestradiol weder in den Vorlagen, noch in den behandelten Abwässern detektiert werden konnten.

Einfluss des statischen Mixers auf den Abbau von Pharmaka im Kläranlagenablauf

Im Zuge der ersten Versuchsreihen auf dem Areal der Kläranlage des RHV Leoben am 11.02, 12.02. und am 24.02.2009 konnte neben dem Effekt der Ozonierung auf Pharmaka im Technikumsmaßstab auch das Potenzial des statischen Mixers untersucht werden.

Bei den Handmessungen der wichtigsten Betriebsparameter wurden die in Tabelle 16 Tabelle 1 gezeigten Werte ermittelt. Dabei lässt sich feststellen, dass bei der Behandlung mittels Ozon das Redoxpotenzial des Abwassers deutlich ansteigt, wohingegen pH-Wert, Temperatur und auch die Leitfähigkeit keine wesentlichen Änderungen bei einer Ozonierung zeigten.

Tabelle 16: Vor-Ort-Analysen auf der Technikumsanlage

Versuchstag	unbehandeltes Abwasser				ozoniertes Abwasser			
	pH	T	Lf	Redoxpotenzial	pH	T	Lf	Redoxpotenzial
	[-]	[°C]	[mS]	[RmV]	[-]	[°C]	[mS]	[RmV]
11.02.2009	7,32	9,9	1,336	-	7,34	9,9	1,344	-
12.02.2009	7,38	9,9	1,366	138,2	7,41	9,9	1,371	142,0
24.02.2009	7,30	10,2	1,112	196,7	7,25	10,1	1,102	230,0

Anhand der nachfolgenden Säulendiagramme soll der Abbau der Leitsubstanzen im Zuge der beschriebenen Behandlung des Abwassers veranschaulicht und zugleich die Größenordnung der Pharmakagehalte vor und nach der Behandlung eingegrenzt werden.

In Abbildung 40 wird die Ozonierung ohne Mischereinsatz der Ozonierung mit Einsatz des statischen Mixers gegenübergestellt. Wie ersichtlich ist, findet für alle Leitsubstanzen unabhängig vom Mischereinsatz eine Eliminierung statt. Ohne Einsatz des statischen Mixers liegen die Abbauraten von Carbamazepin bei rund 16 % und sinken bei Mischereinsatz auf 5,3 %. Auch bei Trimethoprim, Roxithromycin und Josamycin zeigen sich ähnliche Vorteile beim Verzicht auf den Mischer. Betrachtet man aber den Abbau von Diazepam mit 22 %, Sulfamethoxazol mit 51 %, Erythromycin mit 26 % und Koffein mit rund 9 % sind klare Vorteile des Mischereinsatzes zu erkennen. Um diesen Effekt genauer beobachten zu können, wurde auch in allen Folgeuntersuchungen eine Möglichkeit geschaffen, um eine Tagesmischprobe mit Mischereinsatz und eine Tagesmischprobe ohne Mischereinsatz zu erhalten.

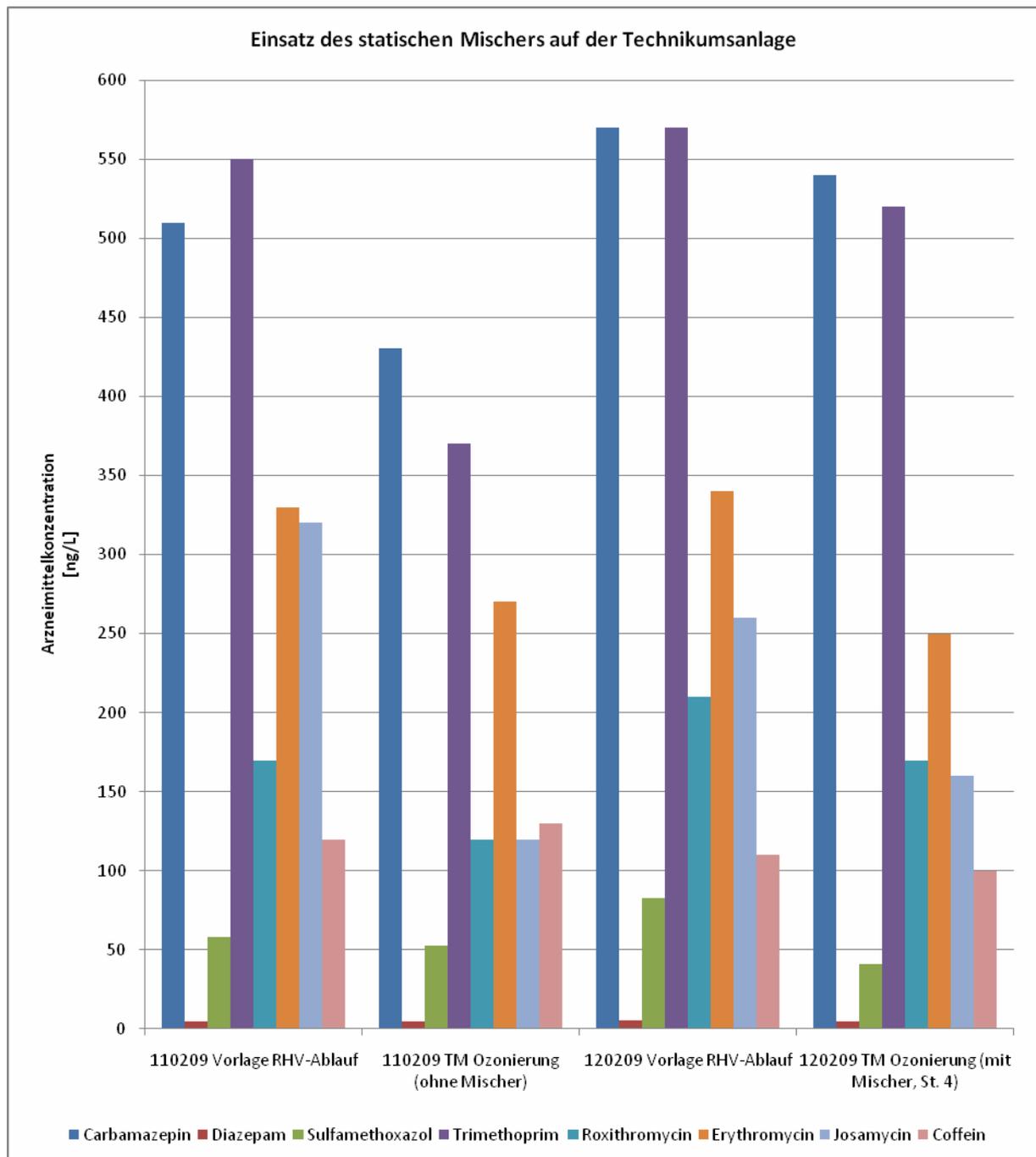


Abbildung 40: Abbau der Leitsubstanzen bei Ozonierung im Technikumsmaßstab

Um die Beeinflussung des Abbaus der Leitsubstanzen durch Einsatz des statischen Mixers bei der Behandlung derselben Vorlage untersuchen zu können, wurde bei der Ozonierung am 24.02.2009 eine Tagesmischprobe ohne und mit Mischereinsatz erstellt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden in Abbildung 41 gezeigt.

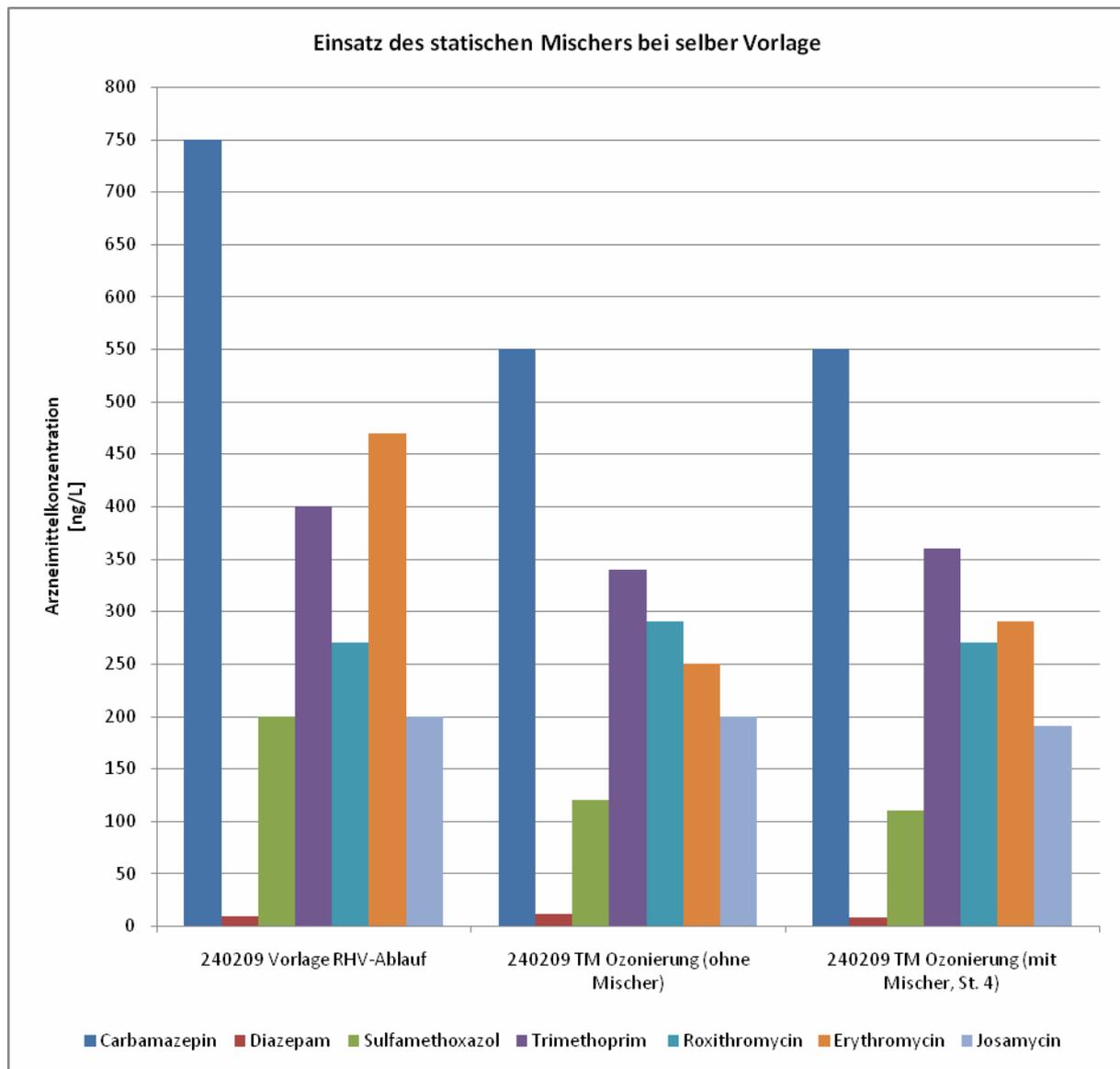


Abbildung 41: Abbau der Leitsubstanzen bei selber Vorlage

Dabei zeigen sich für Carbamazepin, Roxithromycin und Koffein die annähernd gleichen Abbauraten. Als bessere Verfahrenskombination kann man hierbei klar vom Einbau des statischen Mixers profitieren, da dessen Einsatz sowohl bei Diazepam, mit 14 %, bei Sulfamethoxazol, mit 45 %, und bei Josamycin, mit rund 5 %, zu den besseren Abbauraten führt. Dies bestätigt die Ergebnisse der Laborversuche, dass nämlich durch Einsatz des statischen Mixers die Quervermischung des Gas-Wasser-Gemisches gefördert wird und es somit zu einer besseren Kontaktierung und damit gesteigerter Reaktionsfähigkeit für Ozon mit den Wasserinhaltsstoffen und Arzneimittelwirkstoffen kommt.

Kombination von anodischer Oxidation und Ozonierung

Im Zuge der Technikumsversuche wurden auch verschiedene Kombinationsversuche mit der angrenzenden Technikumsanlage zur Behandlung von Abwasser mittels anodischer Oxidation durchgeführt. Da diese Anlage ebenso modular aufgebaut war wie die

Ozonierungsanlage, und auch auf dem identen Schlauchanschlussystem basierte, konnten diese Kombinationen ohne großen Aufwand durchgeführt werden.

Da aus den beiden vorangegangenen Abbildungen die Größenordnung des Abbaues der Leitsubstanzen ohnehin hervorgeht, wird im Anschluss die prozentuale Abbaurate als Vergleichskriterium zwischen den einzelnen Versuchsergebnissen herangezogen. Die einzelnen Abbauraten werden dabei jeweils auf die Ausgangskonzentration der Vorlage bezogen. Somit wird es möglich alle Versuchsreihen der Technikumsversuche auf ihre Effektivität des Abbaues der Leitsubstanzen untereinander zu vergleichen. Um die prozentualen Abbauraten zu vervollständigen, werden in Tabelle 17 neben den gemittelten Ergebnissen der Kombinationsversuche vom 25.02. und 27.02.2009 auch nochmals die gemittelten Abbauraten der Untersuchungen von 11.02. bis 24.02.2009 zusammengefasst.

Tabelle 17: Gemittelte prozentuale Abbauraten der ersten Technikumsversuche

Behandlung	Carbama- zepin	Dia- zepam	Sulfa- methoxa- zol	Tri- metho- prim	Roxi- thro- mycin	Ery- thro- mycin	Josa- mycin	Koffein	EDTA	DTPA
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Ozonierung (o. Mischer)	21	0	24	24	15	33	31	0	2	9
Ozonierung (mit Mischer)	16	15	48	9	10	32	22	9	7	0
Anodische Oxidation	10	0	48	30	41	22	37	28	13	43
Anodische Oxidation u. Ozonierung (o. Mischer)	28	0	49	53	74	61	73	34	14	38
Anodische Oxidation u. Ozonierung (mit Mischer)	34	0	60	58	70	64	77	33	12	39

Die Ergebnisse für NTA werden dabei nicht aufgelistet, da für diesen Komplexbildner kein Abbau in den Analysen verzeichnet wurde. Auch Diazepam ließ sich lediglich mit Einsatz des statischen Mixers zu maximal 15 % abbauen und zeigte in den restlichen gemittelten Versuchen keinen Abbautrend.

Anhand der vorliegenden Tabelle wird klar, dass nur Carbamazepin und Erythromycin ein besseres Abbauverhalten bei der Ozonierung zeigen. Alle anderen Leitsubstanzen werden, unabhängig vom Einsatz des statischen Mixers, mittels anodischer Oxidation besser abgebaut.

Kombiniert man beide Behandlungsverfahren, stellt sich grundsätzlich heraus, dass die Abbauraten aller Leitsubstanzen dadurch deutlich gesteigert werden. Auch hier kann durch den Einsatz des statischen Mixers bei vielen Leitsubstanzen noch eine Verbesserung der

Abbauraten erzielt werden. So steigert der Durchgang durch den statischen Mischer bei einer anodischen Oxidation und anschließenden Ozonierung den Abbau von Carbamazepin von 28 auf 34 % und den Abbau von Sulfamethoxazol von 49 auf 60 %.

2-Tages-Kombinationen zur Bestimmung der optimalen Verfahrensreihenfolge

Im Zuge der Technikumsversuche wurde anhand zweier Zwei-Tages-Mischproben untersucht, ob eine vorgeschaltete Ozonierung oder eine vorgeschaltete anodische Oxidation bei einer möglichen Verfahrenskombination zu besseren Abbauraten bei den Leitsubstanzen führt. Diese Kombinationsversuche wurden von 02.03.2009 bis 05.03.2009 durchgeführt. Die aus der Analyse enthaltenen prozentualen Abbauraten werden in Tabelle 18 zur Gegenüberstellung aufgelistet.

Tabelle 18: Prozentuale Abbauraten der Leitsubstanzen in 2-Tages-Kombinationsversuchen

Bezeichnung	Carbamazepin	Diazepam	Sulfamethoxazol	Trimethoprim	Roxithromycin	Erythromycin	Josamycin	Koffein
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
ZTM Anod. Ox.	21	0	0	27	15	60	79	0
ZTM Anod. Ox. und Ozonierung (o. Mischer)	48	5	0	71	61	89	97	0
ZTM Anod. Ox. und Ozonierung (mit Mischer)	57	0	35	78	85	97	97	0
ZTM Ozonierung (o. Mischer)	0	0	38	10	33	18	32	13
ZTM Ozonierung (mit Mischer)	0	16	10	17	5	23	52	0
ZTM Ozonierung (mit Mischer) u. anod. Ox.	0	24	0	29	66	81	82	0
	NTA	EDTA	DTPA	4-Nonylphenol	Octylphenol	Bisphenol A	NP1EO	NP2EO
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
ZTM Anod. Ox.	45	12	26	59	0	79	0	0
ZTM Anod. Ox. und Ozonierung (o. Mischer)	53	18	33	55	0	97	0	0
ZTM Anod. Ox. und Ozonierung (mit Mischer)	6	9	24	45	0	98	0	0
ZTM Ozonierung (o. Mischer)	38	31	14	17	0	25	5	17
ZTM Ozonierung (mit Mischer)	41	31	17	0	0	36	10	9
ZTM Ozonierung (mit Mischer) u. anod. Ox.	24	42	24	48	0	79	0	0

Bei näherer Betrachtung fällt auf, dass hierbei für Octylphenol sowie für NP1EO und NP2EO kein bzw. nur ein minimaler Abbau erfolgt ist, jedoch lagen die detektierten Gehalte dieser Substanzen auch in nur sehr geringen Mengen vor, da über die Kläranlage selbst schon ein der Hauptanteil dieser Substanzen bis hin zum Kläranlagenablauf abgebaut wird.

Betrachtet man nun den Abbau der Pharmaka näher, so lässt sich prinzipiell abermals bestätigen, dass der Einsatz des statischen Mischers zur Verbesserung der Abbauraten entscheidend beiträgt. Diazepam und Koffein lassen sich mit den vorliegenden Gehalten sehr schwer abbauen wie die entsprechenden Abbauraten von maximal 24 % und maximal 13 % zeigen.

Weiters lässt sich aus diesen Ergebnissen darauf schließen, dass eine vorgeschaltete anodische Oxidation und darauffolgend eine Ozonierung, mit Einbau des statischen Mischers, zu den effektivsten und besten Abbauraten der Leitsubstanzen führen. Dies bestätigt die Ergebnisse aus den Laborversuchen und kommt auch bei wirtschaftlicher Betrachtung zu tragen. Da nämlich die anodische Oxidation grundlegend zu einem besseren Abbau der untersuchten Leitsubstanzen führt und die gemessenen Gehalte sich ohnehin im Nanogramm-Bereich bewegen, wäre eine weitere Ozonierung für viele Substanzen nicht mehr zielführend, da man nach der ersten Behandlungsstufe ohnehin von keinem Gefahrenpotenzial der Wirkstoffe mehr ausgehen kann.

Einfluss der Position des statischen Mischers auf den Abbau der Leitsubstanzen

Im Zuge der erhaltenen Ergebnisse dieses Versuches kann auch hier abermals die gesteigerte Abbauleistung verbunden mit dem Einsatz des statischen Mischers beobachtet werden. Vergleicht man die Ergebnisse mit den Abbauraten der 2-Tages-Mischprobe vom 05.03.2009, so wird deutlich, dass eine Nachschaltung des statischen Mischers nach der anodischen Oxidation beispielsweise bei Carbamazepin (29 % Abbau), Diazepam (46 % Abbau), Sulfamethoxazol (38 % Abbau) und Roxithromycin (80 % Abbau) zu verbesserten Eliminierungsraten führt, als dies durch Nachschaltung des Mischers, unmittelbar nach der Ozonierung, der Fall gewesen ist. Bei den restlichen Leitsubstanzen liegen die Abbauraten im selben Bereich wie bei der Vorschaltung des statischen Mischers.

9 Abschließende Betrachtung der Versuchsergebnisse

Abschließend sollen die erhaltenen Ergebnisse und Erfahrungswerte der Labor- und Technikumsphase des Projektes innerhalb dieses Kapitels nochmals näher betrachtet werden.

Als eines der größten Schwierigkeiten im Zuge der Versuchsdurchführung stellte sich der ungenügende Druckaufbau am Ozongenerator selbst heraus. Bei zu großen Widerständen am Schlauchsystem, beispielsweise durch den Einbau poröser Körper, verhinderte der Gegendruck einen Unterdruckaufbau am ozonseitigen Einlass des Venturi-Injektors, wodurch mehrmals Wasser aus dem Venturi-Injektor in den Innenraum des Ozongenerators gelangte. Dies führte unweigerlich zu Schäden an der Generatoreinheit. Erst nach der Optimierung der Gas führenden Schlauchverbindungen mit der Kathodenröhre im Generatorinneren wurde ein ausreichender Druckaufbau für einen fehlerfreien Betrieb gewährleistet. Durch zusätzlichen Einbau eines Rückschlagventils auf der Technikumsanlage konnte die Betriebssicherheit noch weiter erhöht werden.

Ein Großteil der erhaltenen Messwerte im Laborbereich beruht auf den Ergebnissen der Methode der komplexometrischen Titration. Dabei wurden alle Titrationsen zwar immer von ein und derselben Person durchgeführt, was aber die genaue Bestimmung des Farbumschlagpunktes nicht wirklich vereinfachte. Der Farbübergang von blau nach rot vollzog sich in vielen Fällen über einen sehr weitläufigen Bereich, wodurch der tatsächliche Übergang oftmals nur abgeschätzt werden konnte. Besonders bei realen Abwässern aus dem Krankenhausbereich und der Kläranlage war der Umschlagspunkt oftmals sehr schwer zu identifizieren.

Was die im Krankenhausabwasser und die im Abwasser der Kläranlage detektierten Gehalte der ausgewählten Leitsubstanzen betrifft, so vielen besonders im Krankenhausabwasser die extrem hohen Gehalte an Koffein auf. Dies ist damit zu begründen, dass diese Proben aus einer Mischkanalisation bezogen wurden, was bedeutet, dass es hierbei zu Verdünnungseffekten durch Eintrag von Niederschlagswässern und Abwässern aus dem Sanitär- und Küchenbereich kommt. Da die Proben dieses Abwassers allesamt immer am Vormittag gezogen worden waren, ist die Wahrscheinlichkeit sehr groß, dass die hohen Koffeinkonzentrationen durch das Entleeren von Kaffeeresten aus der Krankenhausküche zustande gekommen sind.

Die höheren Konzentrationen der gemessenen Leitsubstanzen im Kläranlagenablauf gegenüber den Konzentrationen im Krankenhausabwasser beruhen möglicherweise auf der Tatsache, dass die mittlere Aufenthaltsdauer bei stationären Krankenhausaufenthalten in den letzten Jahren stark rückläufig ist und viele Behandlungen in ambulanter Form durchgeführt werden. Die an Patienten verabreichten Arzneimittel gelangen in Folge schließlich über private Haushalte in kommunale Kläranlagen und werden im Ablauf in den vorliegenden Konzentrationen detektiert.

Betreffend der optimalen Betriebsweise des Behandlungsverfahrens wurden bereits im Laborbereich, neben den Kreislaufversuchen, sogenannte Durchlaufversuche durchgeführt, die vom Prinzip her der späteren, einmaligen Ozonierung im kontinuierlichen Betrieb auf der Technikumsanlage entsprechen. Dieser kontinuierliche Betrieb empfiehlt sich, wenn ein einmaliger Behandlungsdurchgang für den erfolgreichen Abbau der unerwünschten Pharmaka ausreichend ist. Liegt jedoch eine erhöhte Schadstoffbelastung im Abwasser vor, muss die entsprechende Abwassermenge über einen Reaktorbehälter solange im Kreislauf geführt werden, bis die gewünschten Grenzwerte erreicht werden.

Was einen möglichen Einsatz der entwickelten Behandlungsanlage im großtechnischen Anwendungsbereich - eventuell als weiteren Behandlungsschritt innerhalb einer kommunalen Kläranlage - betrifft so muss dieser Überlegung zugrunde gelegt werden, dass der verwendete Ozongenerator und seine Betriebsweise eher für den Laboreinsatz geeignet sind. Die kompakten Generatoren würden in dieser Konfiguration nicht auf einer Kläranlage eingesetzt werden. Unter der Annahme einer Durchflussrate von rund 400 m³/h für den Kläranlagenablauf würde eine Ozondosis von bis zu 15 g/m³ für einen effektiven Abbau von Arzneimittelstoffen benötigt werden, wodurch rund 5 kg/h an Ozon generiert werden müssten. Dabei stößt das eingesetzte Verfahren schon alleine hinsichtlich der kontinuierlichen Versorgung mit Sauerstoff über Druckgasflaschen an seine logistischen und wirtschaftlichen Grenzen. Mit rund 36 Euro an Kosten pro 50 L-Sauerstoffflasche würden die ständigen Kosten dabei enorm ausfallen. Neben diesen Faktoren ist der Ozongenerator generell nicht für einen solchen Größenmaßstab bzw. zum Abbau von Substanzgehalten im mg/L-Bereich entwickelt worden.

Anhand der erhaltenen Untersuchungsergebnisse konnte sowohl primär im Bereich von kommunalen Kläranlagen als auch bei Abwässern aus Krankenhäusern die potenzielle Eignung des konzipierten Behandlungsverfahrens zur Ozonierung von Arzneimittelwirkstoffen nachgewiesen werden. Auf der errichteten Technikumsanlage konnten in Einzelversuchen mittlere Abbauraten bis zu rund 50 % erzielt werden (48 % für Sulfamethoxazol, 52 % für Josamycin). Bei Kombination mit einer Behandlungsanlage, die nach dem Verfahren der anodischen Oxidation arbeitete, konnten die mittleren Abbauraten für manche Pharmaka auf bis zu 98 %, bis unter die Nachweisbarkeitsgrenze, gesteigert werden. Im direkten Vergleich stellte sich jedoch das Behandlungsverfahren mittels anodischer Oxidation in den meisten Fällen als effektiveres Abbauverfahren heraus. Es stellt sich daher die grundsätzliche Frage, ob im Falle einer angedachten Verfahrenskombination eine zweite Behandlungsstufe, in Form einer Ozonierung, überhaupt noch wirtschaftlichen Sinn machen würde.

Angesichts der geringen Vorlagenkonzentrationen der untersuchten Leitsubstanzen in den beprobten Abwässern ist oftmals schon eine Verfahrensstufe ausreichend um eine Behandlung bis unter die entsprechende Nachweisgrenze zu erzielen. Dies stellt aber noch keine Garantie dafür dar, dass in diesen Minimalgehalten kein Risikopotenzial von diesen Arzneimittelwirkstoffen ausgeht.

10 Zusammenfassung

Arzneimittel werden in der Human- und Veterinärmedizin in großen Mengen eingesetzt, was in Folge auch zu Abbau- und Verlagerungsvorgängen dieser Stoffe in unserer Umwelt führt. Es steht fest, dass mittlerweile in einer Vielzahl von Oberflächen- und Grundwässern, mit pharmazeutischen Reststoffen, von denen manche bis zu neunzig Prozent in ihrer ursprünglichen oder biologisch aktiven Form ausgeschieden werden, belastet sind. Neben der ökologischen Relevanz für die aquatische Umwelt gewinnen diese Stoffe auch hygienische Relevanz, wenn belastete Gewässer zur Trinkwassergewinnung herangezogen werden.

Die vorliegende Untersuchung bestätigt, dass auch in Österreich sowohl das Abwasser von Kläranlagen als auch das Abwasser von Krankenhäusern mit Rückständen von Arzneimittelwirkstoffen belastet sein kann. Im Zuge verschiedener Beprobungen, die über eine Zeitspanne von fünfzehn Monaten verteilt waren, wurden im Zu- und Ablauf einer österreichischen Kläranlage Gehalte von je bis zu 0,5 µg/L Carbamazepin und Trimethoprim sowie je bis zu 0,2 µg/L Sulfamethoxazol, Josamycin und Roxithromycin detektiert. Die Gehalte von Koffein im Abwasser lagen sogar bei bis zu 116 µg/L. Auch die Ergebnisse der Untersuchungen von Krankenhausabwässern stehen diesen Ergebnissen um nichts nach. Hierbei wurden sogar Koffeingehalte von bis zu 500 µg/L und Trimethoprimgehalte von bis zu 1,7 µg/L erreicht.

Eine Lösung für dieses Problem stellt der Einsatz von Ozon zur Aufbereitung der belasteten Abwässer dar. Ozon, eines der stärksten molekularen Oxidationsmittel, kann einerseits auf direktem Weg oder andererseits durch Radikalbildung in kürzester Zeit sowohl anorganische als auch organische Wasserinhaltsstoffe oxidieren und so erheblich zur Reinigung von Wässern beitragen. Die Reaktionswege von Ozon stellen dabei sehr komplexe Mechanismen dar, bei denen meist eine Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten auftreten kann. Durch die Ozonierung kann der problematische Einsatz von Chlor oder anderen Chemikalien bei der Wasserentkeimung vermieden werden.

Mittels eines, von der Fa. Oxy3 entwickelten, kompakten Ozongenerators konnte über das Prinzip der Corona-Entladung Ozon produziert werden. In den Laboratorien des Instituts für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik wurde eine Behandlungsanlage zur Ozonierung von mit Pharmaka, Industriechemikalien und Komplexbildnern belasteten Abwässern aufgebaut und das bestmögliche Kontaktierungsverfahren für die Wechselwirkung von Ozon und Wasser bestimmt. Durch den Einsatz einer handelsüblichen Wasserstrahlpumpe konnte die Ozoneindüsung im Laborbereich über das Venturi-Prinzip erfolgreich realisiert werden. Weitere Optimierungen an der Laborversuchsanlage wurden sowohl anhand von Untersuchungen des EDTA-Abbaus als auch über Analysen zuvor definierter Leitsubstanzen des Umweltbundesamtes durchgeführt. Anhand der erhaltenen Ergebnisse aus dem Laborbereich konnten, neben dem generellen Nachweis des Abbaus der Leitsubstanzen, auch Überlegungen über die Gestaltung der Behandlungsanlage im Technikumsmaßstab angestellt werden.

Auf der entwickelten Technikumsanlage konnte eine direkte Ozonierung des Kläranlagenablaufwassers durchgeführt werden. Da beide Anlagen, sowohl im Labor, als auch auf der Kläranlage modular aufgebaut waren und unmittelbar neben einer zweiten Abwasserbehandlungsanlage, die mittels anodischer Oxidation arbeitete, errichtet worden waren, konnte anhand von Kombinationsversuchen die Effektivität des jeweiligen Verfahrens untersucht werden. Sowohl für die Ozonierung als auch für vergleichende Untersuchungen mittels anodischer Oxidation konnte ein Abbau der Leitsubstanzen nachgewiesen werden. Dabei stellte sich eine Kombination aus beiden Verfahren als beste Behandlungsform von belastetem Abwasser dar. Durch eine erste Behandlungsstufe in Form einer anodischen Oxidation und einer anschließenden Ozonierung konnten die mittleren Abbauraten für manche Pharmaka auf bis zu 98 %, teilweise bis unter die Nachweisgrenze, gesteigert werden.

Trotz der in dieser Arbeit oder im Zuge vergleichbarer Studien ermittelten Gehalte an Pharmaka in den untersuchten Abwässern, bleibt festzustellen, dass die im Wasser gefundenen Spurenkonzentrationen von Arzneimittelrückständen (im ng/L-Bereich) unterhalb der pharmakologischen Wirkschwelle liegen. Daher ist nach heutigem Erkenntnisstand, eine Gefährdung der menschlichen Gesundheit durch Aufnahme von eventuell belastetem Wasser unwahrscheinlich. Da aber in Bezug auf pharmazeutische Reststoffe bislang keine eindeutigen Grenzwerte im Wasser festgelegt wurden, wäre es sinnvoll eine Risikoabschätzung über eine eventuelle Langzeitwirkung dieser Stoffe in aquatischen Systemen anzustellen, um eventuelle Gefährdungspotenziale und damit eine humantoxikologische Bedeutung minimieren zu können.

Durch den Einsatz der Ozontechnologie und durch die Kombination mit anderen Verfahren, wie beispielsweise der anodischen Oxidation, wird es möglich auch diese Spurenkonzentrationen, innerhalb eines ökonomisch sinnvollen Rahmens, größtenteils zu eliminieren.

11 Verzeichnisse

11.1 Literatur

- [1] Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen (Hrsg.): Wege zu einem nachhaltigen Umgang mit Süßwasser. Berlin, Heidelberg, Jahresgutachten 1997, 1997.
- [2] Europäische Kommission, http://ec.europa.eu/research/rtdinfo/40/article_481_de.html, Stand: 07.10.2009.
- [3] <http://www.arges.at/pharmed/phm-start>, Stand: 09.11.2009.
- [4] Sattelberger, R.: Arzneimittelrückstände in der Umwelt – Bestandsaufnahme und Problemdarstellung. Wien: Umweltbundesamt GmbH, 1999. – ISBN 3-85457-510-6
- [5] http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Arzneimittel_in_der_Umwelt.JPG, Stand: 02.10.2009.
- [6] Raloff, J.: Drugged Waters. In: Science News, Bd. 153, Nr. 03/12, 1998.
- [7] Hirsch, R.; et al.: Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. The Science of the Total Environment, 225, 1999; 109-118; Elsevier Verlag.
- [8] Lorenz, J.: Remobilisierung von Schwermetallen aus ruhenden Gewässersedimenten durch EDTA und NTA bei aerober und anaerober Wasserphase. Karlsruhe: Universität Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, 1997.
- [9] BGBl. II 2001/304. Verordnung des Bundesministers für soziale Sicherheit und Generationen über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TWV).
- [10] Norm DIN 2000. Zentrale Trinkwasserversorgung. Beuth-Vertrieb GmbH, Berlin.
- [11] Österreichisches Lebensmittelbuch (Codex Alimentarius Austriacus). Codexkapitel B1 Trinkwasser.
- [12] Pschera, S.: Abwasserbehandlung mit Ozon – Klassifizierung von Abwasser zur optimierten Verfahrensgestaltung in der Kreislaufwirtschaft. Karlsruhe: Oldenbourg Verlag, 1997. – ISBN 3-486-26404-4
- [13] <http://de.wikipedia.org/wiki/Ozon>, Stand: 01.10.2009.
- [14] Bailey, P. S.: Ozonation in Organic Chemistry - Olefinic Compounds. Bd. 1, New York: Academic Press, 1978.
- [15] Morrison, R. T.; Boyd, R. N.: Lehrbuch der organischen Chemie. 3. Aufl., Weinheim: Verlag Chemie, 1986.

- [16] http://www.lifetech.cz/de/applications_d.htm, Stand: 26.11.2009.
- [17] Holleman, A.; Wiberg, N.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. München: Ludwig-Maximilians-Universität-München, Institut für Anorganische Chemie, de Gruyter Verlag, 1995. – ISBN: 3-11-012641-9
- [18] Fischer, G. W.: Neue Ozon-Generatoren für Forschung und industrielle Anwendung. In: Chemie in Labor und Biotechnologie. Bd. 5, 1991.
- [19] Hoikins, J.; Lindner, E.: Chemie für Ingenieure. 12. Aufl., Weinheim: Wiley-VCH, 2001. – ISBN 3-527-30279-4
- [20] Bailey, P. S.: Organic groupings reactive toward ozone mechanisms in aqueous media. In: Evans, F. L. (Hrsg.): Ozone in water and wastewater treatment. Michigan: Ann Arbor Science, 1972.
- [21] <http://chemfinder.cambridgesoft.com>, Stand: 26.11.2009.
- [22] Gilbert, E.: Anwendung von Ozon in der Trinkwasseraufbereitung. In: Bartz, W. J.; Wippler, E. (Hrsg.): Ozonanwendung in der Wasseraufbereitung. Expert-Verlag, 1984.
- [23] Holluta, J.: Das Ozon in der Wasserchemie. GWF Wasser-Abwasser, 1963.
- [24] http://lenntech.de/systeme/ozon/daten/ozon_daten.htm, Stand: 20.10.2009.
- [25] Ruck, W.: Wirkung von Ozon auf die Flockbarkeit gelöster organischer Stoffe aus mechanisch und biologisch geklärtem Abwasser. Stuttgart: Universität Stuttgart, 1992. - Dissertation
- [26] Gimbel, R.; Jekel, M.; Ließfeld, R.: Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren. In: Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW) (Hrsg.): Lehr- und Handbuch Wasserversorgung. Bd. 6, München: Oldenbourg Industrieverlag, 2004. – ISBN 978-3-8356-6365-7
- [27] Mortimer, C. E.: Chemie. 6. Aufl., Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1996. – ISBN 3-13-102766-5
- [28] Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften: Richtlinie für die Verwendung von Ozon zur Wasseraufbereitung. Köln: Carl Heymanns Verlag.
- [29] Vanysek, P.: Elektrochemical Series. In: Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland: CRC Press Inc, 1994.
- [30] Hoignè, J.: The chemistry of ozone in water. In: Stucki, S. (Hrsg.): Process Technologies for Water Treatment. New York: Plenum Press, 1988.

- [31] Taube, H.: Photochemical Reactions of Ozone in Solution. Trans. Farad. Soc., 1957.
- [32] Peyton, G. R.: Int. Conf. Physiochemical Biol. Detoxif. Hazardous Wastes. Bd. 1, 1988.
- [33] Suppan, F.: Ozoneintrag in Wasser. In: Bartz, W. J.; Wippler, E. (Hrsg.): Ozonanwendung in der Wasseraufbereitung. Expert-Verlag, 1984.
- [34] Cater, S. R.; et al.: A Second Generation Enhanced Oxidation Process for Process and Groundwater Remediation. Water Pollution Research Journal of Canada, 1992.
- [35] Römpp, E.: Römpp Chemielexikon – Ozon. Bd. 4, 1991.
- [36] Meuli, K.: Kann Wassertechnik mithelfen, die Natur zu erhalten?. Eau: Eau usées, 1989.
- [37] Brambilla, A. M.; et al.: Ozone oxidation of Polyethoxylated Alcohols. 1993.
- [38] Servais, P.; Billen, G.; Hascoët, M. C.: Determination of the Biodegradable Fraction of Dissolved Organic Matter in Waters. 1987.
- [39] <http://wedecoag.com>, Stand: 22.12.2009.
- [40] Langlais, B.; Reckhow, D.; Brink, D.: Ozone in water treatment: application and engineering : Cooperative Research Report. AWWA Research Foundation, Compagnie générale des eaux, Lexis Publishers, Paris, 1991. – ISBN 0-873-71474-1
- [41] Kunanz H.: Abbau-Versuche mit einem Ozongenerator. Leoben: Montanuniversität Leoben, Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik. 2008. - Bakkalaureatsarbeit
- [42] Gaia, F.; Menth, A.: Neue Hochleistungs-Ozonerzeuger und ihr Anwendungspotential. In: IOA-Internationale Ozonvereinigung (Hrsg.): Wasser. Berlin: Colloquium Verlag, 1981.
- [43] <http://lenntech.de/funktionsprinzip-eines-ozongenerators.htm>, Stand: 20.10.2009.
- [44] <http://lenntech.de/effektive-ozonerzeugung.htm>, Stand: 20.10.2009.
- [45] Nissen, J.: Rationelle Erzeugung und Anwendung von Ozon. Braunschweig: Universität Braunschweig, Fakultät für Maschinenbau und Elektrotechnik, 1986. - Dissertation
- [46] Oxy3 Ozongeräte Produktion GmbH: Bedienungsanleitung Oxy3 O-1011. Bruck an der Mur. Stand: 25.10.2009.

- [47] Bredtmann, M.: Über Absorptionsvorgänge des Ozons in der Wassertechnologie. 1979.
- [48] Vauck, W. A.; Müller, H.: Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, 1992. – ISBN 3-342-00629-3
- [49] <http://www.ozone.ch/gasandwater/mazzei/images/injector.gif>, Stand: 07.11.2009.
- [50] <http://www.carl-roth.de/catalogue/catalogue.do>, Stand: 07.11.2009.
- [51] <http://www.enaly.com/venturi.html>, Stand: 07.11.2009.
- [52] <http://www.mischer.com/aktuell/statischemischer/statische-mischer-1.htm>, Stand: 07.11.2009.
- [53] Grosz-Röll, F.; Bättig, J.; Moser, F.: Gas/Flüssig-Stoffübergang in statischen Mischern. 1983.
- [54] Viebahn-Hänsler, R.: Ozon-Sauerstoff-Therapie. Heidelberg: Karl F. Haug Verlag, 1999. – ISBN 3-8304-7018-5
- [55] <http://lenntech.de/systeme/ozon/zerstoerer/ozon-vernichter.htm>, Stand: 08.11.2009.
- [56] BGBl. 1983/185. Arzneimittelgesetz (AMG).
- [57] Klimont, J.; et al.: Österreichische Gesundheitsbefragung 2006/07 – Hauptergebnisse und methodische Dokumentation. Wien: Bundesanstalt Statistik Österreich (Statistik Austria), 2007. – ISBN 978-3-902611-04-8
- [58] Scharf, S.; et al.: Arzneimittelwirkstoffe im Zu- und Ablauf von Kläranlagen. Wien: Umweltbundesamt GmbH, 2002. – ISBN 3-85457-624-2
- [59] Bound, J. P.; Voulvoulis, N.: Household Disposal of Pharmaceuticals as a Pathway for Aquatic Contamination in the United Kingdom. London: Imperial College London, Centre for Environmental Policy. 2005.
- [60] <http://www.whitehousedrugpolicy.gov/drugfact/disposal.mov>, Stand: 15.11.2009.
- [61] Götz, K.; Keil, F.: Medikamentenentsorgung in privaten Haushalten – Ein Faktor bei der Gewässerbelastung mit Arzneimittelwirkstoffen. Frankfurt am Main: Institut für sozial-ökologische Forschung (ISOE) GmbH, 2007. In: Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung, Bd. 19, Nr. 3, Springer-Verlag, Heidelberg, 2007.
- [62] Dieter, H. H.; Schmidt, R.: Gesundheitliche und hygienische Bewertung pharmazeutischer Reststoffe in Trinkwasser. In: Institut für Umweltverfahrenstechnik (IUV) (Hrsg.): Bremer Colloquium Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik 2004 - Pharmazeutische Reststoffe in Abwässern – Vorkommen,

- Gefährdungspotential, Techniken zur Eliminierung. Bremen: Universität Bremen, Institut für Umweltverfahrenstechnik, 2004.
- [63] Rohweder, U.; Friesel, P.: Arzneimittel in der Umwelt – Ergebnisse des BLAC-Untersuchungsprogramms. In: Institut für Umweltverfahrenstechnik (IUV) (Hrsg.): Bremer Colloquium Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik 2004 - Pharmazeutische Reststoffe in Abwässern – Vorkommen, Gefährdungspotential, Techniken zur Eliminierung. Bremen: Universität Bremen, Institut für Umweltverfahrenstechnik, 2004.
- [64] Rohweder, U.; Friesel, P.: Arzneimittel in der Umwelt – Ergebnisse des BLAC-Monitoringprogramms. In: Umweltbundesamt (Hrsg.): Arzneimittel in der Umwelt – Zu Risiken und Nebenwirkungen fragen Sie das Umweltbundesamt. Texte 29/05. Dessau: Umweltbundesamt, 2005. - ISSN 0722-186X
- [65] Schweiger, J.; et al.: Ökotoxikologische Auswirkungen von Arzneimitteln – Endbericht. Augsburg: Bayrisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Abteilung Gewässerökologische Forschung, 2004.
- [66] Berger, M.: Psychische Erkrankungen – Klinik und Therapie. München: Urban & Fischer Verlag, 2004. – ISBN 3-437-22480-8
- [67] <http://www.umweltbundesamt.at/umweltschutz/gesundheit/umwelt/schaedlichestoffe>, Stand: 16.11.2009.
- [68] Schramm, C.; et al.: Carbamazepin und Koffein – Potenzielle Screeningparameter für Verunreinigungen des Grundwassers durch kommunales Abwasser?. Wien: Umweltbundesamt GmbH, 2006. – ISBN 3-85457-859-8
- [69] Derek, C.; et al.: Ozonation of Carbamazepine in Drinking Water. In: Environmental Science and Technology. Bd. 39, Nr. 20, Duebendorf, 2005.
- [70] http://www.drogen-wissen.de/DRUGS/DW_GE/diazepam.shtml, Stand: 18.11.2009.
- [71] Gans, O.; et al.: Arzneimittelwirkstoffe in der Umwelt – analytische Ergebnisse und Übersicht. In: Wiener Mitteilungen, Arzneimittel in der aquatischen Umwelt, Bd. 178, 2002. Wien: Universität für Bodenkultur, Institut für Wasserversorgung, Gewässerökologie und Abfallwirtschaft, 2002. – ISBN 3-85234-069-1
- [72] <http://www.toxlab.co.uk/images/diazmet.gif>, Stand: 18.11.2009.
- [73] Lüllmann, H.; et al.: Pharmakologie und Toxikologie – Arzneimittelwirkungen verstehen und Medikamente gezielt einsetzen. 16. Aufl., Stuttgart: Georg Thieme Verlag KG, 2006. – ISBN 3-13-368516-3

- [74] Georgopoulpoulos, A.: Josamycin – das bessere Makrolid?. In: Antibiotika Monitor, Wien, Heft 4, 2004. - Downloadbar unter: <http://www.antibiotikamonitor.at>, Stand: 18.11.2009.
- [75] <http://www.infektionsnetz.at/AntibiotikaRoxithromycin.phtml>, Stand: 18.11.2009.
- [76] <http://de.oddb.org/de/drugs/fachinfo/uid/240427>, Stand: 18.11.2009.
- [77] Aktories, K.; et al.: Repetitorium Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie. 2. Aufl., München: Elsevier GmbH, Urban & Fischer Verlag, 2009. – ISBN 978-3-437-42512-7
- [78] <http://www.chemikalienlexikon.de/cheminfo/0160-lex.htm>, Stand: 18.11.2009.
- [79] Prösch, J.; Puchert, W.: Coffein: Vorkommen in Fließgewässern Mecklenburg-Vorpommerns. Schwerin: Landeshygieneinstitut Mecklenburg-Vorpommern, 1997. In: Vom Wasser, Bd. 91, 1997. ISSN 0083-6915
- [80] Schmidt, C. K.: Aminopolycarbonsäuren in der aquatischen Umwelt – Quellen, Umweltverhalten, Toxizitäten und Beseitigung. Bd. 20, Karlsruhe: Technologiezentrum Wasser (TZW) Karlsruhe, 2003. - ISSN 1434-5765
- [81] <http://www.hlug.de/medien/wasser/gewaesserbelastung>, Stand: 18.11.2009.
- [82] Leisewitz, A.; Schwarz, W.: Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Industriechemikalien. Frankfurt/Main: Büro für Umweltforschung und –beratung, 1997.
- [83] Menapace, H.: Arbeitsanweisung Technikumsanlage 4.0. Leoben: Montanuniversität Leoben, Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, 2009.
- [84] Verordnung (EG) Nr. 648/2004 des europäischen Parlaments und des Rates vom 31. März 2004 über Detergenzien (Detergenzienverordnung).
- [85] Rohweder, U.; Friesel, P.: Arzneimittel in der Umwelt – Auswertung der Untersuchungsergebnisse. Hamburg: Behörde für Umwelt und Gesundheit, Institut für Hygiene, 2003.
- [86] <http://www.infektionsnetz.at/AntibiotikaJosamycin.phtml>, Stand: 18.11.2009.
- [87] Sattelberger, R.: Hormonell wirksame Substanzen in der aquatischen Umwelt – Analytische Ergebnisse und Überblick. Wien: Umweltbundesamt GmbH, 2002. – ISBN 3-85457-650-1
- [88] Dodd, M. C.; et al.: Oxidation of Antibacterial Molecules by Aqueous Ozone. In: Environmental Science and Technology. Bd. 40, Nr. 6, Duebendorf, 2006.

- [89] Huber, M. M.; et al.: Oxidation of Pharmaceuticals During Conventional Ozonation and Advanced Oxidation Processes. In: Environmental Science and Technology. Bd. 37, Nr. 5, Duebendorf, 2003.

11.2 Abkürzungsverzeichnis

ΔH	Enthalpie
$^{\circ}C$	Grad Celsius
1,3-PDTA	1,3-Propylendiamintetraessigsäure
a	Jahr
A	Ampere
Abs.	Absatz
AMG	Arzneimittelgesetz
AOP	advanced oxidation process
AOX	Adsorbierbare Organische Halogenverbindungen
AT	Ampere Turns
Aufl.	Auflage
B	Breite
BaQD	1-(2-Benzolsäure)-(1H,3H)-Chinazolin-2,4-dion
Bd.	Band
BG	Bestimmungsgrenze
BGBI.	Bundesgesetzblatt
BLAC	Bund- und Länderausschuss Chemikaliensicherheit
Bq	Bequerel
BQD	1-(2-Benzaldehyd)-(1H,3H)-Chinazolin-2,4-dion
BQM	1-(2-Benzaldehyd)-4-Hydro-(1H,3H)-Chinazolin-2-dion
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
bzw.	beziehungsweise
C	Kohlenstoff
ca.	cirka
CAS	Chemical Abstracts Service
cm	Zentimeter
cm ³	Kubikzentimeter
CPZ	Carbamazepin
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DAB	Trans-10,11-Dihydrocarbamazepin
DIN	Deutsches Institut für Normung
DOC	Dissolved Organic Carbon
DPD	Dipropyl-p-phenylendiamin
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EG	Europäische Gemeinschaft

EN	Europäische Norm
et al.	und andere
EU	Europäische Union
europ.	europäische
EWG	Europäische Wirtschaftsgemeinschaft
Fa.	Firma
FAU	Formazine Attenuation Units
g	Gramm
GC/MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
h	Stunde
H	Höhe
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
HNO	Hals-Nase-Ohren
Hrsg.	Herausgeber
HTL	Höhere Technische Lehranstalt
Hz	Hertz
ISOE	Institut für sozial-ökologische Forschung
IUV	Institut für Umweltverfahrenstechnik
J	Joule
K	Kelvin
KBE	Koloniebildende Einheiten
KBE 22	koloniebildende Einheiten bei 22°C Bebrütungstemperatur
KBE 37	koloniebildende Einheiten bei 37°C Bebrütungstemperatur
kg	Kilogramm
KG	Kommanditgesellschaft
K _H	Henrykonstante
KL	Kreislauf
L	Liter
LC/MS	Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
Lf	Leitfähigkeit
lfd.	laufend
LKH	Landeskrankenhaus
Ltd.	Limited
m	Meter
m ³	Kubikmeter
MAK	maximale Arbeitsplatzkonzentration
mg	Milligramm
min	Minute
Mio.	Millionen
mm	Milimeter
MM	Molmasse

mol	Mol (Stoffmenge, die aus $6,02205 \cdot 10^{23}$ Teilchen besteht)
MW	Mittelwert
n. n.	nicht nachweisbar
ng	Nanogramm
NG	Nachweisgrenze
nm	Nanometer
NO _x	Stickoxide
Nr.	Nummer
NTA	Nitrilotriessigsäure
NTU	nephelometrische Trübungseinheiten
O ₂	Sauerstoff
O ₃	Ozon
OH-Radikale	Hydroxidradikale
ÖNORM	österreichische Norm
Pa	Pascal
p _{i, Gas}	Partialdruck des Gases
PP	Polypropylen
ppm	parts per million
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon)
PVC	Polyvinylchlorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RHV	Reinhaltungsverband
rpm	revolutions per minute (min ⁻¹)
S	Siemens
SAW	synthetisches Abwasser
Sv	Sievert
T	Temperatur
TM	Tagesmischprobe
TOC	Total Organic Carbon (gesamter organischer Kohlenstoff)
TWV	Trinkwasserverordnung
TZW	Technologiezentrum Wasser
UBA	Umweltbundesamt
UV	ultraviolett
V	Volt
vgl.	vergleiche
W	Watt
WHO	World Health Organization
X _{i, Lösung}	Molanteil i im Wasser
z. B.	zum Beispiel
ZTM	Zweitagesmischprobe
µg	Mikrogramm
ψ ₀	Standardpotential

11.3 Tabellen

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften des Ozons	10
Tabelle 2: Standardpotenziale ausgewählter Oxidationsmittel.....	11
Tabelle 3: Verfahren zur Ozonerzeugung	16
Tabelle 4: Vor- und Nachteile beim Einsatz von Umgebungsluft bzw. reinem Sauerstoff	20
Tabelle 5: Technische Daten des Oxy3 O-1011	22
Tabelle 6: Technische Daten von Wasserstrahlpumpe und Venturi-Injektor	26
Tabelle 7: Leitsubstanzen für die Analysen von Labor- und Technikumsversuchen	35
Tabelle 8: Synthetisches Abwasser gemäß EG-Verordnung Nr. 648/2004	51
Tabelle 9: Mittlere Arzneimittelkonzentrationen in den Laborversuchsvorlagen	67
Tabelle 10: Mittlere Arzneimittelkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Kläranlage.....	68
Tabelle 11: Mittlere Konzentrationen an Komplexbildnern, Industriechemikalien und Nonylphenolverbindungen	69
Tabelle 12: Mittlere Ozongehalte nach unterschiedlicher Ozonierungsdauer	75
Tabelle 13: Abbau der Leitsubstanzen nach unterschiedlicher Ozonierungsdauer	76
Tabelle 14: Abbau der Leitsubstanzen bei unterschiedlicher Pumpleistung	77
Tabelle 15: Abbau der Leitsubstanzen bei Kombinationsversuchen.....	78
Tabelle 16: Vor-Ort-Analysen auf der Technikumsanlage	79
Tabelle 17: Gemittelte prozentuale Abbauraten der ersten Technikumsversuche.....	82
Tabelle 18: Prozentuale Abbauraten der Leitsubstanzen in Kombinationsversuchen	83
Tabelle 19: Mikrobiologische Parameter (Anhang I, Teil A TWV)	I
Tabelle 20: Chemische Parameter (Anhang I, Teil B TWV).....	I
Tabelle 21: Chemische und physikalische Indikatorparameter (Anhang I, Teil C TWV).....	II
Tabelle 22: Mikrobiologische Indikatorparameter (Anhang I, Teil C TWV)	III
Tabelle 23: Radioaktivität (Indikatorparameter) (Anhang I, Teil C TWV)	III
Tabelle 24: Stoffe zur Aufbereitung von Trinkwasser.....	IV
Tabelle 25: Kenngrößen für Zu- und Ablauf der elf kommunalen Kläranlagen	IX
Tabelle 26: Einwaagen der synthetischen Abwässer in den Laborversuchen	XXIII

11.4 Abbildungen

Abbildung 1: Eintrag von Arzneimitteln und deren Rückständen in die Umwelt.....	5
Abbildung 2: Resonanzstruktur von Ozon.....	10
Abbildung 3: Reaktionsmodell des Ozonzerfalls	13
Abbildung 4: Aufbau einer „Corona-Entladungseinheit“	17
Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines Röhrenozonerzeugers	18
Abbildung 6: Abhängigkeit der Ozonerzeugung von der Kühlwassertemperatur.....	19
Abbildung 7: Grundlegender Anlagenaufbau	21
Abbildung 8: Aufbau des Oxy3 O-1011	21
Abbildung 9: Oxy3 O-1011	21
Abbildung 10: Schematischer Aufbau eines Venturi-Injektors	24
Abbildung 11: Wasserstrahlpumpe Fa. Carl Roth	25
Abbildung 12: Venturi-Injektor Fa. Enaly M&E	26
Abbildung 13: Reaktorbehälter für Kreislaufversuche im Labormaßstab	27
Abbildung 14: Statischer Mischer Fa. KBG	28
Abbildung 15: Blasenbildung im Mischer	28
Abbildung 16: Ozonvernichter mit Aktivkohlefüllung	29
Abbildung 17: Mögliche Reaktionswege für die Ozonierung von Carbamazepin.....	37
Abbildung 18: Möglicher Bildungsmechanismus von BQM aus Carbamazepin.....	37
Abbildung 19: Metabolismus von Diazepam	39
Abbildung 20: Metabolismus von Erythromycin	40
Abbildung 21: Ozonierung von EDTA	43
Abbildung 22: Ozonierungsanlage mit 50 L-Sauerstoffflasche und anodische Oxidation.....	47
Abbildung 23: Steuerungs- und Überwachungseinheit im Trockenraum	48
Abbildung 24: Vorlagebehälter Kläranlagenablauf mit RHV-internem Messsystem	48
Abbildung 25: Doppelkopfschlauchpumpen der Fa. Ponndorf.....	49
Abbildung 26: Probenahme in der Kanalisation des Krankenhausareals	50
Abbildung 27: Messsensoren zur Bestimmung diverser Summenparameter	52
Abbildung 28: Farbumschlag bei der EDTA-Titration.....	53
Abbildung 29: MLU 454.....	55
Abbildung 30: Anzeige des MLU 454	55

Abbildung 31: Durchtrittsfläche je Einstellungsstufe beim statischen Mischer der Fa. KBG ..	61
Abbildung 32: Probeentnahme RHV-Zulauf	63
Abbildung 33: Probeutensilien RHV-Zulauf.....	63
Abbildung 34: Änderung von CSB und DOC in Abhängigkeit vom Eindüsungskörper	70
Abbildung 35: Vergleich zwischen unbehandeltem und ozoniertem Abwasser	70
Abbildung 36: Eindüsuungsversuche der Vorversuchsphase	71
Abbildung 37: EDTA-Abbau bei variiertes Ozoneindüsuungsrate	73
Abbildung 38: EDTA-Abbau bei variiertem Pumpendurchsatz.....	74
Abbildung 39: EDTA-Abbau bei unterschiedlichen Einstellungen des statischen Mischers ..	75
Abbildung 40: Abbau der Leitsubstanzen bei Ozonierung im Technikumsmaßstab	80
Abbildung 41: Abbau der Leitsubstanzen bei selber Vorlage.....	81
Abbildung 42: Pharmaka im Kläranlagenablauf	X
Abbildung 43: Pharmaka im repräsentativen Oberflächenwasser	X
Abbildung 44: Strukturformel von Carbamazepin.....	XI
Abbildung 45: Strukturformel von Diazepam.....	XI
Abbildung 46: Strukturformel von Erythromycin	XI
Abbildung 47: Strukturformel von Josamycin	XII
Abbildung 48: Strukturformel von Roxithromycin	XII
Abbildung 49: Strukturformel von Sulfamethoxazol	XII
Abbildung 50: Strukturformel von Trimethoprim.....	XIII
Abbildung 51: Strukturformel von Koffein.....	XIII
Abbildung 52: Strukturformel von EDTA	XIII
Abbildung 53: Strukturformel von NTA.....	XIV
Abbildung 54: Strukturformel von Bisphenol A.....	XIV
Abbildung 55: Strukturformel von Nonylphenol	XIV
Abbildung 56: Strukturformel von Octylphenol	XIV
Abbildung 57: Antibakterielle Stoffe und deren mögliche Angriffsstellen für Ozon	XV
Abbildung 58: Pharmaka und deren mögliche Angriffsstellen für Ozon	XVI
Abbildung 59: Anlagenaufbau für Eindüsuungsversuche mit poröser Kugel	XVII
Abbildung 60: Anlagenaufbau für Eindüsuungsversuche mit Reaktorsäule.....	XVII
Abbildung 61: Ozonierung über Zylinder.....	XVII

Abbildung 62: Ozonierung über Kugel	XVII
Abbildung 63: Ozonierung Gaswaschflasche mit Glasfritte	XVII
Abbildung 64: Fließschema poröse Kugel.....	XVIII
Abbildung 65: Fließschema poröser Zylinder	XVIII
Abbildung 66: Fließschema Gaswaschflasche mit Glasfritte	XVIII
Abbildung 67: Fließschema Reaktorsäule mit bzw. ohne 4 mm-PTFE-Füllkörper	XIX
Abbildung 68: Fließschema Kreislaufversuche Venturi-Injektor mit poröser Kugel.....	XIX
Abbildung 69: Fließschema Kreislaufversuche Venturi-Injektor mit Tupper-Behälter	XX
Abbildung 70: Anlagenaufbau Kreislaufversuche.....	XX
Abbildung 71: Schlauchpumpe sciQ 323	XX
Abbildung 72: Füllkörperbehälter Tupperbox mit PTFE-Füllkörpern und Ozoneindüsung ...	XXI
Abbildung 73: Behandlung nach unterschiedlicher Ozonierungsdauer des LKH180608.....	XXI
Abbildung 74: Kreislaufversuch mit Venturi-Injektor und statischem Mischer.....	XXI
Abbildung 75: Gemittelte generierte Ozongehalte bei Warm- und Kaltstart des O-1011	XXII
Abbildung 76: Kalibrierkurve der Schlauchpumpe sciQ 323	XXVI
Abbildung 77: Kalibrierkurve der Doppelkopfschlauchpumpe.....	XXVII
Abbildung 78: Unterdruckmessungen am Venturi-Injektor der Fa. Enaly M&E Ltd.....	XXVII
Abbildung 79: Druckerzeugung des Ozongenerators bei unterschiedlichem Durchfluss.XXVIII	
Abbildung 80: Anlagenschema des Technikumsversuches vom 11.02.2009	XXIX
Abbildung 81: Anlagenaufbau 11.02.2009	XXIX
Abbildung 82: Ozongenerator und Venturi-Injektor	XXIX
Abbildung 83: Anlagenschema des Technikumsversuches vom 12.02.2009	XXX
Abbildung 84: Vor-Ort Messung der Summenparameter mittels PC-650 Messgerät.....	XXX
Abbildung 85: Anlagenschema des Technikumsversuches vom 24.02.2009	XXXI
Abbildung 86: Behandeltes Abwasser im Probenahmebehälter R02 vom 24.02.2009	XXXI
Abbildung 87: Anlagenschema des Technikumsversuches vom 25.02.2009	XXXII
Abbildung 88: Versuchsaufbau vom 25.02.2009.....	XXXII
Abbildung 89: Anlagenschema des Technikumsversuches vom 27.02.2009	XXXIII
Abbildung 90: Behandeltes Abwasser vom 27.02.2009	XXXIII
Abbildung 91: Anlagenschema des Technikumsversuches vom 02. und 03.03.2009	XXXIV
Abbildung 92: Behandeltes Abwasser vom 02.03.2009	XXXIV

Abbildung 93: Anlagenschema des Technikumsversuches vom 04. und 05.03.2009	XXXV
Abbildung 94: Anlagenschema des Technikumsversuches vom 06.03.2009	XXXVI
Abbildung 95: Versuchsaufbau vom 06.03.2009.....	XXXVI
Abbildung 96: Arzneimittelkonzentrationen in den Vorlagen der Laborversuche.....	XXXVII
Abbildung 97: Arzneimittelkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Kläranlage	XXXVII
Abbildung 98: Ozongehalte im Abwasser in der Vorversuchsphase.....	XXXVIII
Abbildung 99: Venturi-Injektor mit und ohne poröser Kugel.....	XXXVIII
Abbildung 100: Venturi-Injektor mit Tupperbox	XXXIX
Abbildung 101: Vergleich anodische Oxidation und Ozonierung	XXXIX

Anhang A – Theoretische Grundlagen

Festgelegte Mindestanforderungen an Trinkwasser laut TWV

Tabelle 19: Mikrobiologische Parameter (Anhang I, Teil A TWV) [9]

Parameter	Für nicht desinfiziertes Wasser	Für desinfiziertes Wasser, unmittelbar nach Abschluss der Desinfektion
	Parameterwert [Anzahl/100 mL]	Parameterwert [Anzahl/250 mL]
Escherichia coli	0	0
coliforme Bakterien	0	0
Enterokokken	0	0
Pseudomonas aeruginosa	0	0
Clostridium perfringens	0	0

Weiters wird auf chemische Voraussetzungen und Grenzwerte verwiesen:

Tabelle 20: Chemische Parameter (Anhang I, Teil B TWV) [9]

Parameter	Parameterwert	Einheit
Acrylamid	0,10	µg/L
Antimon	5,00	µg/L
Arsen	10,00	µg/L
Benzol	1,00	µg/L
Benzo-(a)-pyren	0,01	µg/L
Blei	10,00	µg/L
Bor	1,00	mg/L
Bromat	10,00	µg/L
Cadmium	5,00	µg/L
Chrom	50,00	µg/L
Cyanid	50,00	µg/L
1,2-Dichlorethan	3,00	µg/L
Epichlorhydrin	0,10	µg/L
Fluorid	1,50	mg/L
Kupfer	2,00	mg/L
Nickel	20,00	µg/L
Nitrat	50,00	mg/L
Nitrit	0,10	mg/L
Pestizide	0,10	µg/L
Pestizide insgesamt	0,50	µg/L
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	0,10	µg/L
Quecksilber	1,00	µg/L
Selen	10,00	µg/L
Tetrachlorethen und Trichlorethen	10,00	µg/L
Trihalomethane insgesamt	30,00	µg/L
Vinylchlorid	0,50	µg/L

Auch werden in der TWV Indikatorparameter definiert, die Konzentrationen an Inhaltsstoffen, Mikroorganismen oder Strahlenaktivitäten darstellen, bei deren Überschreitung die Ursache zu prüfen ist und festzustellen ist, ob bzw. welche Maßnahmen zur Aufrechterhaltung einer einwandfreien Wasserqualität erforderlich sind.

Tabelle 21: Chemische und physikalische Indikatorparameter (Anhang I, Teil C TWV) [9]

Indikatorparameter	Wert	Einheit	Anmerkungen
Aluminium	0,20	mg/L	
Ammonium	0,50	mg/L	Geogen bedingte Überschreitungen bis zu 5 mg/L NH ₄ außer Betracht. Ab mehr als 0,2 mg/L NH ₄ dürfen Chlorungsverfahren nicht angewendet werden.
Chlorid	200,00	mg/L	Wasser nicht korrosiv wirken.
Eisen	0,2	mg/L	
Färbung spektraler Absorptionskoeffizient bei 436 nm	Ohne anormale Veränderung 0,5	m ⁻¹	Messung nur erforderlich, wenn wahrnehmbar.
Geruch	Ohne anormale Veränderung		
Geschmack	Ohne anormale Veränderung		
Leitfähigkeit	2500,00	µS cm ⁻¹ bei 20°C	Wasser nicht korrosiv wirken.
Mangan	0,05	mg/L	
Natrium	200,00	mg/L	
Organisch gebundener Kohlenstoff (TOC)	Ohne anormale Veränderung		Braucht nicht bestimmt werden bei Versorgungssystemen mit einer Abgabe von weniger als 10 000 m ³ pro Tag.
Oxidierbarkeit	5,00	mg/L O ₂	Braucht nicht bestimmt zu werden, wenn der Parameter TOC analysiert wird. 5 mg O ₂ entsprechen 20 mg KMnO ₄ .
Sulfat	250,00	mg/L	Wasser sollte nicht korrosiv wirken. Überschreitungen bis zu 750 mg/l SO ₄ bleiben außer Betracht, sofern der dem Calcium nicht äquivalente Gehalt des Sulfates 250 mg/L nicht übersteigt.
Temperatur	25 ohne anormale Veränderung	°C	
Trübung	Ohne anormale Veränderung		Aufbereitung von Oberflächenwasser gilt ein Parameterwert von 1,0 NTU im Wasser.
Wasserstoffionen-Konzentration	≥ 6,5 und ≤ 9,5	pH-Einheiten	Bei Wasser gemäß §4 Z2 darf der pH-Wert am Abfüllungsort bis 4,5 pH-Einheiten betragen.

Tabelle 22: Mikrobiologische Indikatorparameter (Anhang I, Teil C TWV) [9]

Indikatorparameter	Für nicht desinfiziertes Wasser	Für desinfiziertes Wasser, unmittelbar nach Abschluss der Desinfektion
	[Anzahl/mL]	[Anzahl/mL]
KBE 22 (koloniebildende Einheiten bei 22°C Bebrütungstemperatur)	100	10
KBE 37 (koloniebildende Einheiten bei 37°C Bebrütungstemperatur)	20	10

Tabelle 23: Radioaktivität (Indikatorparameter) (Anhang I, Teil C TWV) [9]

Indikatorparameter	Wert	Einheit	Anmerkungen
Tritium	100	Bq/l	
Gesamtrichtdosis	0,10	mSv/Jahr	Mit Ausnahme von Tritium, Kalium-40, Radon und Radonzerfallsprodukten.

Zugelassene Stoffe zur Trinkwasseraufbereitung

Tabelle 24: Stoffe zur Aufbereitung von Trinkwasser [11]

Lfd. Nr.	Bezeichnung	EWG Nr.	Zulässige Verwendungszwecke der angeführten Stoffe	Reinheitsanforderungen gemäß ÖNORM EN	Höchste zulässige Zugabe [mg/L]	Zulässiger Gehalt bzw. Bereich nach Aufbereitung ¹⁾		Zulässiger Fehler des Messwertes [mg/L]	Reaktionsprodukte/ Effekte	zulässige Höchstkonzentration des Reaktionsprodukts [mg/L]	Zulässiger Fehler des Messwertes [mg/L]		
						[mg/L]	berechnet als						
1	Chlor	E 925	D	937		0,3 - 0,5 ²⁾	freies Chlor	0,05	Trihalogenmethane	0,03	0,005		
	Natriumhypochlorit		D	901									
	Kaliumhypochlorit		D										
	Calciumhypochlorit		D	900									
	Magnesiumhypochlorit		D										
	Chlorkalk		D										
2	Chlordioxid hergestellt aus Natriumchlorit und Salzsäure bzw. Chlor	E 926	D	12671	0,4	0,4 ²⁾	Chlordioxid	0,02	Chlorit (ClO ₂)	0,2	0,05		
				938									
				939									
				937									
3	Ozon		D,O	1278	10	0,1	O ₃		Trihalogenmethane	0,03	0,005		
									Bromat				
									0,010 (0,025) ³⁾				
4	Silber	E 174	Ko			0,08	Silber	0,01					
	Silberchlorid		Ko										
	Natriumsilberchloridkomplex		Ko										
	Silbersulfat		Ko										
5	Wasserstoffperoxid		O	902	17	0,1	H ₂ O ₂	0,05					
	Natriumperoxodisulfat		O	12926									
	Kaliummonopersulfat		O										
6	Kaliumpermanganat		O	12672		0,05	Mangan	0,02					
7	Luft		O, S	Bei Bedarf filtern									

	Sauerstoff	E 948	O, S	12876						
	Natriumsulfat	E 221	R	12124						
	Natriumthiosulfat		R	12125	6,7	2,8	$S_2O_3^{2-}$	0,2		
9	Phosphorsäure		K, BI	974		6,7	Gesamt- PO_4	0,1	Möglichkeit der Nachverkeimung	
	Mononatriumphosphat	E339a	K, BI	1198		6,7	Gesamt- PO_4	0,1		
	Dinatriumphosphat	E339b	K	1199		6,7	Gesamt- PO_4	0,1		
	Trinatriumphosphat	E339c	K	1200		6,7	Gesamt- PO_4	0,1		
	Monokaliumphosphat	E340a	K	1201		6,7	Gesamt- PO_4	0,1		
	Dikaliumphosphat	E340b	K	1202		6,7	Gesamt- PO_4	0,1		
	Trikaliumphosphat	E340c	K	1203		6,7	Gesamt- PO_4	0,1		
	Monocalciumphosphat	E341a	K	1204		6,7	Gesamt- PO_4	0,1		
	Dinatriumdiphosphat	E 450i	St	1205		6,7	Gesamt- PO_4	0,1		
	Tetranatriumpyrophosphat		St	1206		6,7	Gesamt- PO_4	0,1		
	Tetrakaliumpyrophosphat	E 543	St	1207		6,7	Gesamt- PO_4	0,1		
	Natrium-Calcium-Polyphosphat	E452ii	St	1208		6,7	Gesamt- PO_4	0,1		
	Natriumpolyphosphat	E 452i	St	1212		6,7	Gesamt- PO_4	0,1		
	Natriumtripolyphosphat		St	1210		6,7	Gesamt- PO_4	0,1		
	Kaliumtripolyphosphat		St	1211		6,7	Gesamt- PO_4	0,1		
	Monozinkphosphat		St	1197		6,7	Gesamt- PO_4	0,1		
10	Natriumsilikat, auch gemischt	E 550	K	1209		40	SiO_2	0,4		
	mit Stoffen unter 9 oder									
	Natriumhydroxid oder	E 524	K	896						
	Natriumcarbonat oder	E 500i	K	897						
	Natriumhydrogen-carbonat	E500ii	K	898						
11	Calciumcarbonat	E 170	P, H, Sk	1018		pH 6,5-8,5 ⁴⁾				
	Calciumoxid	E 529	P, H, Sk			400	Calcium	40		
	Calciumhydroxid	E 526	P, H, Sk			50	Magnesium	5		
	Calciumsulfat	E 516	P, H, Sk			150	Natrium	10		
	Calciumchlorid	E 509	P, H, Sk			200	Chlorid	10		
	Weißkalk		P, H, Sk	12518		250	Sulfat	25		
	Halbgebrannter Dolomit		P, H, Sk	1017						
	Magnesiumcarbonat	E 504	P, H, Sk							
	Magnesiumoxid	E 530	P, H, Sk							
	Magnesiumhydroxid	E 528	P, H, Sk							

	Magnesiumchlorid	E 511	P, H, Sk							
	Natriumcarbonat	E 500i	P, H, Sk	897						
	Natriumchlorid		P, H, Sk, Rg	973						
	Natriumhydrogen- carbonat	E500ii	P, H, Sk	898						
	Natriumhydroxid	E 524	P, H, Sk, Rg	896						
	Natriumhydrogensulfat	E 514	P, H, Sk							
	Salzsäure	E 507	P, H, Sk, Rg	939						
	Schwefelsäure	E 513	P, H, Sk, Rg	899						
12	Magnesium		Kt			50	Magnesium	5		
	Aluminium					0,2 ⁵⁾	Aluminium	0,02		
13	Aluminiumsulfat	E 520	F	878, 879, 880		0,1	Aluminium	0,02		
	Aluminiumchlorid(e)		F	881						
	Natriumaluminat		F	882						
	Polyaluminiumhydroxid- chlorid		F	883						
	und -sulfat		F	884						
	Polyaluminiumhydroxid- chloridsilikat		F	885						
	Polyaluminiumhydroxid- sulfatsilikat		F	886						
	Aluminium-Eisensulfat		F	887		0,05	Eisen	0,03		
	Eisen(III)chlorid		F	888						
	Eisen(II)sulfat		F	889						
	Eisen(III)sulfat		F	890						
	Eisen(III)chloridsulfat		F	891						
	Aluminium-Eisenchlorid		F	935						
	Aluminium- Eisenhydroxidchlorid									
14	Kohlenstoffdioxid	E 290	P, H, Rg	936	pH 6,5-8,5 ⁴⁾					
15	Bentonit		Fh	13754					Trübung	
	Natrium-Alginat	E 401	Fh	1405	0,5		Möglich- keit der Nach- verkeimung			
	Modifizierte Stärke		Fh	1406	5					
	Polyacrylamide, anionisch und nicht-ionisch		Fh	1407		0,0001				
	Polyacrylamide, kathionisch		Fh	1410		0,0001				
	Poly(diallyldimethyl- ammoniumchlorid)		Fh	1408	10					
	Polyamine		Fh	1409	5					

16	Wasserstoff	E 947	B								
	Methanol		B	13177			Bakterien-				
	Ethanol		B	13176			Masse				
	Essigsäure	E 260	B	13194							
	Kaliumacetat	E 261	B								
	Natriumacetat	E 262	B								
17	Aluminiumsilikate, expandiert		Fi	12905							
	Anthrazit		Fi	12909							
	Baryt		Fi	12912							
	Bims		Fi	12906							
	Granatsand		Fi	12910							
	Mangandioxid		Fi	13752							
	Mangangrünsand		Fi	12911							
	Sand und Kies		Fi	12904							
18	Aktivkohle, frisch, granuliert		A	12915-1							
	Aktivkohle, reaktiviert, granuliert		A	12915-2							
	Pulver-Aktivkohle		A	12903							
	Thermisch behandelte Kohleprodukte		A	12907							
	Aluminiumoxid, granuliert, aktiviert		A	13753							
	Kieselgur		A	12913							
	Perlite, pulverförmig		A	12914							
19	Natriumdichlorisocyanurat, wasserfrei		DN	12931	40						
	Natriumdichlorisocyanurat, Dihydrat		DN	12932	40						
	Natrium-, Calcium-,		DN	901, 900	200,						
	Magnesiumhypochlorit		D	901,900	berechnet als Chlor						

A	Adsorption	F	Flockung		O	Oxidation	S	Sauerstoffanreicherung
B	Biologische Denitrifikation	Fh	Flockungshilfsmittel		Ko	Konservierung nach Abs. 84	Rg	Regeneration von Sorbentien
BI	Bleistabilisierung	Fi	Filtration		Kt	Kathodischer Korrosionsschutz	Sk	Korrektur der Säurekapazität
D	Desinfektion	H	Härtekorrektur		P	PH-Korrektur	St	Steinschutz
DN	Desinfektion in Notsituationen	K	Korrosionsschutz		R	Reduktion v Chlor, Chlordioxid, Ozon		

1) Einschließlich des Gehaltes vor der Aufbereitung und aus anderen Aufbereitungsschritten.

2) Im Regelfall; Abweichungen siehe Abschnitt 4 bzw. 9

3) Der Wert 0,010 mg/l ist spätestens am 1.Dezember 2008 einzuhalten. Der Parameterwert für Bromat beträgt für den Zeitraum zwischen 1.Dezember 2003 und 30.November 2008 0,025 mg/l.

4) Dimensionslos.

5) Aus nicht filtrierter Probe.

Beispielhafte Ergebnisse des Projektes „Arzneimittelwirkstoffe im Zu- und Ablauf von Kläranlagen“

Tabelle 25: Kenngrößen für Zu- und Ablauf der elf kommunalen Kläranlagen [58]

Parameter	Probenahmeort	MW ¹⁾	Median	NG ²⁾	BG ³⁾
		[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]	[ng/L]
Analgetika					
Diclofenac	Kläranlagenzulauf	443	250	10-30 ⁴⁾	20-60 ⁴⁾
	Kläranlagenablauf	464	330		
Ibuprofen	Kläranlagenzulauf	765	314	25	50
	Kläranlagenablauf	314	241		
Naproxen	Kläranlagenzulauf	933	810	10-30 ⁴⁾	20-60 ⁴⁾
	Kläranlagenablauf	585	470		
Phenazon	Kläranlagenzulauf	183	138	25	50
	Kläranlagenablauf	134	148		
Lipidsenker					
Clofibrinsäure	Kläranlagenzulauf	90	20	10-30 ⁴⁾	20-60 ⁴⁾
	Kläranlagenablauf	86	47		
Bezafibrat	Kläranlagenzulauf	2195	1810	10-30 ⁴⁾	20-60 ⁴⁾
	Kläranlagenablauf	1650	910		
Fenofibrat	Kläranlagenzulauf	-	-	10-30 ⁴⁾	20-60 ⁴⁾
	Kläranlagenablauf	-	-		
Psychostimulans					
Koffein	Kläranlagenzulauf	36800	38600	25	50
	Kläranlagenablauf	3430	697		
Antiepileptika					
Carbamazepin	Kläranlagenzulauf	579	539	25	50
	Kläranlagenablauf	627	562		
Antihypertonika					
Verapamil	Kläranlagenzulauf	-	-	25	50
	Kläranlagenablauf	-	-		
Antibiotika					
Penicillin V	Kläranlagenzulauf	-	-	25	50
	Kläranlagenablauf	-	-		
Penicillin G	Kläranlagenzulauf	-	-	25	50
	Kläranlagenablauf	-	-		
Sulfomethoxazol	Kläranlagenzulauf	86	67	25	50
	Kläranlagenablauf	94	76		
Erythromycin	Kläranlagenzulauf	378	421	25	50
	Kläranlagenablauf	599	394		
Trimethoprim	Kläranlagenzulauf	173	150	25	50
	Kläranlagenablauf	154	167		

1) Mittelwert (MW)

2) Nachweisgrenze (NG)

3) Bestimmungsgrenze (BG)

4) NG und BG sind von der eingesetzten Probenmenge abhängig.

Beispielhafte Ergebnisse des Projektes „Arzneimittel in der Umwelt“ [63]

Im Rahmen des Untersuchungsprogrammes des BLAC Deutschland kam in 43 Kläranlagen das Ergebnis, wie Abbildung 42 zeigt, zustande. In rot werden die Maximalwerte, in orange die 90-Perzentilwerte und in gelb die Medianwerte, jeweils gegeben in [µg/L], dargestellt.

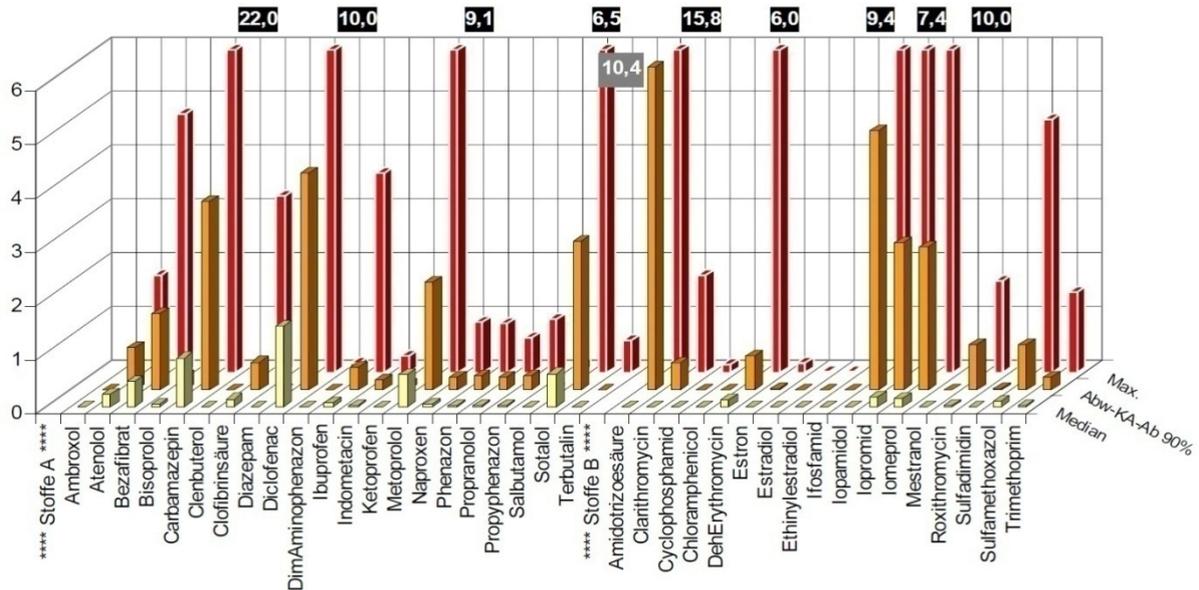


Abbildung 42: Pharmaka im Kläranlagenablauf [64]

Zu den beprobten Oberflächengewässern zählten Donau, Elbe, Rhein, Weser, Ems, Warnow, Uecker, Main, Neckar und einige kleinere Flüsse und Bäche. Bei Messungen von 15 repräsentativen Fließgewässern erhielt man die in Abbildung 43 dargestellten Ergebnisse.

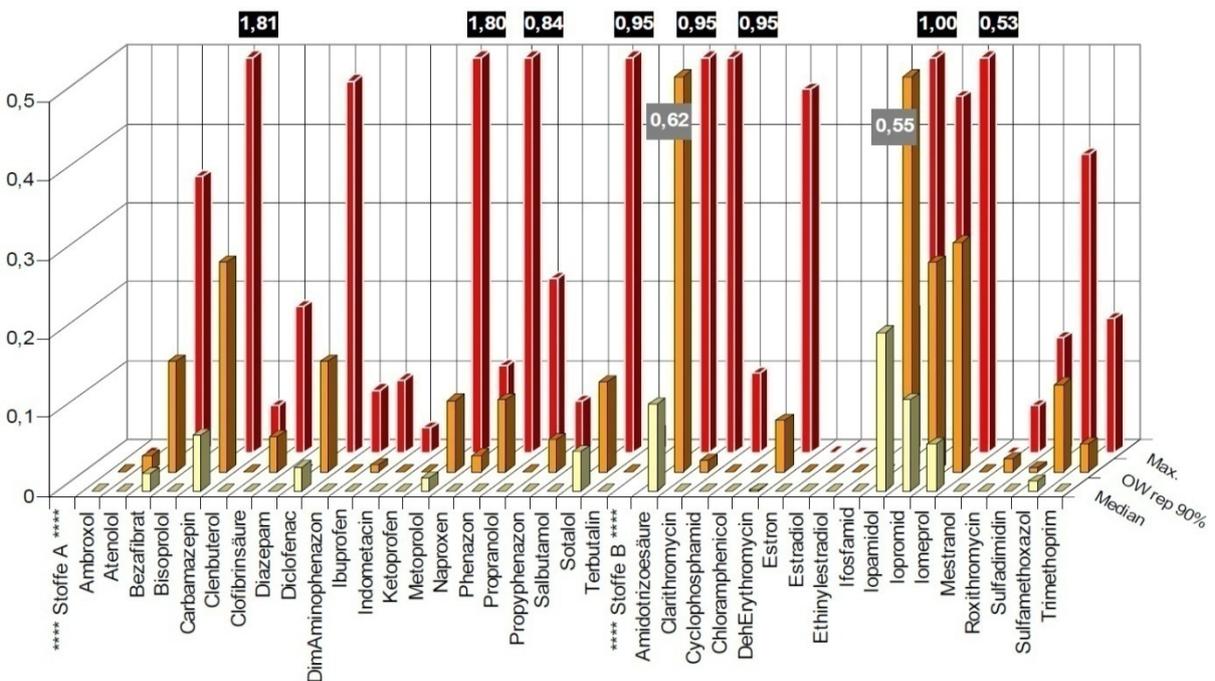


Abbildung 43: Pharmaka im repräsentativen Oberflächenwasser [64]

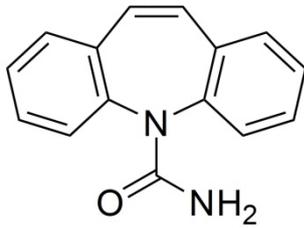
Strukturen wichtiger Pharmaka:

Abbildung 44: Strukturformel von Carbamazepin [58]

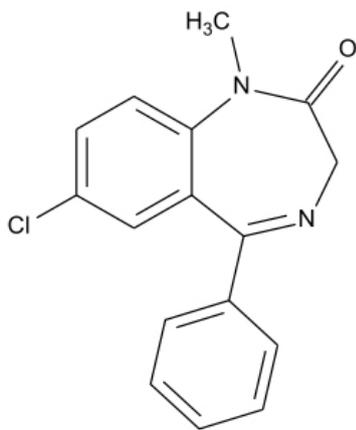


Abbildung 45: Strukturformel von Diazepam [70]

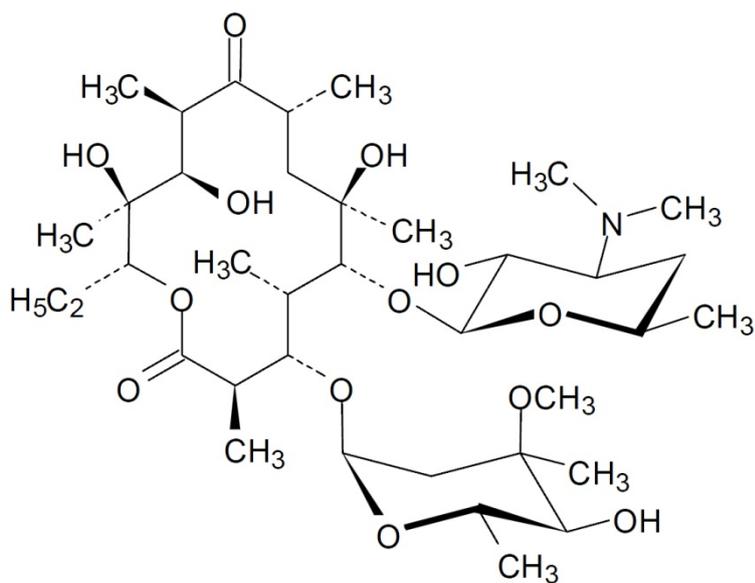


Abbildung 46: Strukturformel von Erythromycin [85]

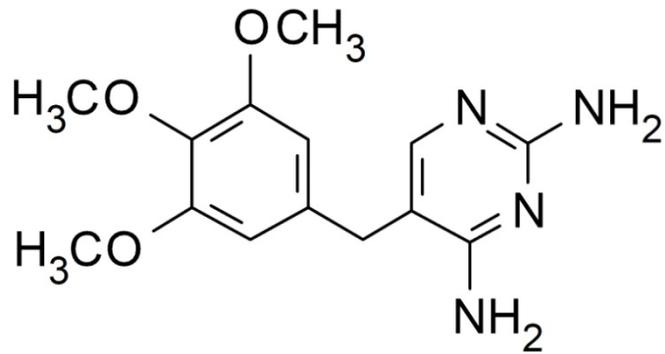


Abbildung 50: Strukturformel von Trimethoprim [85]

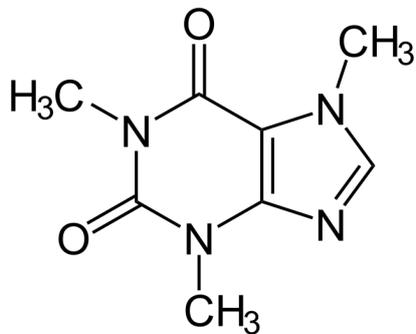


Abbildung 51: Strukturformel von Koffein [78]

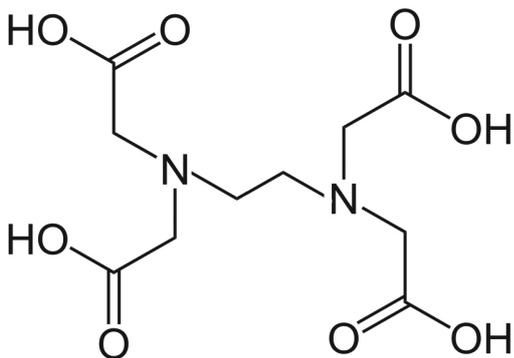


Abbildung 52: Strukturformel von EDTA

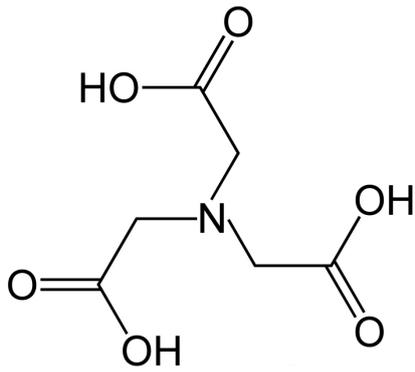


Abbildung 53: Strukturformel von NTA

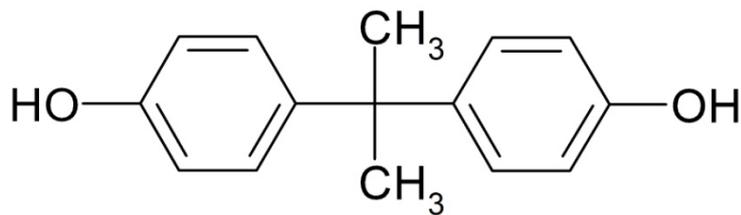


Abbildung 54: Strukturformel von Bisphenol A [87]

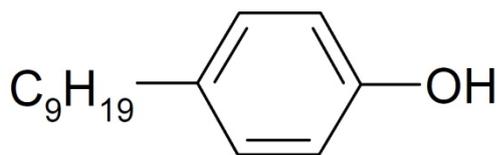


Abbildung 55: Strukturformel von Nonylphenol [87]

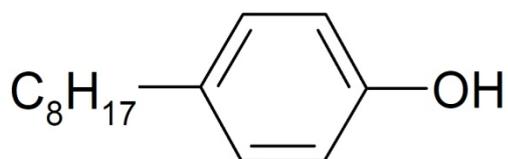


Abbildung 56: Strukturformel von Octylphenol [87]

Pharmaka und antibakterielle Stoffe und ihre Angriffsstellen für Ozon:

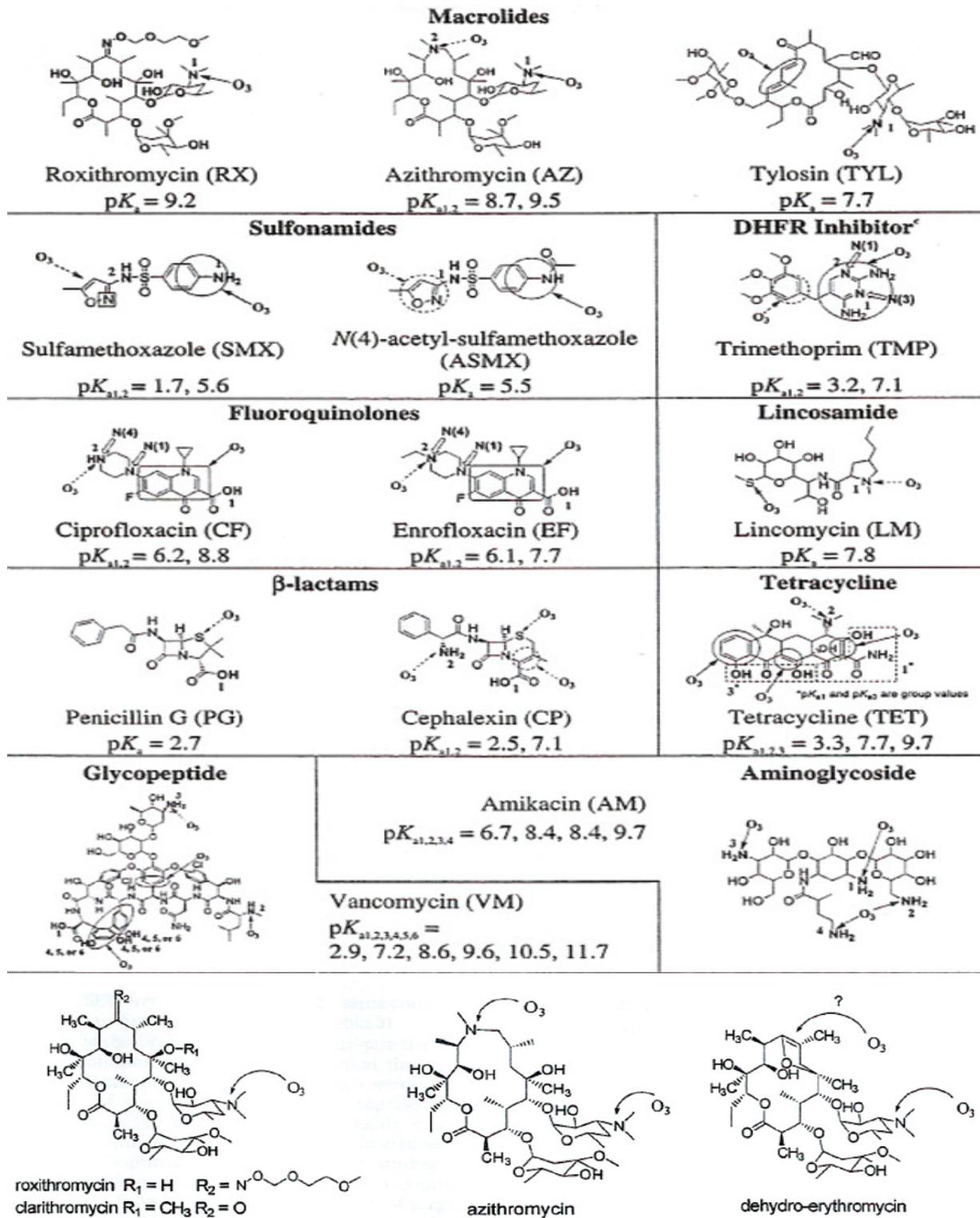


Abbildung 57: Antibakterielle Stoffe und deren mögliche Angriffsstellen für Ozon [88]

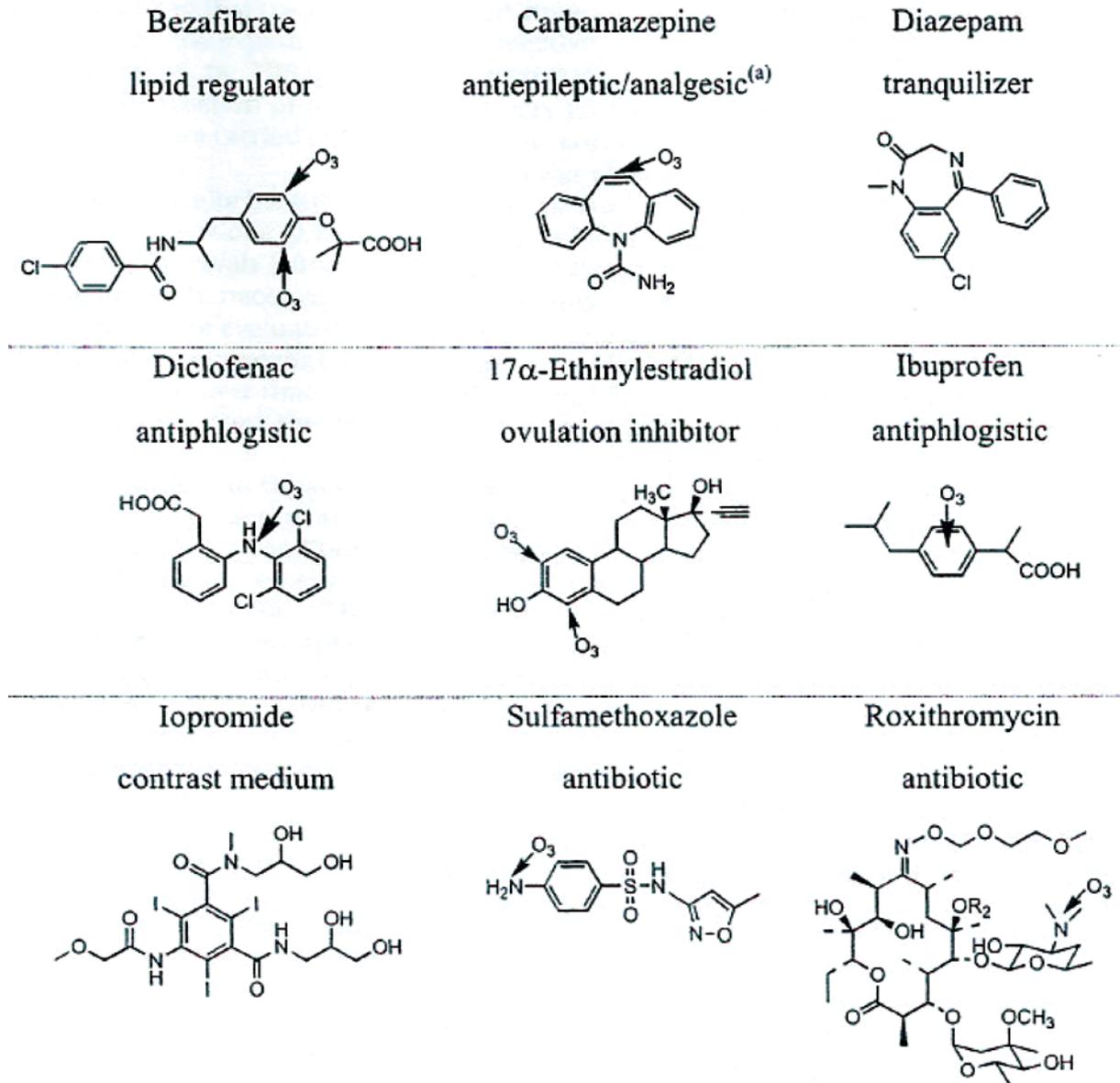


Abbildung 58: Pharmaka und deren mögliche Angriffsstellen für Ozon [89]

Anhang B – Durchführung der Laborversuche

Variation verschiedener Eindüsungskörper (Vorversuche)



Abbildung 59 und 60: Anlagenaufbau für Eindüsuungsversuche mit poröser Kugel und Reaktorsäule



Abbildung 61, 62 und 63: Ozonierung über Zylinder, Kugel und Gaswaschflasche mit Glasritze

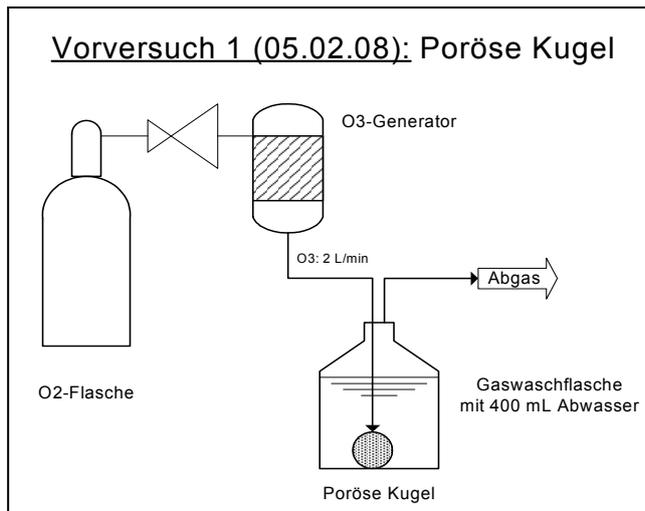


Abbildung 64: Fließschema poröse Kugel

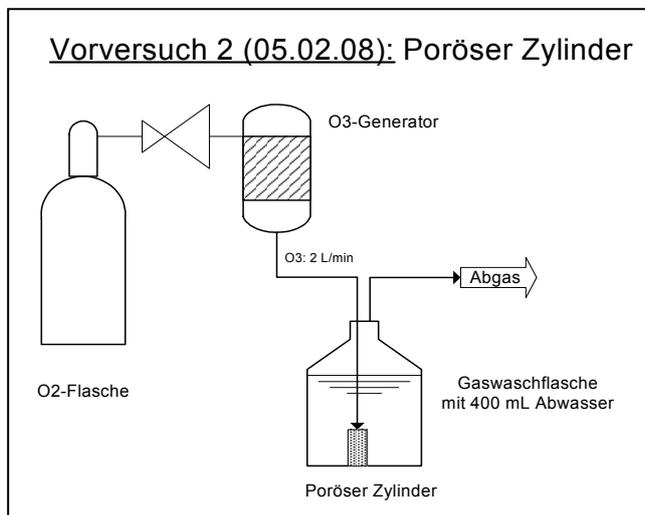


Abbildung 65: Fließschema poröser Zylinder

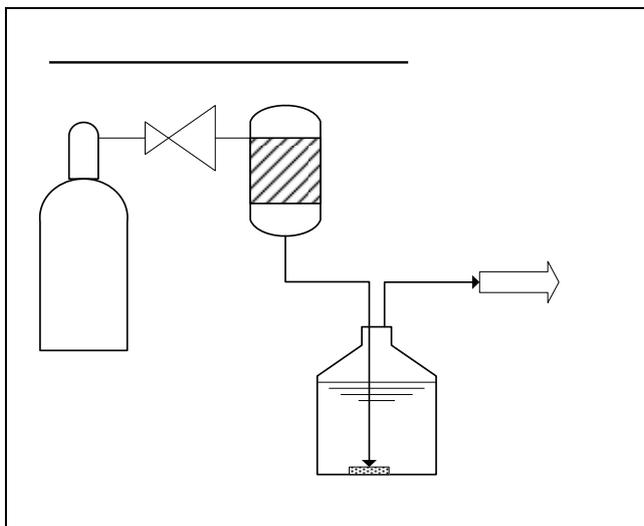


Abbildung 66: Fließschema Gaswaschflasche mit Glasfritte

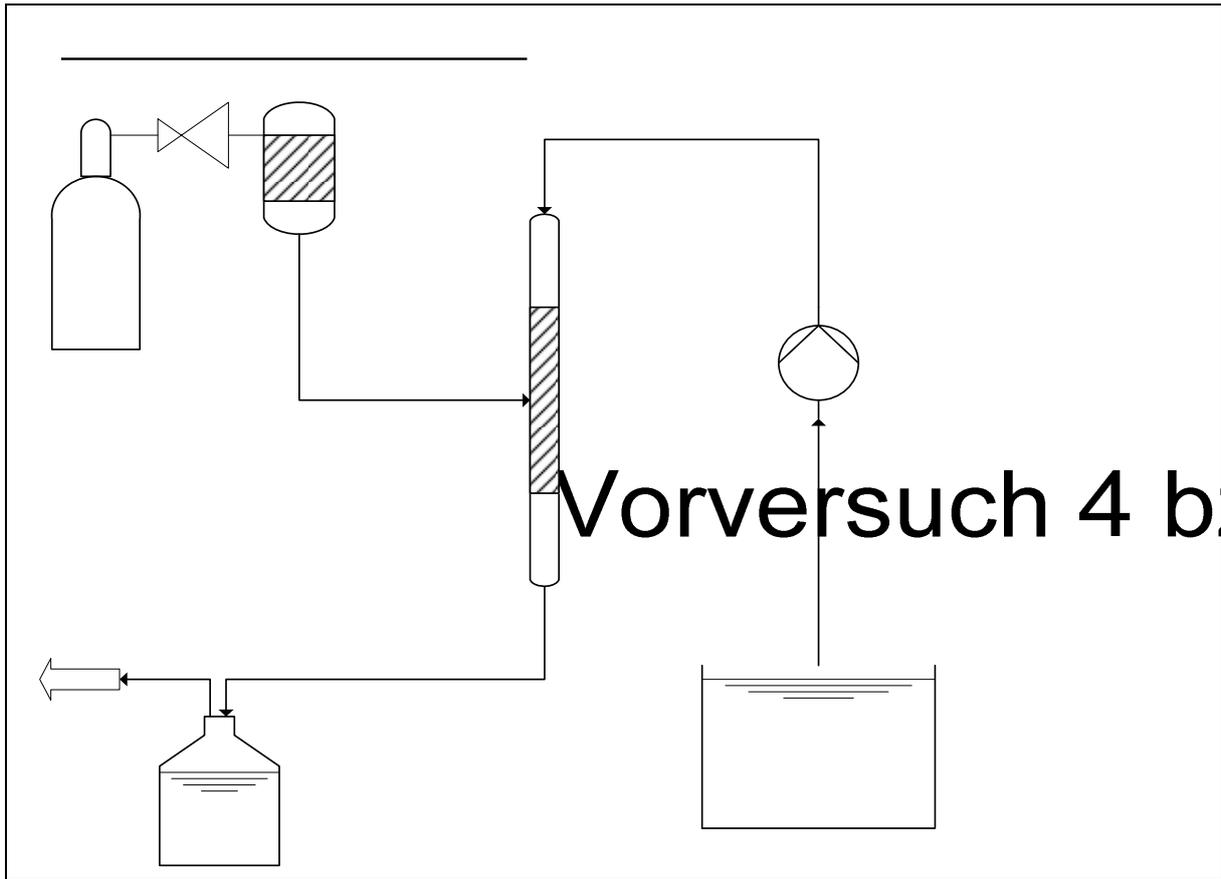
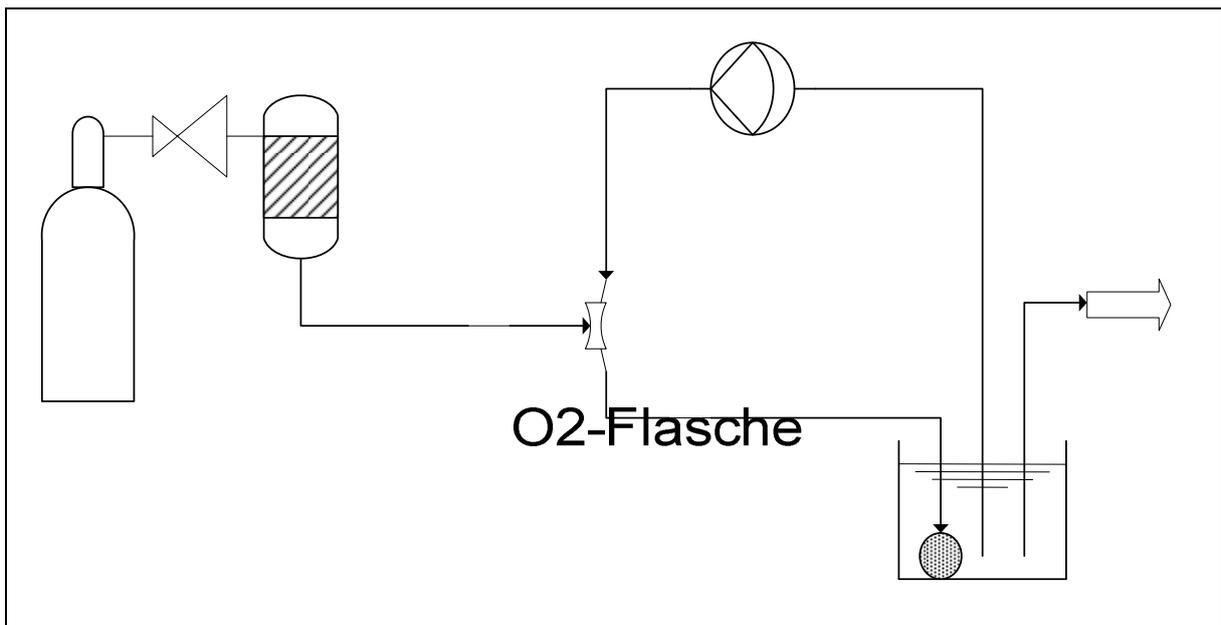


Abbildung 67: Fließschema Reaktorsäule mit bzw. ohne 4 mm-PTFE-Füllkörper

Kreislaufversuche



O3:

Abbildung 68: Fließschema Kreislaufversuche Venturi-Injektor mit poröser Kugel

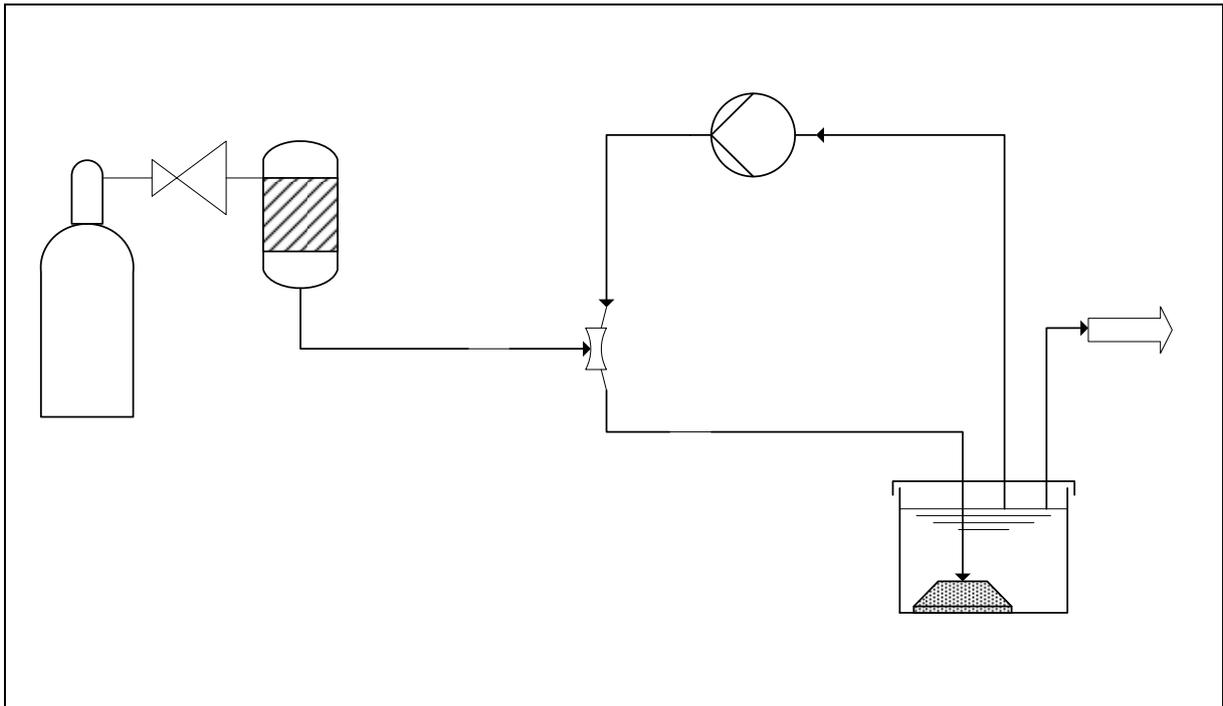


Abbildung 69: Fließschema Kreislaufversuche Venturi-Injektor mit Tupper-Behälter



Abbildung 70: Anlagenaufbau Kreislaufversuche



Abbildung 71: Schlauchpumpe sciQ 323

O₂-Flasche

O3



Abbildung 72: Füllkörperbehälter Tupperbox mit PTFE-Füllkörpern und Ozoneindüsung

Laborversuche mit anschließender UBA-Analyse



Abbildung 73: Behandlung nach unterschiedlicher Ozonierungsdauer des LKH180608

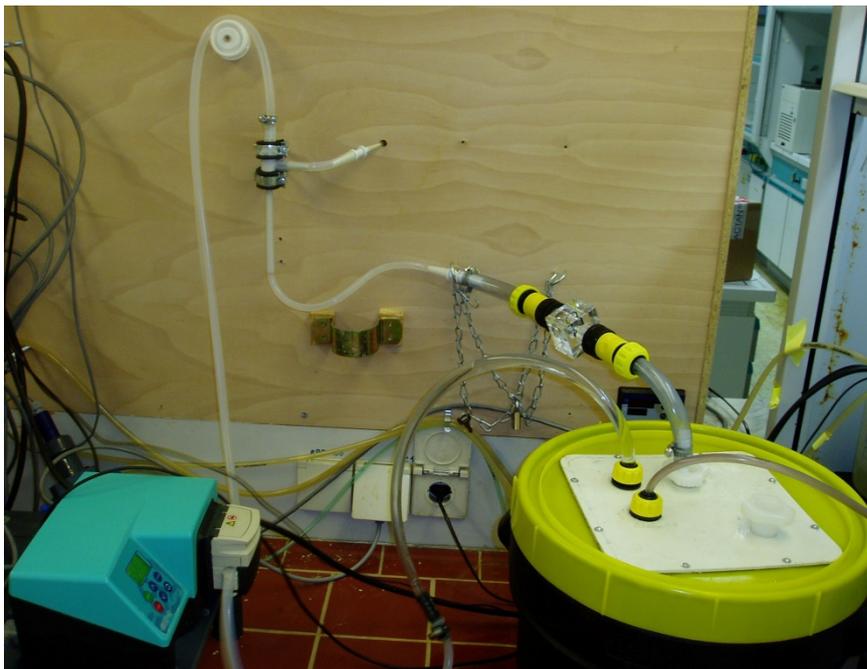


Abbildung 74: Kreislaufversuch mit Venturi-Injektor und statischem Mischer

Messung der erzeugten Ozonkonzentration am Ozongenerator Oxy3 O-1011

Der Ozongenerator und der Ozonvernichter werden an den Ozondetektor MLU 454 angeschlossen und die Vorwärmung des Messgerätes erfolgt. Der Ozondetektor wird vor Messbeginn mit O₂ bei jenem Volumenstrom der nachfolgenden Versuchseinstellung rund 10 Minuten gespült und eine Nullpunktskalibrierung wird durchgeführt.

Im Zuge der Kaltstartversuche wird der Generator ohne vorhergehenden Betrieb (mind. 6 Std. Ruhezustand) eingeschaltet und die Messungen in den angegebenen Zeitintervallen durchgeführt. Im Zuge der Warmstartversuche wird der Generator nach vorhergehendem Betrieb und 10 Minuten Spülen mit O₂ eingeschaltet und die Messungen in den angegebenen Zeitintervallen durchgeführt. Alle Messungen von Warm- und Kaltstart werden anschließend gemittelt und in Abbildung 75, nach Umrechnung, grafisch dargestellt.

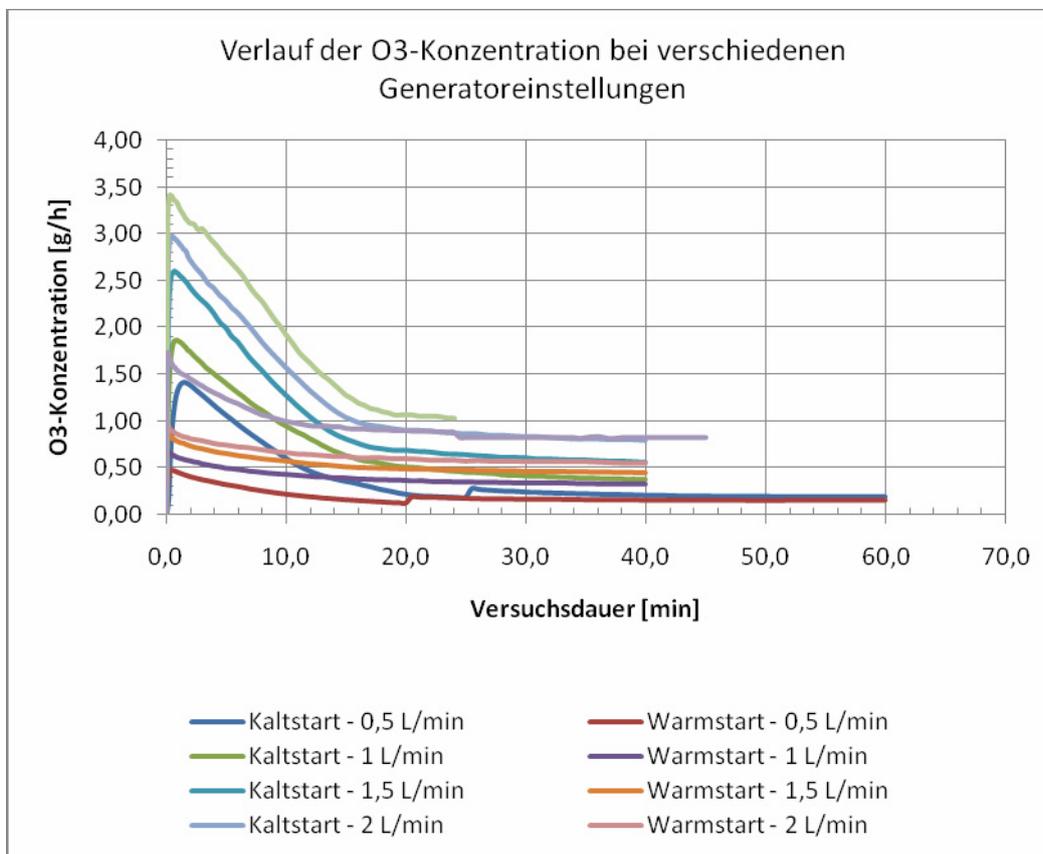


Abbildung 75: Gemittelte generierte Ozongehalte bei Warm- und Kaltstart des O-1011

Aus der Grafik ist erkennbar, dass es deutliche Unterschiede zwischen dem Betrieb mit einem gekühlten Gerät (Kaltstart) und einem Betrieb mit erreichter Betriebstemperatur (Warmstart) gibt. Die Ozonkonzentrationen der Warmstarts liegen bei der jeweiligen Gasförderrate immer deutlich unter den Konzentrationen der Kaltstarts und erreichen nie deren Maximalwerte. Die anfangs erreichten Maximalwerte flachten relativ schnell ab und unter zunehmender Wärmeentwicklung des Ozongenerators stellte sich nach einer Zeitdauer von rund 20 Minuten immer ein Gleichgewichtszustand ein.

Einwaage der synthetischen Abwässer

Tabelle 26: Einwaagen der synthetischen Abwässer in den Laborversuchen

Vorlagenbezeichnung und eingewogene Substanz	Einwaage	Vorlagenbezeichnung und eingewogene Substanz	Einwaage
	[mg]		[mg]
SAW110208	Vorlage 5 L	SAW200308	Vorlage 12 L
Pepton	800,2	Pepton	1921,0
Fleischextrakt	549,4	Fleischextrakt	1337,0
Harnstoff	149,9	Harnstoff	365,0
Natriumchlorid	34,8	Natriumchlorid	87,7
Kalziumchlorid	21,1	Kalziumchlorid	50,2
di-Kaliumhydrogenphosphat	140,1	di-Kaliumhydrogenphosphat	335,9
EDTA	1000,1	EDTA	1200,1
SAW100408	Vorlage 12 L	SAW150408	Vorlage 12 L
Pepton	2017,0	Pepton	1925,0
Fleischextrakt	1375,0	Fleischextrakt	1327,0
Harnstoff	374,0	Harnstoff	360,0
Natriumchlorid	120,0	Natriumchlorid	89,0
Kalziumchlorid	100,0	Kalziumchlorid	49,0
di-Kaliumhydrogenphosphat	350,0	di-Kaliumhydrogenphosphat	336,0
EDTA	1250,0	EDTA	1200,0
SAW180608	Vorlage 12 L	SAW190608	Vorlage 12 L
Pepton	1920,8	Pepton	1922,7
Fleischextrakt	1320,1	Fleischextrakt	1327,7
Harnstoff	360,1	Harnstoff	366,9
Natriumchlorid	87,4	Natriumchlorid	83,0
Kalziumchlorid	49,0	Kalziumchlorid	49,7
di-Kaliumhydrogenphosphat	342,5	di-Kaliumhydrogenphosphat	333,0
EDTA	1104,1	EDTA	1080,9
SAW160408	Vorlage 12 L	SAW130508	Vorlage 25 L
Pepton	1926,0	Pepton	4197,0
Fleischextrakt	1327,0	Fleischextrakt	2754,3
Harnstoff	364,0	Harnstoff	752,7
Natriumchlorid	95,0	Natriumchlorid	184,4
Kalziumchlorid	50,0	Kalziumchlorid	110,3
di-Kaliumhydrogenphosphat	336,0	di-Kaliumhydrogenphosphat	700,3
EDTA	800,0	EDTA	1767,0
SAW270508	Vorlage 12 L	SAW030608-1	Vorlage 12 L
Pepton	1926,5	Pepton	1921,1
Fleischextrakt	1329,8	Fleischextrakt	1311,9
Harnstoff	379,4	Harnstoff	360,7
Natriumchlorid	96,4	Natriumchlorid	89,9
Kalziumchlorid	55,4	Kalziumchlorid	47,9
di-Kaliumhydrogenphosphat	335,9	di-Kaliumhydrogenphosphat	336,0
EDTA	1081,7	EDTA	1085,2

SAW030608-2	Vorlage 12 L	SAW040608-1	Vorlage 12 L
Pepton	1922,8	Pepton	1922,3
Fleischextrakt	1321,1	Fleischextrakt	1330,5
Harnstoff	360,8	Harnstoff	363,8
Natriumchlorid	84,2	Natriumchlorid	84,1
Kalziumchlorid	50,4	Kalziumchlorid	49,1
di-Kaliumhydrogenphosphat	351,5	di-Kaliumhydrogenphosphat	338,1
EDTA	1093,8	EDTA	1084,2
SAW30608-3	Vorlage 12 L	SAW040608-2	Vorlage 12 L
Pepton	1922,2	Pepton	1922,3
Fleischextrakt	1314,3	Fleischextrakt	1320,6
Harnstoff	367,4	Harnstoff	361,5
Natriumchlorid	98,0	Natriumchlorid	84,0
Kalziumchlorid	44,8	Kalziumchlorid	51,3
di-Kaliumhydrogenphosphat	336,1	di-Kaliumhydrogenphosphat	349,7
EDTA	1087,4	EDTA	1087,2
SAW60608	Vorlage 12 L	SAW180608-1	Vorlage 12 L
Pepton	1920,2	Pepton	1928,0
Fleischextrakt	1321,4	Fleischextrakt	1322,7
Harnstoff	386,9	Harnstoff	362,9
Natriumchlorid	90,6	Natriumchlorid	85,5
Kalziumchlorid	49,4	Kalziumchlorid	49,9
di-Kaliumhydrogenphosphat	338,6	di-Kaliumhydrogenphosphat	357,9
EDTA	1109,6	EDTA	1079,7
SAW180608-2	Vorlage 12 L	SAW150908-1	Vorlage 12 L
Pepton	1920,8	Pepton	1921,1
Fleischextrakt	1320,1	Fleischextrakt	1322,4
Harnstoff	360,1	Harnstoff	364,1
Natriumchlorid	87,4	Natriumchlorid	84,7
Kalziumchlorid	49,0	Kalziumchlorid	56,9
di-Kaliumhydrogenphosphat	342,5	di-Kaliumhydrogenphosphat	336,7
EDTA	1104,1	EDTA	1079,9
SAW150908-2	Vorlage 12 L	SAW170908	Vorlage 12 L
Pepton	1925,3	Pepton	1925,8
Fleischextrakt	1320,8	Fleischextrakt	1320,9
Harnstoff	367,4	Harnstoff	361,8
Natriumchlorid	88,2	Natriumchlorid	84,9
Kalziumchlorid	56,3	Kalziumchlorid	49,7
di-Kaliumhydrogenphosphat	337,0	di-Kaliumhydrogenphosphat	333,9
EDTA	1093,4	EDTA	1088,1
SAW011208-1	Vorlage 12 L	SAW011208-2	Vorlage 12 L
Pepton	1924,3	Pepton	1921,7
Fleischextrakt	1324,3	Fleischextrakt	1323,8
Harnstoff	360,0	Harnstoff	360,4
Natriumchlorid	84,0	Natriumchlorid	86,4
Kalziumchlorid	50,2	Kalziumchlorid	53,2
di-Kaliumhydrogenphosphat	338,1	di-Kaliumhydrogenphosphat	371,6

EDTA	1086,4	EDTA	1081,7
------	--------	------	--------

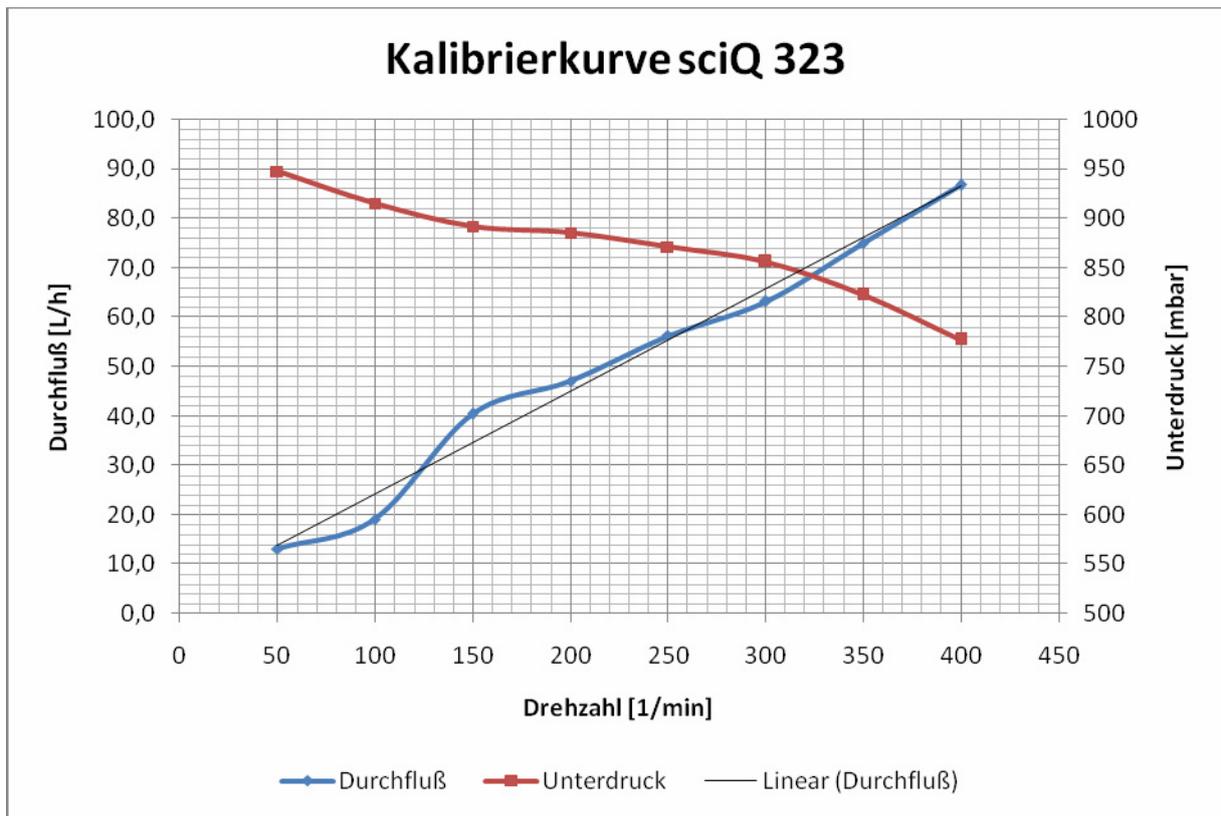
Schlauchpumpe sciQ 323 der Fa. Watson Marlow

Abbildung 76: Kalibrierkurve der Schlauchpumpe sciQ 323

Anhang C – Durchführung der Technikumsversuche

Doppelkopfschlauchpumpe der Fa. Ponndorf

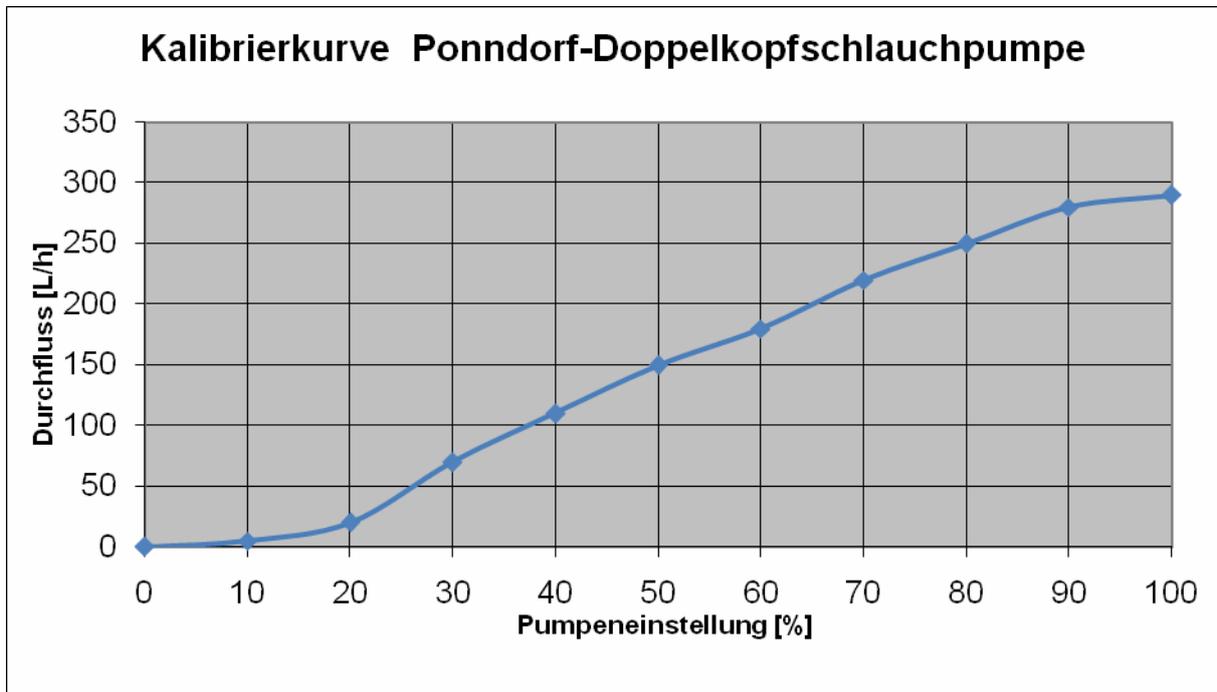


Abbildung 77: Kalibrierkurve der Doppelkopfschlauchpumpe

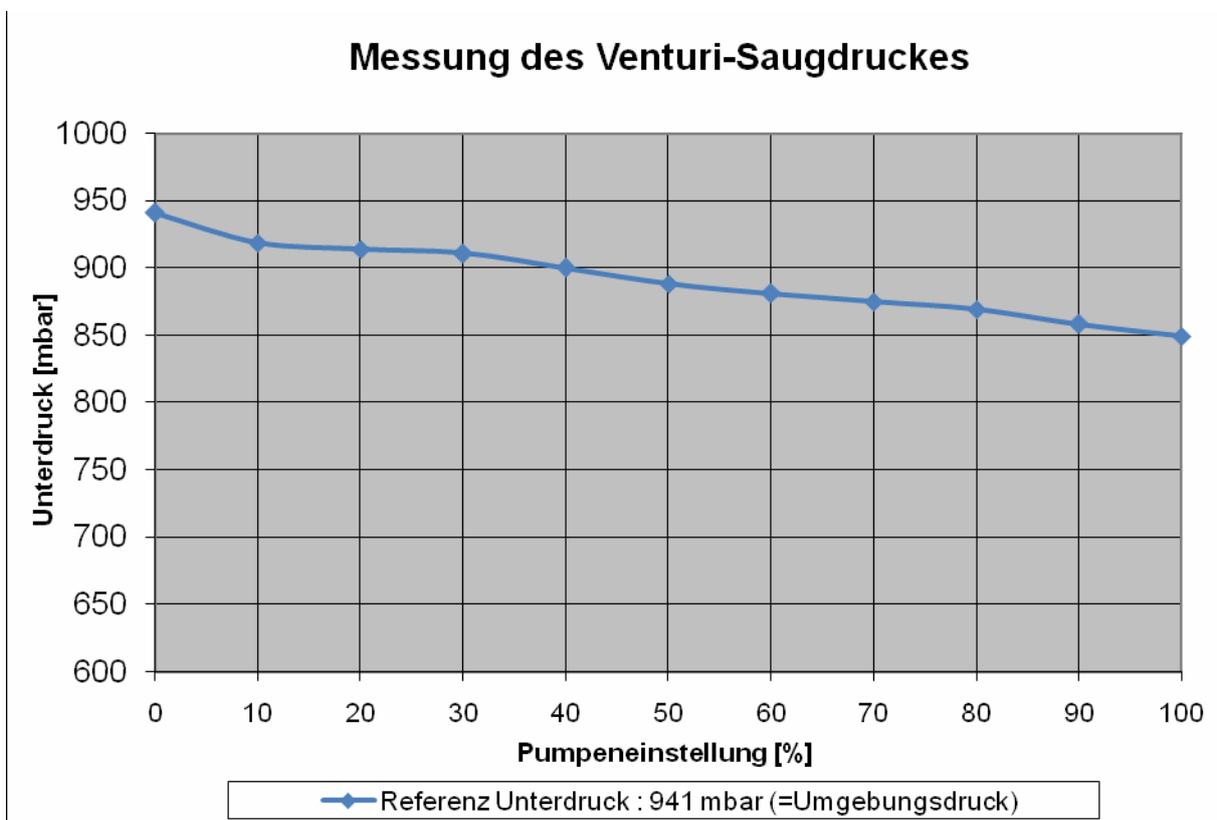


Abbildung 78: Unterdruckmessungen am Venturi-Injektor der Fa. Enaly M&E Ltd

Überdruckmessungen Ozongenerator Zusammenfassung

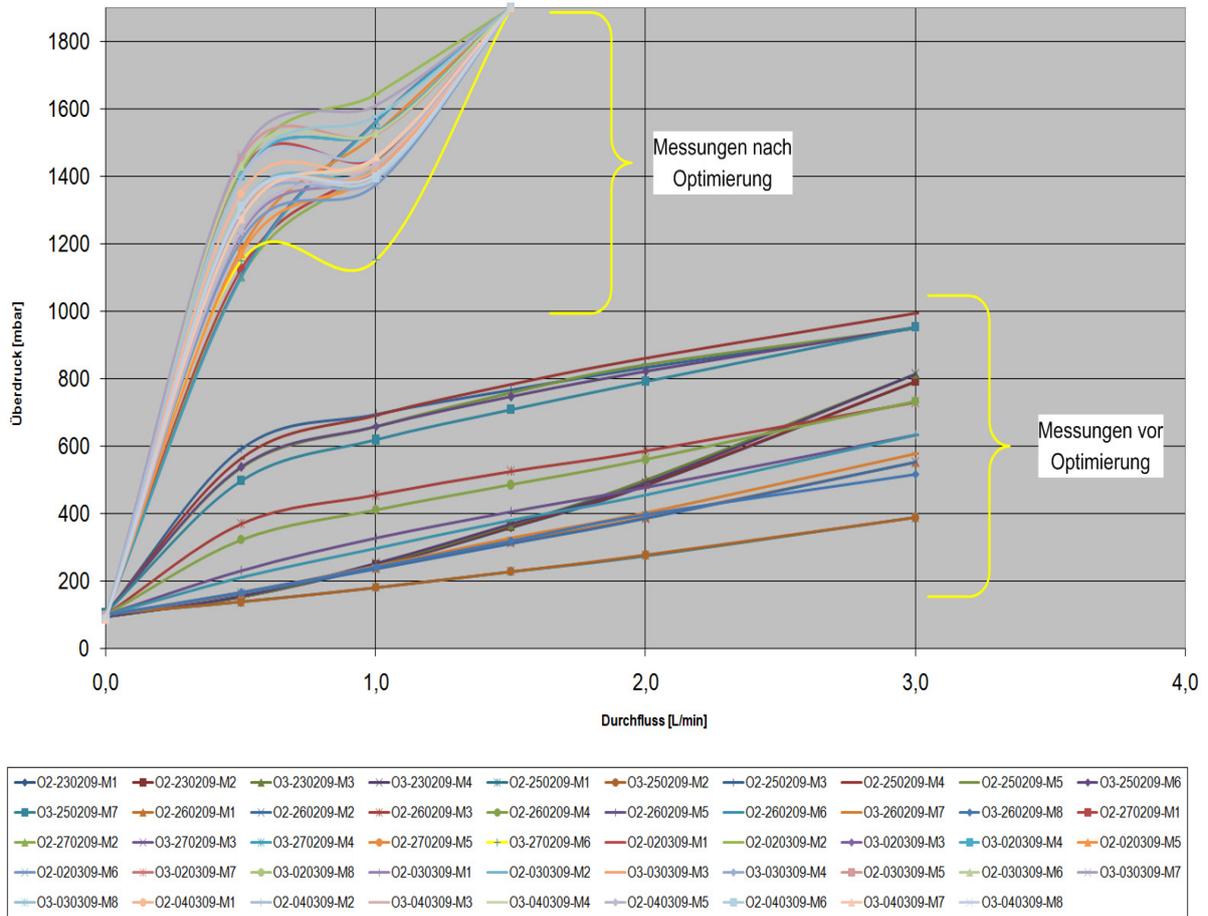
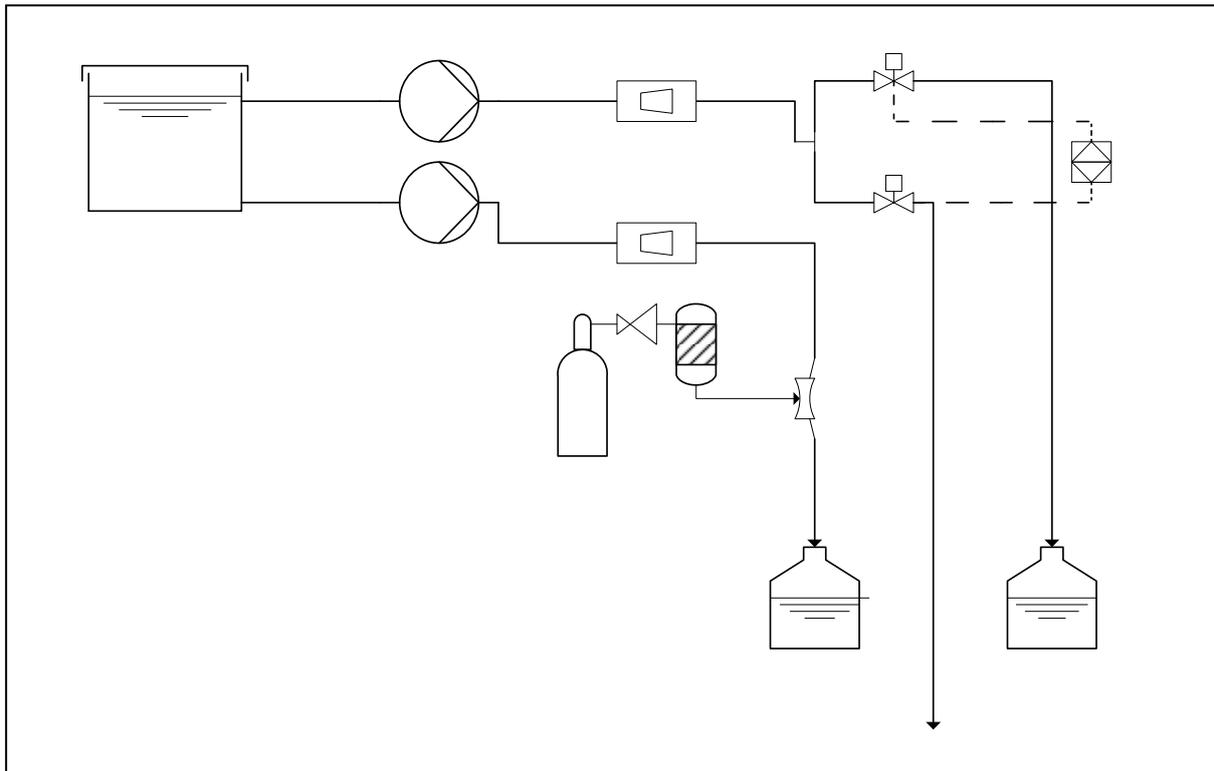


Abbildung 79: Druckerzeugung des Ozongenerators bei unterschiedlichem Durchfluss

Ozonierung ohne statischem Mischer vom 11.02.2009



Do

UB

Abbildung 80: Anlagenschema des Technikumsversuches vom 11.02.2009



Abbildung 81: Anlagenaufbau 11.02.2009



R01

ebehä

auf

Abbildung 82: Ozongenerator und Venturi-Injektor

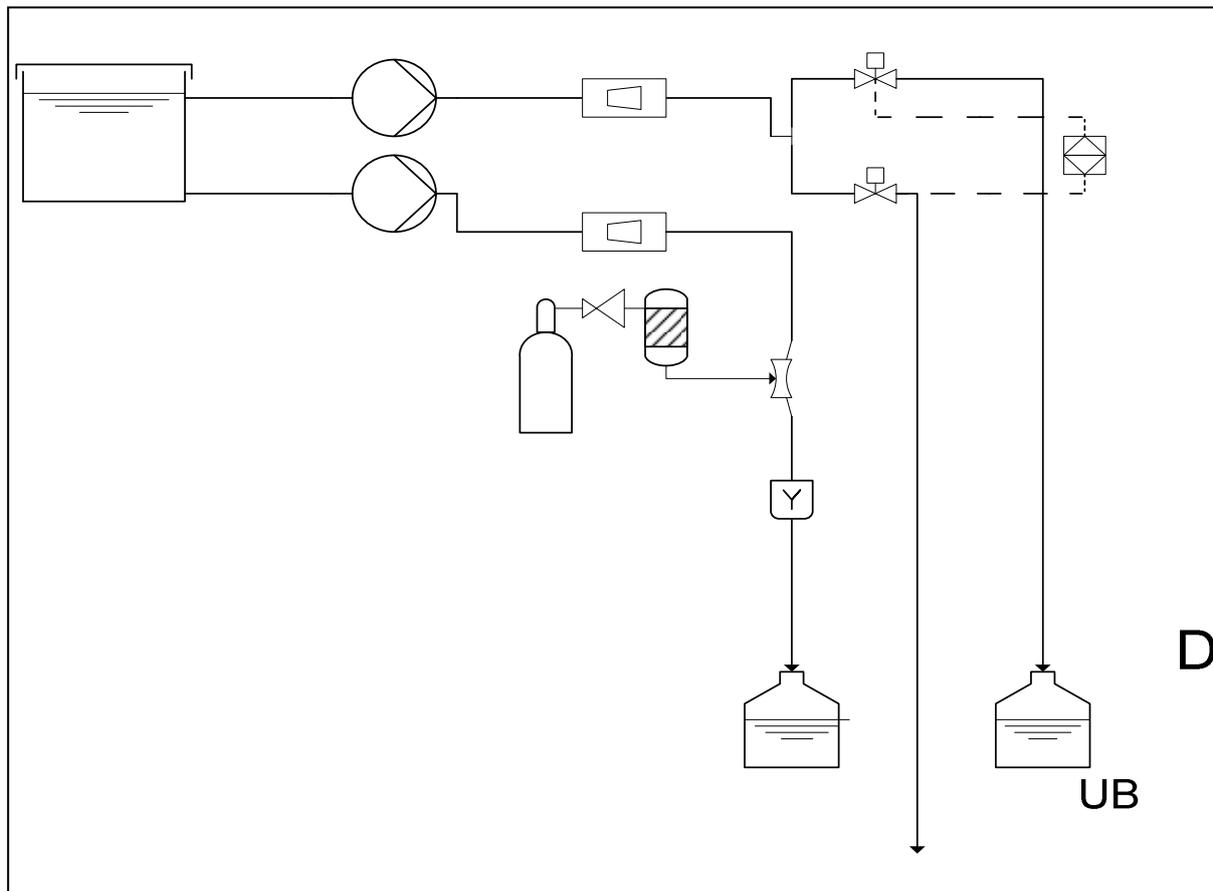
Ozonierung mit statischem Mischer vom 12.02.2009

Abbildung 83: Anlagenschema des Technikumsversuches vom 12.02.2009



Abbildung 84: Vor-Ort Messung der Summenparameter mittels PC-650 Messgerät

Ozonierung mit statischem Mischer vom 24.02.2009

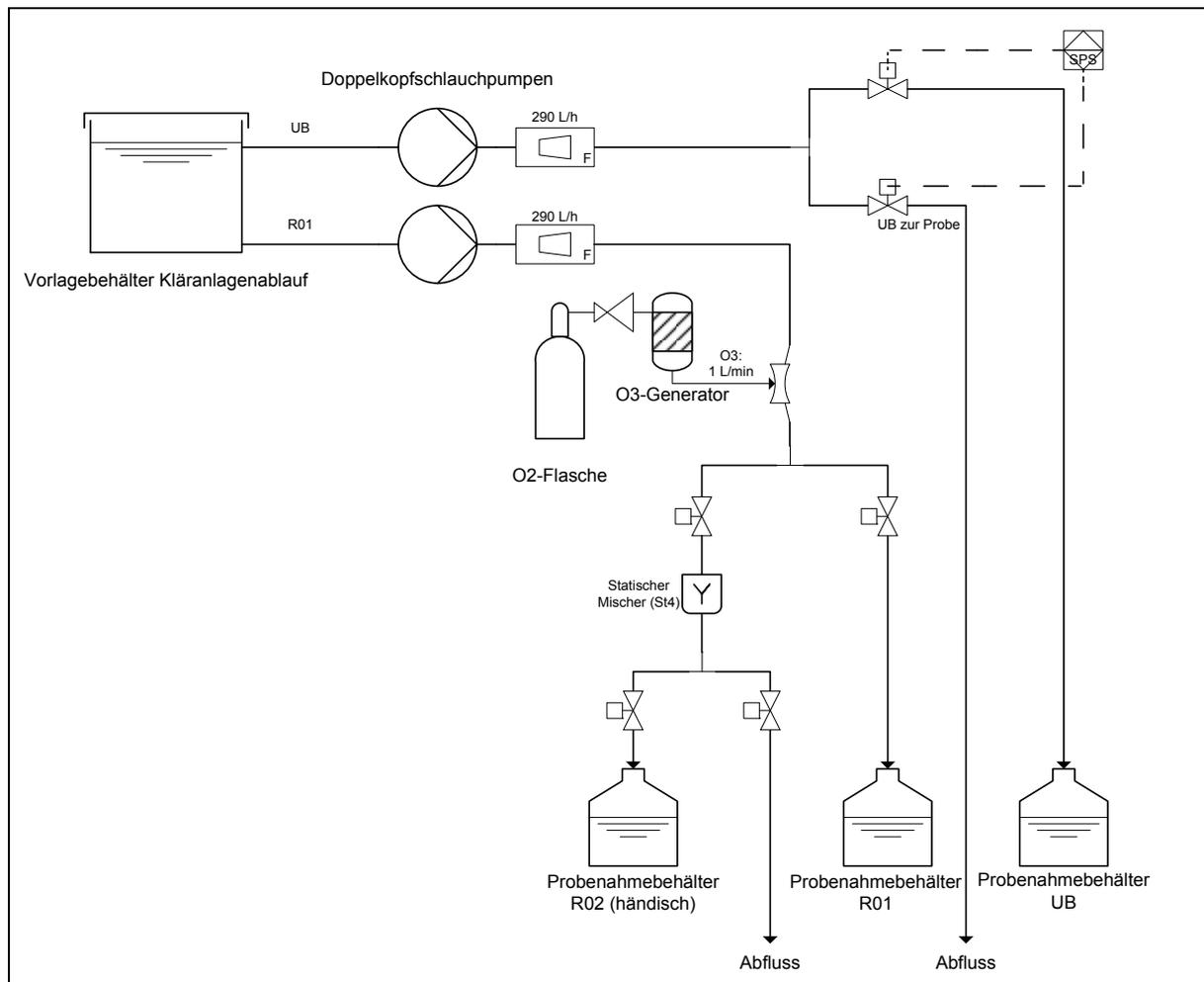


Abbildung 85: Anlagenschema des Technikumsversuches vom 24.02.2009

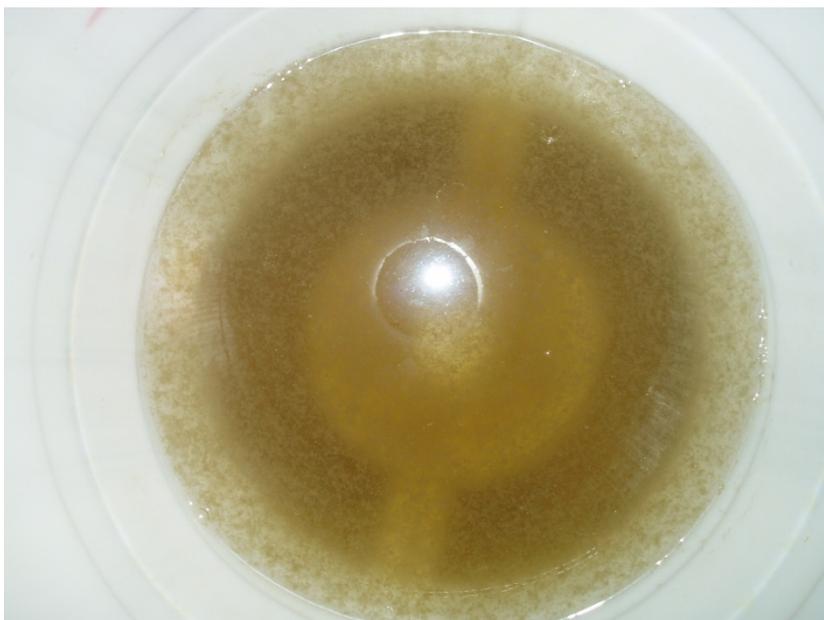


Abbildung 86: Behandeltes Abwasser im Probenahmebehälter R02 vom 24.02.2009

Kombination anodische Oxidation mit Ozonierung vom 25.02.2009

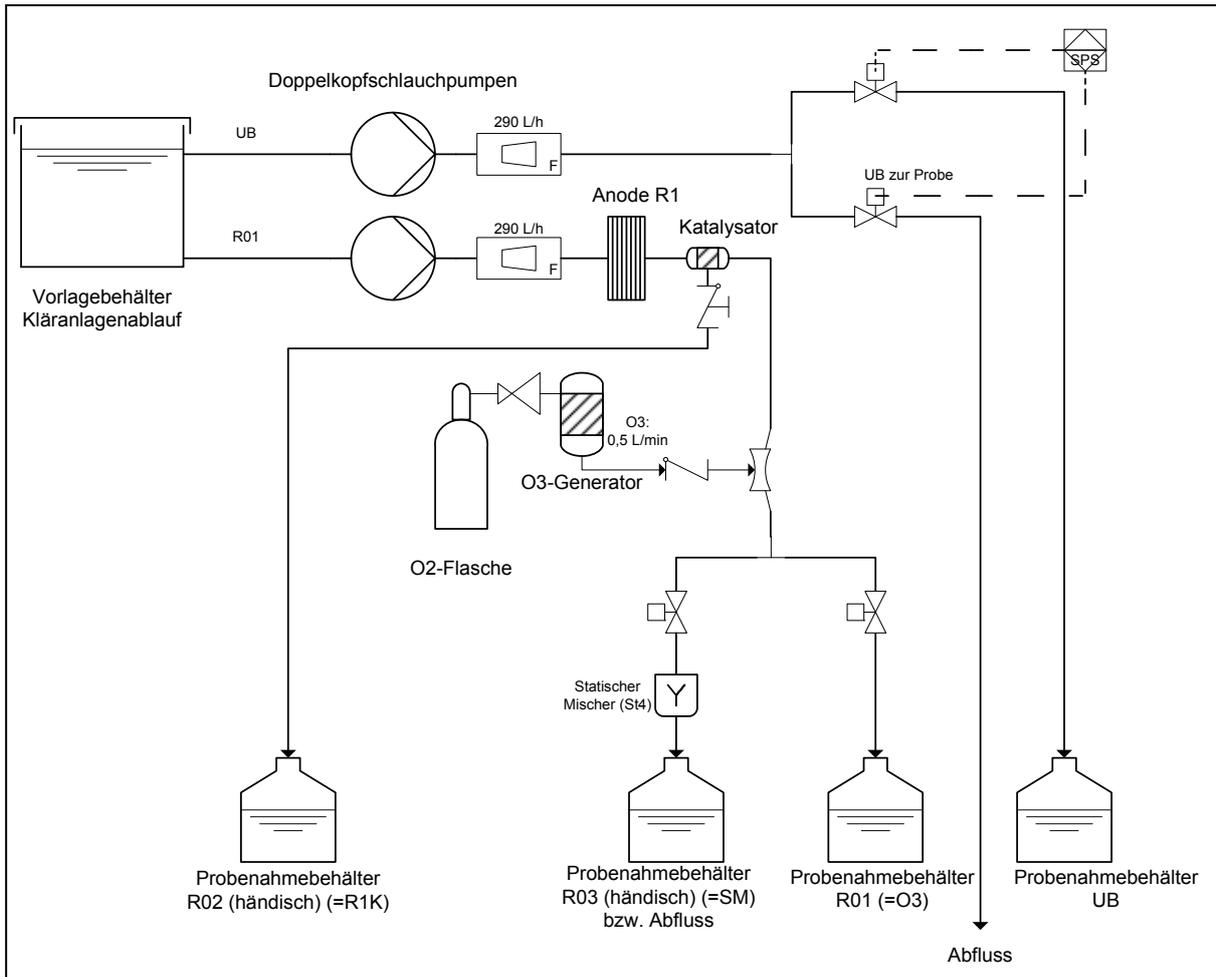


Abbildung 87: Anlagenschema des Technikumsversuches vom 25.02.2009



Abbildung 88: Versuchsaufbau vom 25.02.2009

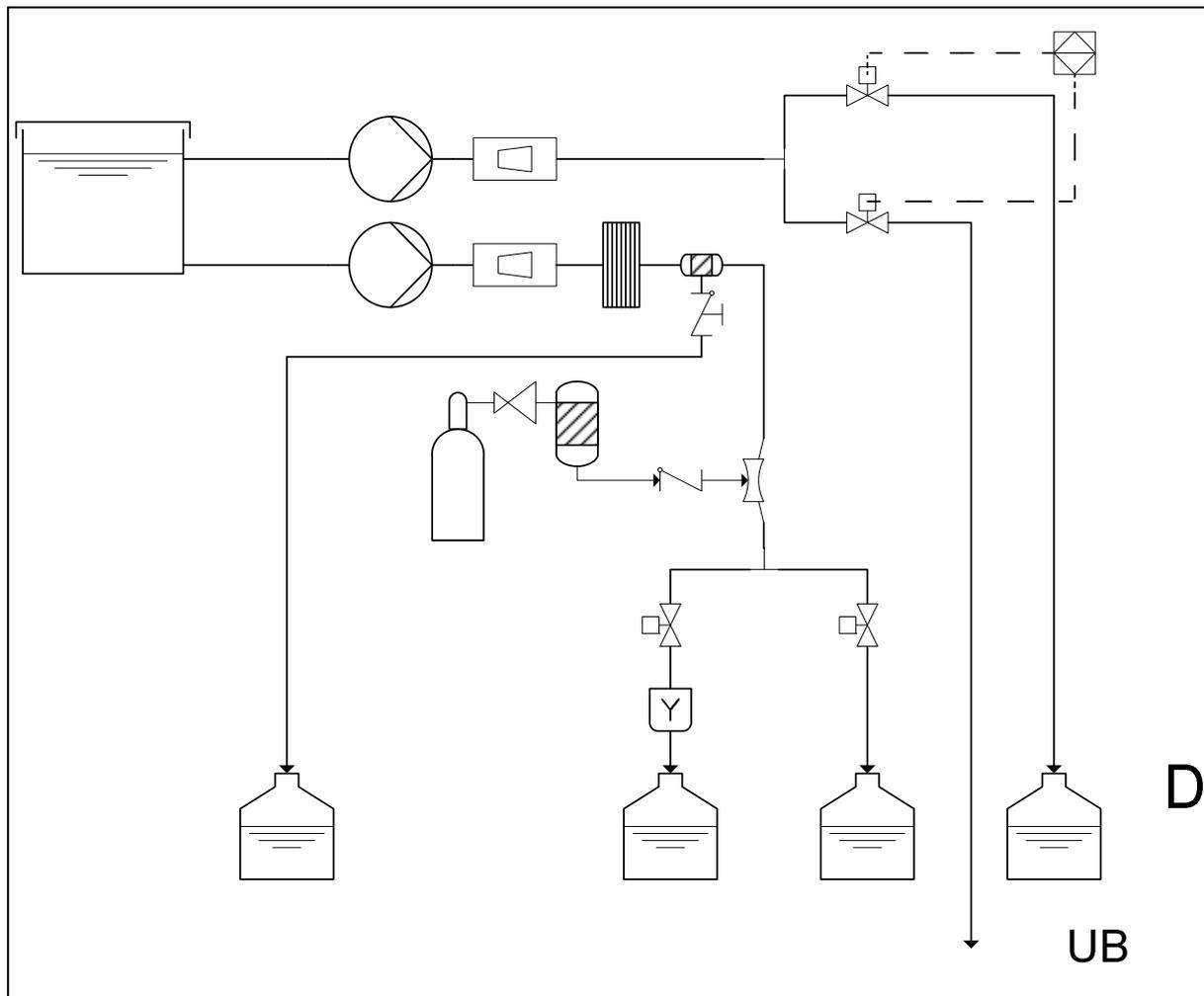
Kombination anodische Oxidation mit Ozonierung vom 27.02.2009

Abbildung 89: Anlagenschema des Technikumsversuches vom 27.02.2009



Abbildung 90: Behandeltes Abwasser vom 27.02.2009

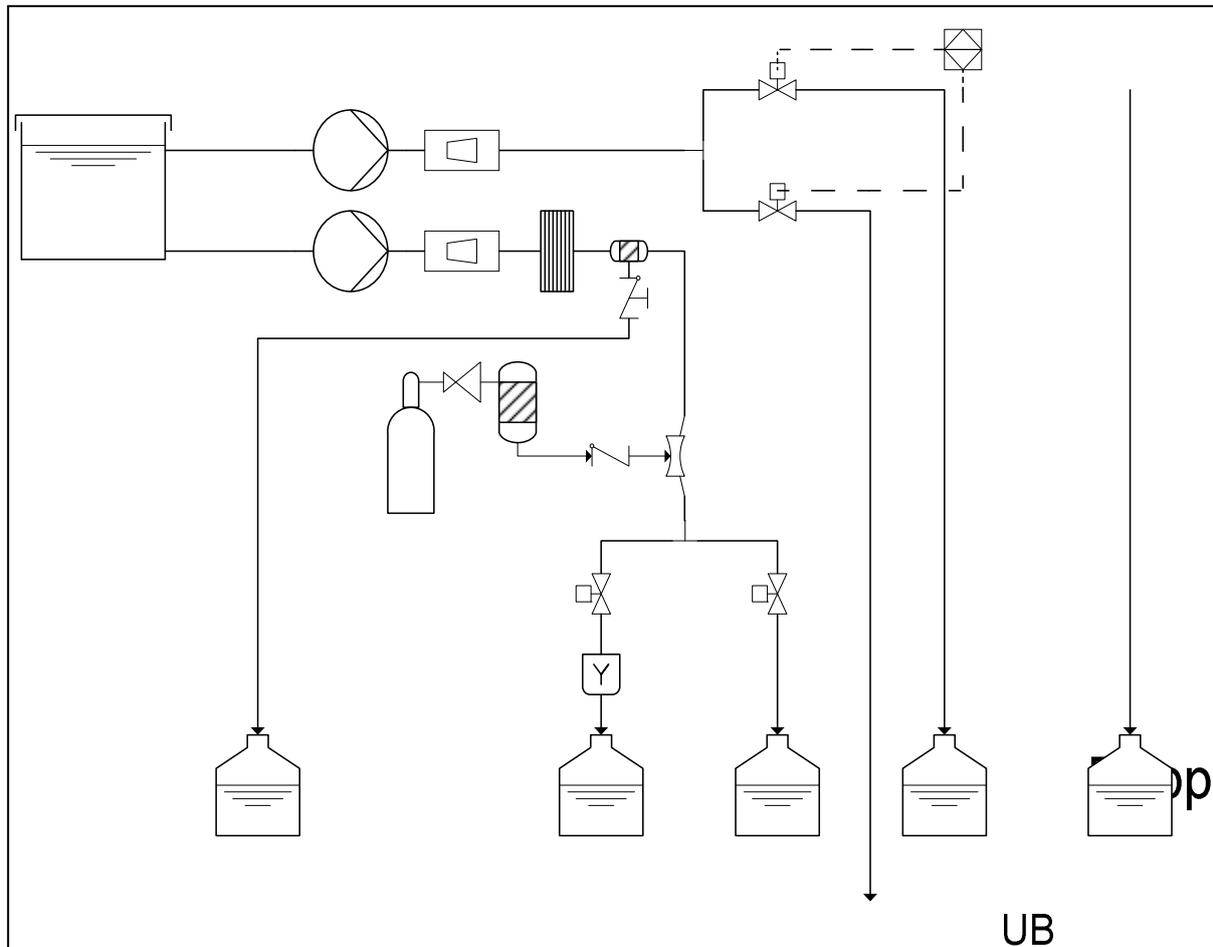
2-Tages-Kombination anodische Oxidation mit Ozonierung vom 02.03. und 03.03.2009

Abbildung 91: Anlagenschema des Technikumsversuches vom 02.03. und 03.03.2009

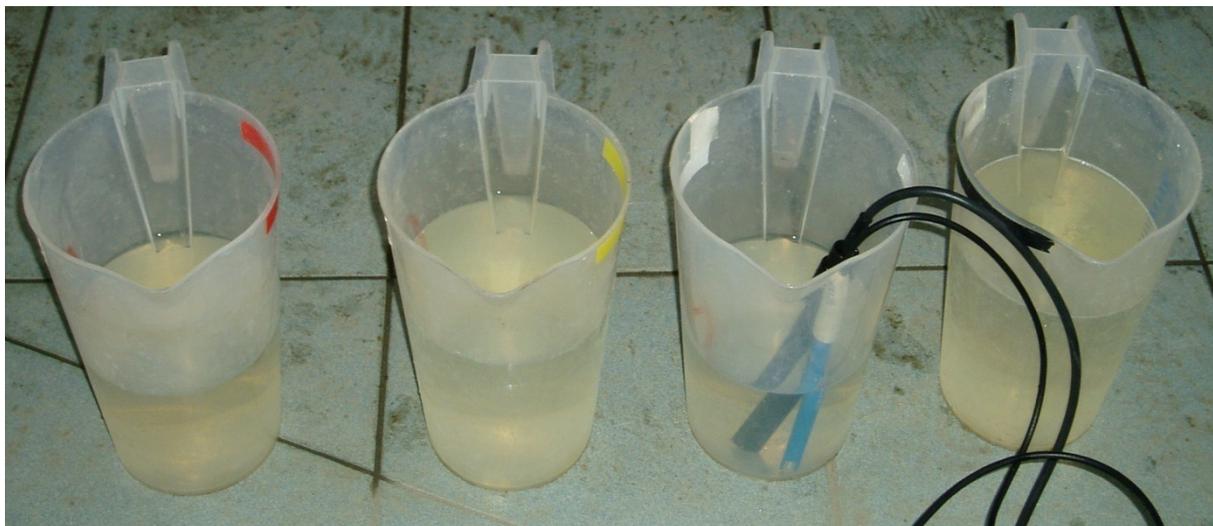


Abbildung 92: Behandeltes Abwasser vom 02.03.2009

2-Tages-Kombination Ozonierung mit anodischer Oxidation vom 04.03. und 05.03.2009

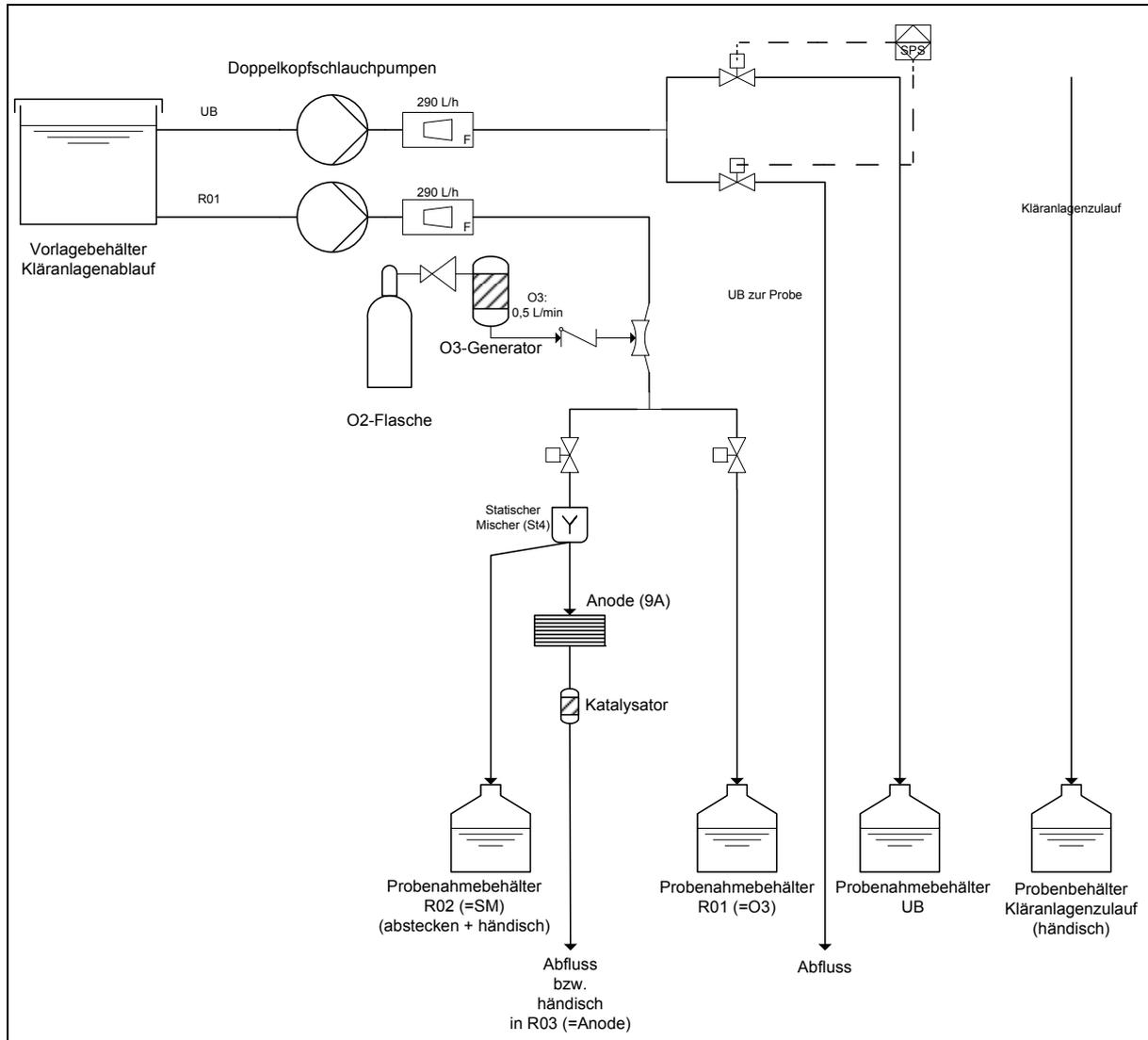


Abbildung 93: Anlagenschema des Technikumsversuches vom 04.03. und 05.03.2009

Kombination Ozonierung mit anodischer Oxidation vom 06.03.2009

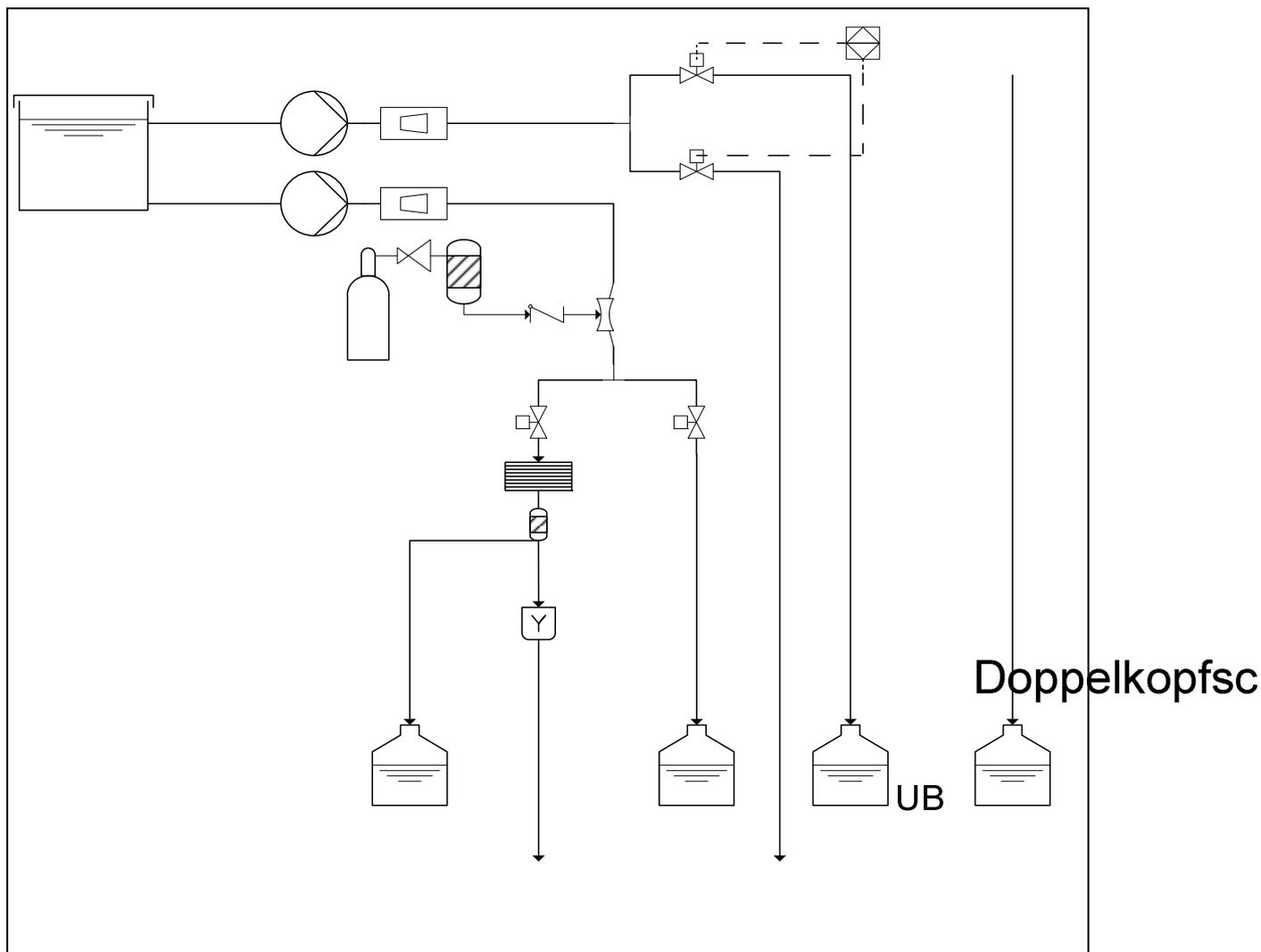
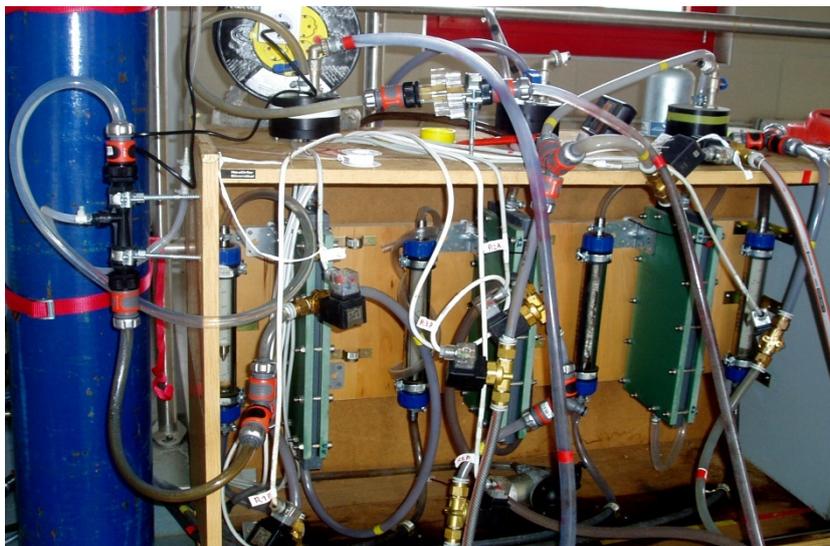


Abbildung 94: Anlagenschema des Technikumsversuches vom 06.03.2009



R01

f

Abbildung 95: Versuchsaufbau vom 06.03.2009

Anhang D – Versuchsauswertung

Arzneimittelkonzentrationen in Krankenhaus- und Kläranlagenabwässern

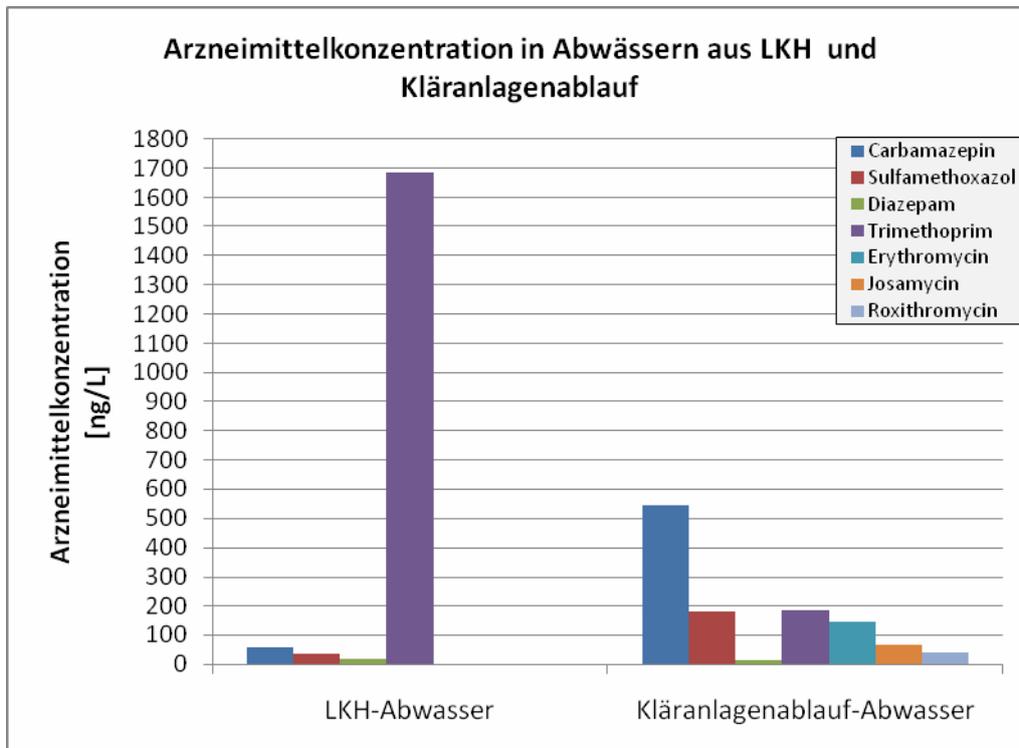


Abbildung 96: Arzneimittelkonzentrationen in den Vorlagen der Laborversuche

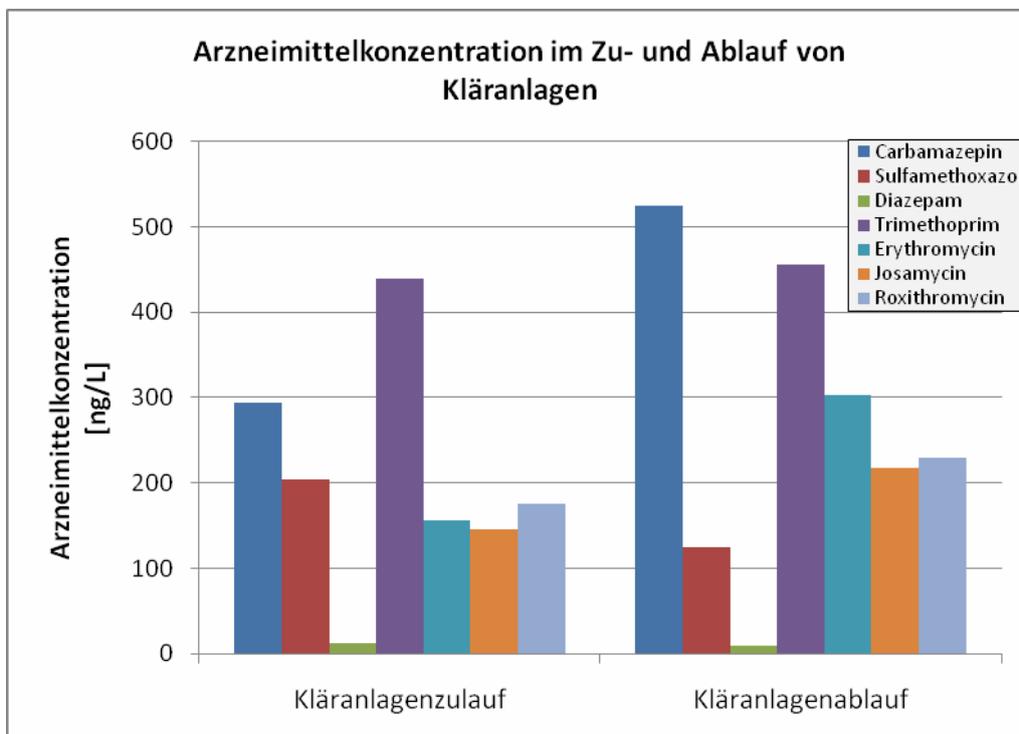


Abbildung 97: Arzneimittelkonzentrationen im Zu- und Ablauf der beprobten Kläranlage

Auswertung der Laborversuche

Variation verschiedener Eindüsungskörper

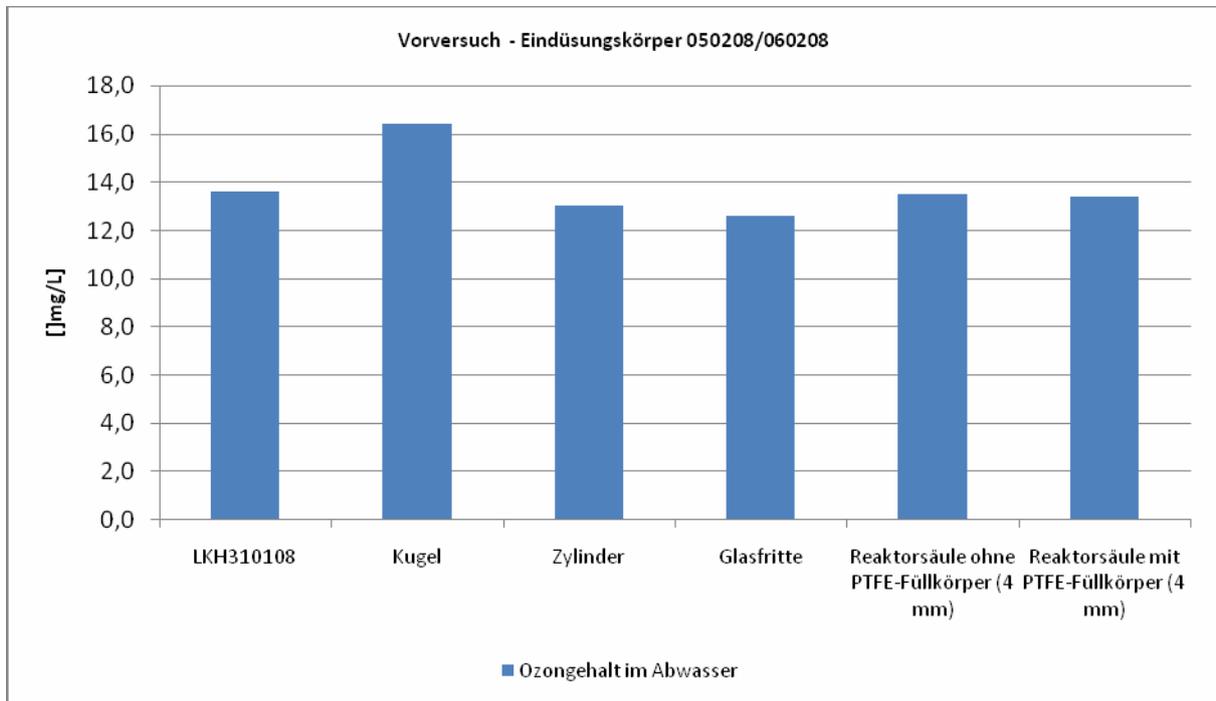


Abbildung 98: Ozongehalte im Abwasser in der Vorversuchsphase

Kreislaufversuche

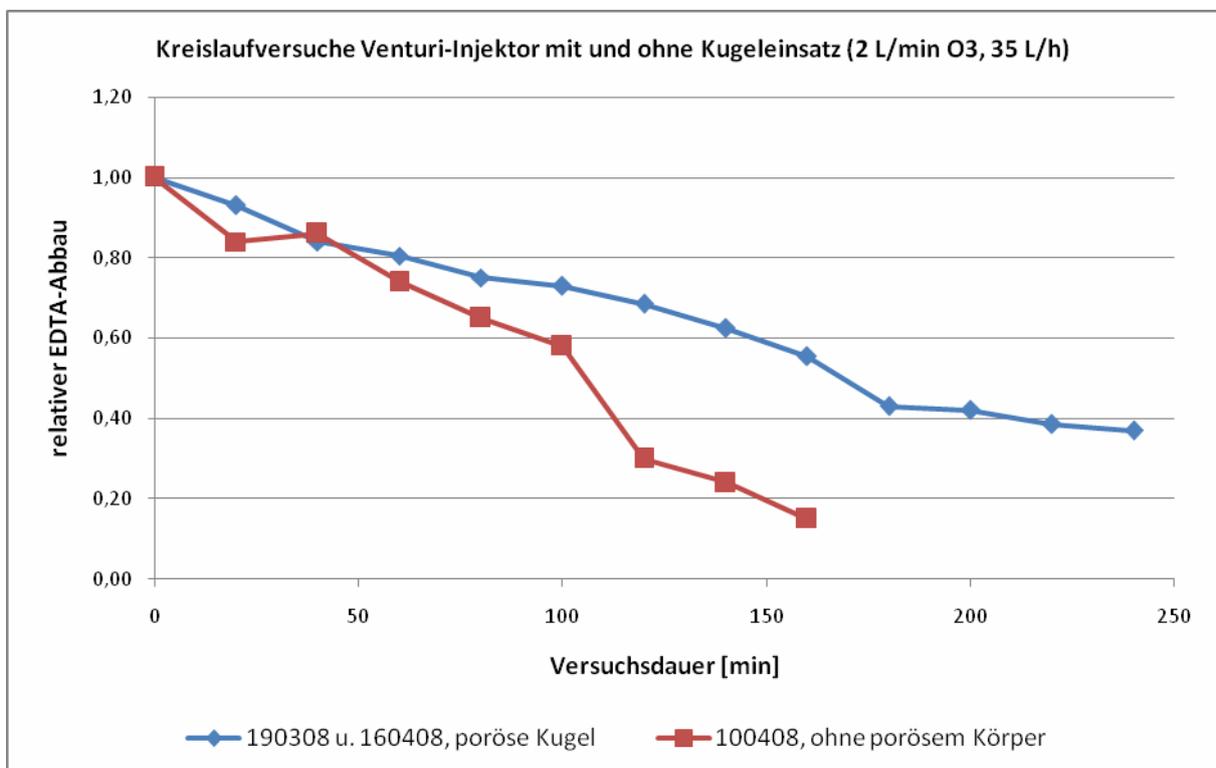


Abbildung 99: Venturi-Injektor mit und ohne poröser Kugel

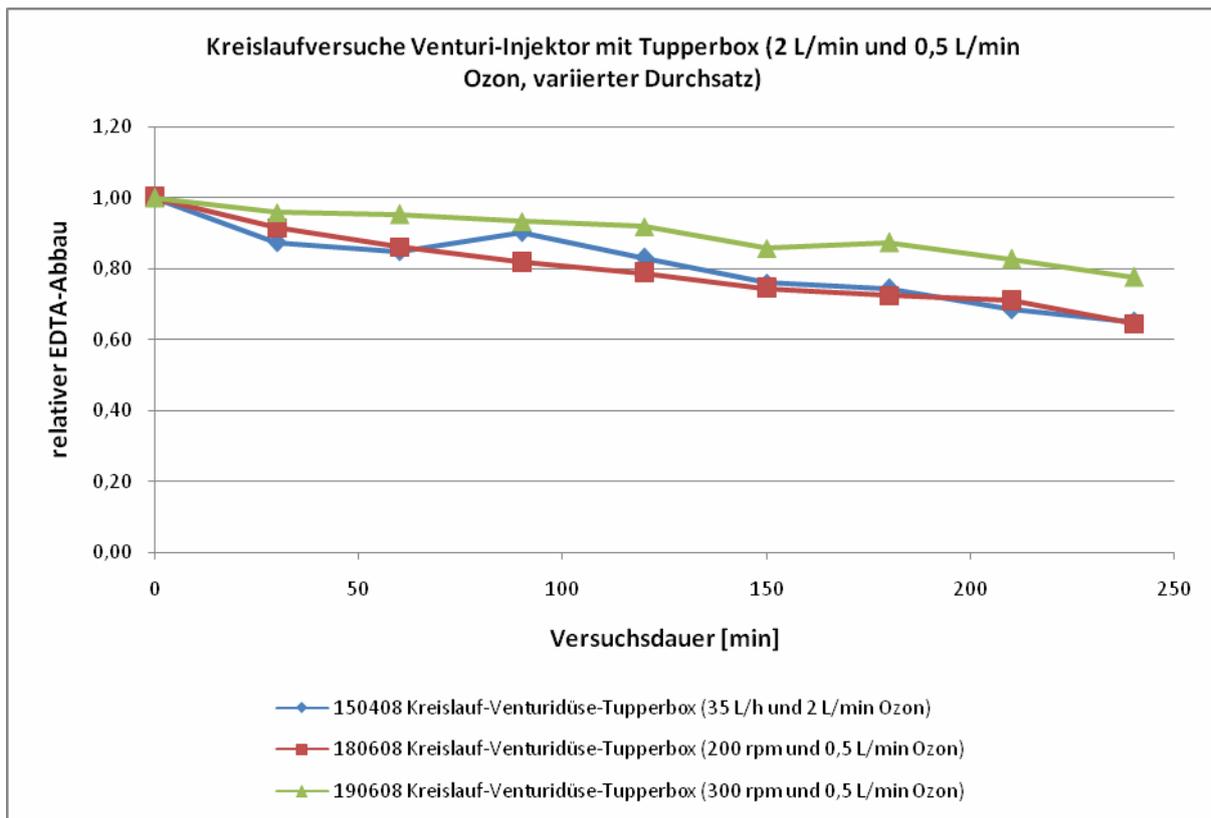


Abbildung 100: Venturi-Injektor mit Tupperbox

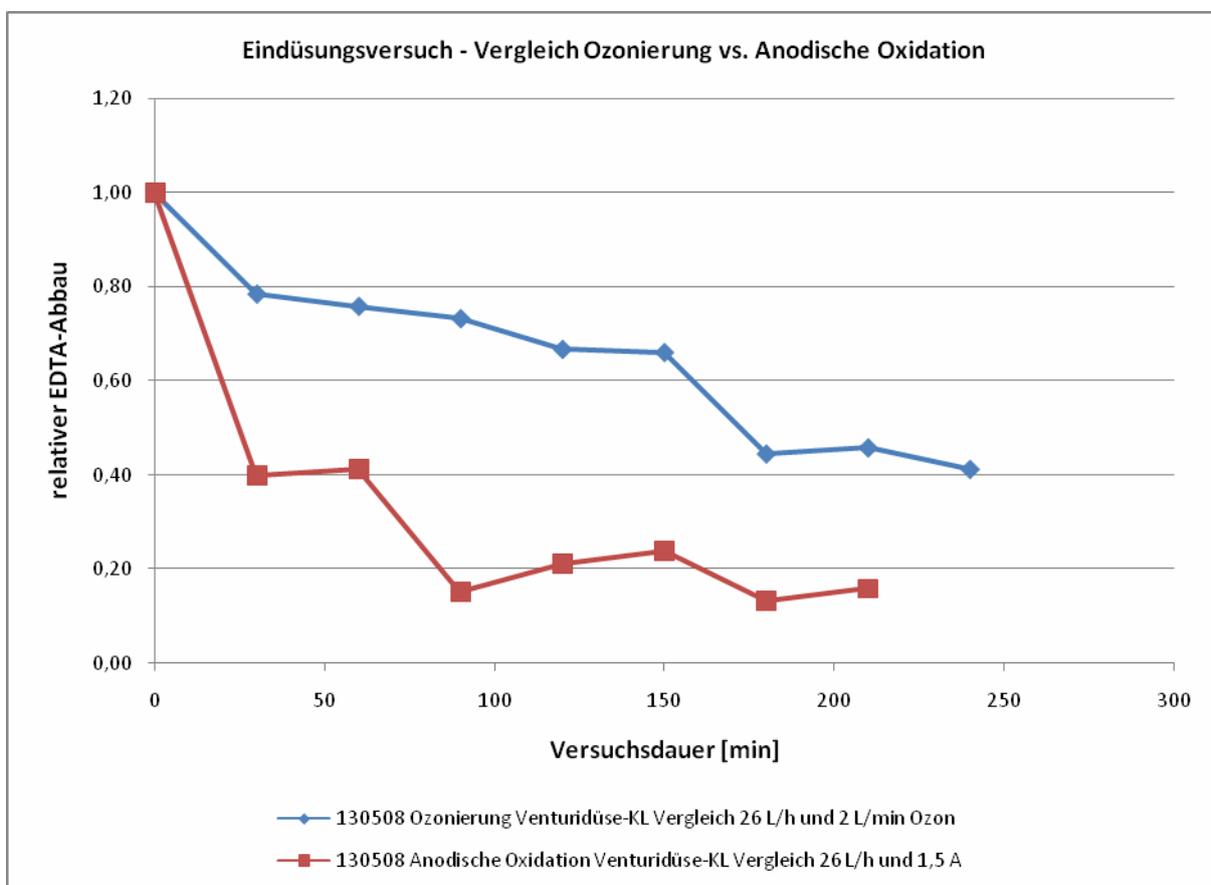


Abbildung 101: Vergleich anodische Oxidation und Ozonierung