

KomOzAk II Endbericht

Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer mit Ozon sowie Aktivkohle für die Entfernung organischer Spurenstoffe – Toxikologie und allgemeine Anwendbarkeit



KomOzAk II

Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer mit Ozon sowie Aktivkohle für die Entfernung organischer Spurenstoffe – Toxikologie und allgemeine Anwendbarkeit

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber:

Bundesministerium für Landwirtschaft, Regionen und Tourismus

Stubenring 1, 1010 Wien

bmlrt.gv.at

Autorinnen und Autoren (alphabetische Reihung):

Jörg Krampe, Norbert Kreuzinger (Projektleiter), Daniela Reif, Ernis Saracevic, Heidemarie Schaar, Sascha Weilguni, Andreas Winkelbauer

Gesamtumsetzung: TU Wien

Fotonachweis: © TU Wien, Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement

Wien, 2020. Stand: 29. Juli 2020

Copyright und Haftung:

Auszugsweiser Abdruck ist nur mit Quellenangabe gestattet, alle sonstigen Rechte sind ohne schriftliche Zustimmung des Medieninhabers unzulässig.

Es wird darauf verwiesen, dass alle Angaben in dieser Publikation trotz sorgfältiger Bearbeitung ohne Gewähr erfolgen und eine Haftung des Bundeskanzleramtes und der Autorin/des Autors ausgeschlossen ist. Rechtausführungen stellen die unverbindliche Meinung der Autorin/des Autors dar und können der Rechtsprechung der unabhängigen Gerichte keinesfalls vorgreifen.

Rückmeldungen: Ihre Überlegungen zu vorliegender Publikation übermitteln Sie bitte an empfaenger@bmlrt.gv.at.

Projektleitung und Projektpartner

Das Projekt erfolgte unter der Leitung der TU Wien.



Projektleitung TU Wien
Ansprechpartner:
Dr. Norbert Kreuzinger

KomOzAk II wurde in Zusammenarbeit mit den folgenden Projektpartnern durchgeführt.



Donau Chemie AG
Ansprechpartner:
DI Armin Wagner



Messer Austria GmbH
Ansprechpartner:
DI Matthias Swoboda



VA TECH WABAG GmbH:
Ansprechpartner
Dr. Josef Lahnsteiner



Xylem Water Solutions Austria GmbH
Ansprechpartner:
Ing. Franz Kneisl

Inhalt

1	Einleitung.....	8
1.1	Aufbau des Berichts	9
1.2	Projektziele	10
1.3	Projektmanagement	11
1.4	Zeitplan	13
1.4.1	Implementierungsphase	15
1.4.2	Präsenzbetrieb	15
1.4.3	Routine- und Kampagnenbetrieb.....	15
2	Beschreibung und Betrieb der technischen Anlage.....	17
2.1	Rahmenbedingungen am Standort Frauenkirchen	17
2.2	Verfahrensbeschreibung der KomOzAk II-Anlage	19
2.3	Technische Beschreibung der Anlagenteile.....	23
2.3.1	Ozonung	23
2.3.2	Ozonabklingbehälter.....	25
2.3.3	Aktivkohle-Druckfilter	25
2.4	Betriebsparameter, Steuerungs- und Regelungsstrategien	27
2.4.1	Betriebsparameter und deren Erfassung.....	27
2.4.2	Grundlagen der Anlagenregelung.....	29
2.4.3	Zulaufmengenregelung	31
2.4.4	Ozoneintragsregelung.....	32
2.4.5	DOC-Modell.....	34
3	Methodik und Ergebnisse	36
3.1	Überblick über Betriebsparameter und Untersuchungsprogramm während des Routinebetriebs	38
3.2	Betriebsstabilität und Betriebserfahrungen	40
3.2.1	Behandelte Abwassermengen	40
3.2.2	Betriebsmittel.....	42
3.2.3	Betriebsstabilität	45
3.2.4	Identifikation von Betriebsproblemen.....	49
3.3	Konventionelle chemische Parameter	56
3.3.1	Beschreibung der ausgewählten Parameter.....	56
3.3.2	Charakterisierung des Zulaufs zur Versuchsanlage	57
3.3.3	Veränderung der Kohlenstoffparameter über die Verfahrensstufen.....	59
3.3.4	Veränderung der Stickstoffparameter	63

3.3.5	Einfluss der KomOzAk-Anlage auf die Bildung von Bromat und den Gehalt an Schwebstoffen	66
3.4	Organische Spurenstoffe	66
3.4.1	Beschreibung der ausgewählten Parameter.....	66
3.4.2	Charakterisierung des Zulaufs zur Ozonung und zum granulierten Aktivkohlefilter	68
3.4.3	Veränderung der Konzentration von organischen Spurenstoffen über die Verfahrensstufen.....	69
3.4.4	Ergebnisse aus dem Arzneimittelscreening	72
3.4.5	Vorkommen von organischen Spurenstoffen im Grundwasser.....	75
3.5	Gentoxische Untersuchungen.....	78
3.5.1	Beschreibung der angewendeten Mutagenitätstests	78
3.5.2	Ergebnisse der bakteriellen Mutagenitätstests	79
3.5.3	Ergebnisse der SCGE-Tests (Comet Assay).....	81
3.6	Effektbasierte Biotests.....	83
3.6.1	Angewendete Biotests	83
3.6.2	Ergebnisse der effektbasierten Biotests	85
3.7	Mikrobiologisch-hygienische Untersuchungen	89
3.7.1	Veränderung der mikrobiologisch-hygienischen Parameter (Keimreduktion) über die Verfahrensstufen.....	90
3.7.2	Colilert-Untersuchungen.....	94
3.7.3	Grundwasseruntersuchung.....	96
4	Diskussion.....	97
4.1	Eignung der Ozonung zur weitergehenden Abwasserbehandlung	98
4.2	Charakterisierung der Abwassermatrix im Zulauf zur weitergehenden Abwasserreinigung.....	99
4.3	Dimensionierung und Betrieb der weitergehenden Abwasserreinigung mit Ozonung und Aktivkohle.....	101
4.4	Steuerungs- und Regelungsstrategien	110
4.5	Einbindung in den Routinebetrieb.....	114
4.6	Konventionelle Parameter	118
4.6.1	Ozonung	118
4.6.2	Nachgeschalteter granulierter Aktivkohlefilter	119
4.6.3	Multibarrierensystem	121
4.7	Organische Spurenstoffe	121
4.7.1	Ozonung	121
4.7.2	Nachgeschalteter granulierter Aktivkohlefilter	125
4.7.3	Multibarrierensystem	127

4.8	Gentoxizität.....	130
4.9	Effektbasierte Wirktests	132
4.10	Mikrobiologisch-hygienische Parameter	138
4.10.1	Ozonung	138
4.10.2	Multibarrierensystem	142
4.10.3	Antibiotikaresistenzen	146
4.11	Grundwasserbeprobungen	148
5	Zusammenfassung.....	149
6	Synopsis im Hinblick auf die Projektfragestellungen	154
	Tabellenverzeichnis.....	160
	Abbildungsverzeichnis.....	162
	Literaturverzeichnis	169
	Abkürzungen.....	173
	Anhang	177

1 Einleitung

Vor dem Hintergrund der internationalen Diskussionen zur weitergehenden Abwasserreinigung mit dem Zweck der Spurenstoffentfernung soll das gegenständliche Forschungsprojekt dazu beitragen, die Österreichische Wasserwirtschaft verfahrenstechnisch und wirtschaftlich auf eine mögliche Implementierung vorzubereiten.

Im November 2015 wurde das österreichische Forschungsprojekt KomOzAk abgeschlossen, das sich mit verfahrenstechnischen Aspekten einer weitergehenden Reinigung kommunaler Abwässer mit Ozon und granulärer Aktivkohle für eine Entfernung organischer Spurenstoffe beschäftigte. Aufbauend auf vorangegangenen, eigenen Untersuchungen und Ergebnissen internationaler Studien lag der Schwerpunkt auf einer technischen Heranführung dieser beiden Verfahren an den Routinebetrieb. Im Zuge der Untersuchungen wurden auf Basis des Kriteriums der Entfernung von Indikatorsubstanzen, wie z.B. Diclofenac oder Benzotriazol, wichtige Ergebnisse zur großtechnischen Dimensionierung geschaffen. Die Spurenstoffentfernung lässt jedoch keinen Rückschluss über toxikologische Wirkungen zu, die im Rahmen des Forschungsprojektes nicht untersucht wurden. Die bei der weitergehenden Abwasserreinigung eingesetzten Ozondosen führen zu keiner Mineralisierung, sondern zu einem Umbau der Ausgangsprodukte, wodurch es zur Bildung unerwünschter, toxikologisch relevanter Produkte kommen kann. Aus der organischen Abwassermatrix entstehen sogenannte Oxidationsnebenprodukte, wie z. B. Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren (von Gunten 2003). Außerdem werden bei der Oxidation von Spurenstoffen Transformationsprodukte gebildet. Im Rahmen des Vorgängerprojektes KomOzAk I wurde die Ozonung mit nachgeschalteter Aktivkohlefiltration, hier bezeichnet als „KomOzAk-Technologie“, als optimale Verfahrenskombination zur Entfernung von organischen Spurenstoffen nach einer konventionellen Abwasserreinigung identifiziert. Im Rahmen des Forschungsprojektes KomOzAk II galt es, die gewonnenen Erkenntnisse umzusetzen, auf die allgemeine Anwendbarkeit zu evaluieren und zusätzlich mit toxikologischen Untersuchungen zu untermauern.

In diesem Bericht wird für die untersuchte KomOzAk-Verfahrenskombination aus Ozonung und Aktivkohleadsorption oftmals der Begriff „Multibarrierensystem“ herangezogen.

An dieser Stelle sei auch darauf hingewiesen, dass, wenn im gegenständlichen Bericht für die spezifische Ozondosis die Bezeichnung „D_{spez}“ verwendet wird und keine weitere Spezifikation erfolgt, es sich immer um die nitritkompensierte, d.h. effektive spezifische Ozondosis handelt.

1.1 Aufbau des Berichts

Beim vorliegenden Bericht handelt es sich um den Endbericht zum Projekt KomOzAk II - Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer mit Ozon sowie Aktivkohle für die Entfernung organischer Spurenstoffe - Toxikologie und allgemeine Anwendbarkeit (Projektnummer B601389).

Das einleitende Kapitel 1 widmet sich dem Hintergrund des Projektes, Projektzielen, einer kurzen Darstellung des Projektmanagements und den zeitlichen Phasen des Projektes.

Kapitel 2 umfasst die Beschreibung der Arbeitspakete 2 (Technische Anlage) sowie Betriebsparameter und Steuerungs-/Regelungsstrategien (AP 3, Betrieb der Anlage), während Erfahrungen zum Betrieb Teil des Ergebniskapitels 3 sind.

Im Kapitel 3 werden die Ergebnisse der Arbeitspakete 3 (Betriebsstabilität und -erfahrungen), AP 4 (Chemische Analytik) und AP 5 (Toxikologie und Hygiene) und die angewandte Methodik von AP 4 und AP 5 beschrieben. Die gentoxischen sowie mikrobiologisch-hygienischen Untersuchungen, die am Institut für Krebsforschung und am Institut für Hygiene und Angewandte Immunologie der Medizinischen Universität Wien durchgeführt wurden, werden in diesem Kapitel zusammenfassend dargestellt.

Während sich Kapitel 3 auf die Darstellung der Ergebnisse, wie sie am Standort Frauenkirchen erhoben wurden, beschränkt, werden diese Ergebnisse im Kapitel 4 bezüglich ihrer allgemeinen Anwendung diskutiert und im Kapitel 5 zusammengefasst. Kapitel 6 umfasst eine Synopsis im Hinblick auf die Projektziele und Fragestellungen.

1.2 Projektziele

Das übergeordnete Ziel des Projektes KomOzAk II ist die Evaluierung der KomOzAk I-Technologie (Multibarrierensystem, bestehend aus einer Ozonung und einer nachgeschalteten Aktivkohlestufe mit granulierter Aktivkohle, GAK) für einen anderen Standort mit einer anderen Abwassermatrix und die toxikologische Evaluierung der verfahrenstechnischen Ergebnisse des Vorgängerprojektes KomOzAk I.

Daraus lassen sich konkret die folgenden drei Projektziele formulieren:

1. Absicherung der in KomOzAk I gefundenen verfahrenstechnischen Einsparungspotentiale gegenüber gängigen Ansätzen für Dimensionierung, Planung und Betrieb weitergehender Abwasserreinigungsschritte (Ozon und GAK) durch toxikologische Untersuchungen
 - a) Lässt sich neben den chemischen Analysen auch mit toxikologischen Tests (effektbasierte Wirktests) bestätigen, dass das bis dato als notwendig erachtete Reaktionsvolumen sowie die Reaktionszeit von ca. 20 min bei gleicher Abbauleistung um 33 - 50 % reduziert werden kann und werden dieselben toxikologischen Ergebnisse erhalten, wie in den praktizierten Bemessungsansätzen? Dies gilt für Ozonung (Reaktionsvolumen) und Aktivkohlefiltration (Bettvolumina).
2. Chemische, toxikologische und mikrobiologische Evaluierung der einzelnen Verfahrensschritte und Vergleich unterschiedlicher Betriebseinstellungen
 - a) Ist eine der Ozonung nachgeschaltete BAK-Stufe (biologisch aktivierter granulierter Aktivkohlefilter) auch in Hinblick auf toxikologische Kriterien ein geeignetes Element eines Multibarrieren-Prinzips und kann ein derartiger Filter potentielle durch Oxidationsnebenprodukte hervorgerufene toxikologische Effekte kompensieren?
 - b) Lassen sich mit der KomOzAk-Anlage die zurzeit auf EU-Ebene diskutierten chemischen, mikrobiologischen und toxikologischen Kriterien für eine Grundwasserinfiltration und Wiederverwendung für die landwirtschaftliche Bewässerung einhalten?
 - c) Unterscheiden sich die chemischen und toxikologischen Ergebnisse bei einer spezifischen Ozondosis von 0,5 und 0,7 g O₃/g DOC?
 - d) Wie wirkt sich eine Reduktion der spezifischen Ozondosis von 0,7 auf 0,5 g O₃/g DOC auf die Betriebskosten aus?
3. Evaluierung und Weiterentwicklung der KomOzAk-Regelungsstrategie in einer anderen Abwassermatrix und Test unterschiedlicher Regelungsstrategien
 - a) Kann die KomOzAk-Regelungsstrategie auch auf einer Kläranlage mit signifikant unterschiedlicher Abwassermatrix angewandt werden?

1.3 Projektmanagement

Basis für das Projektmanagement bildete der in der Projektplanung erstellte Projektstrukturplan (PSP, Abbildung 1).

Die Projektstruktur von KomOzAk II ist im Projektstrukturplan (PSP) in Abbildung 1 dargestellt.

Das Projekt gliedert sich in vier Phasen (1.-4.) und die folgenden sechs Arbeitspakete:

1. Projektmanagement
2. Technische Anlage
3. Betrieb der Anlage
4. Chemische Analytik
5. Toxikologische Evaluierung und Hygiene
6. Dissemination

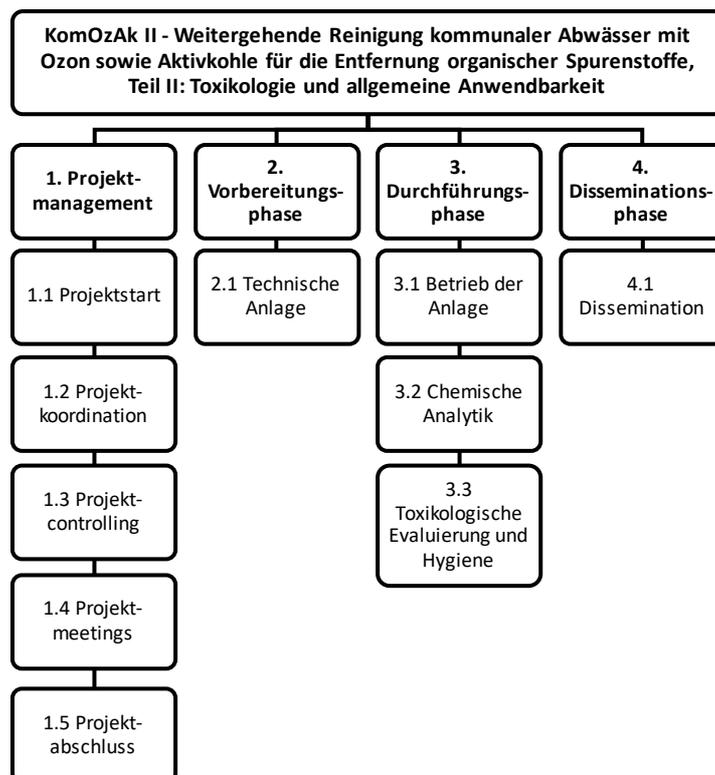


Abbildung 1: Projektstrukturplan (PSP)

Entsprechend der Projektziele, Meilensteine und Deliverables gewährleistete das Projektmanagement den geplanten Ablauf und koordinierte Anpassungen unter der Prämisse, die

Projektziele mit Projektabschluss zu erreichen. Die Projektkoordination stellte den laufenden Projektfortschritt und eine entsprechende Information aller Beteiligten sicher. Die Zwischenberichtlegung wurde gemäß Fördervertrag auf einen Bericht angepasst (Zwischenbericht 1: November 2018).

Der regelmäßige Kommunikationsaustausch innerhalb des Projektkonsortiums erfolgt im Rahmen von drei Projektmeetings:

- Kickoff-Meeting: 15. Februar 2017
- Projektmeeting 1: 21. Februar 2018
- Projektmeeting 2: 25. Juni 2019

Die Meilensteine nach Arbeitspaket sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Meilensteine des Projektes

Meilenstein	Bezeichnung	Erreicht am
M1.1	Projektstart erfolgt	Dezember 2016
M1.2	Projektende erfolgt	Oktober 2019
M2.1	Technischen Anlage fertiggestellt	Juli 2017
M2.2	Technische Inbetriebnahme erfolgt	Juli 2017
M3.1	Routinebetrieb gestartet	April 2018
M4.1	DOC-Modell für die Steuerung der Anlage erstellt	Februar 2018

Der Testbetrieb startete im Juli 2017 (Juni 2017 hydraulisch ohne Gaseintrag), der kontinuierliche Betrieb der Anlage am 18. April 2018 nach der Einschulung des Kläranlagenpersonals und der Übergabe des Betriebshandbuchs. Das DOC-Modell (M4.1) wurde vor Start des kontinuierlichen Betriebs implementiert und laufend mit den neu erhobenen Daten angepasst.

Hinsichtlich Koordination stellte vor allem die Kommunikation mit dem Betriebspersonal der Kläranlage einen wichtigen Teil für den ordnungsgemäßen Betrieb der Anlage (AP 3) dar, der durch die tägliche Überprüfung des Anlagenbetriebs inkl. Wochenenden und Feiertage durch das TU-Projektteam gewährleistet wurde.

Die Versuchsanlage wurde einem wasserrechtlichen Bewilligungsverfahren unterzogen und für die Dauer des Projektes, über drei Jahre bis Ende 2019, wurde von der zuständigen

Wasserrechtsbehörde der Bescheid einer wasserrechtlichen Bewilligung erteilt. Im Wasserrechtsbescheid wurden neun Auflagen definiert, deren Erfüllung der Wasserrechtsbehörde nachgewiesen werden musste. Die Auflagen umfassten neben technischen Anforderungen an die Anlage und Überprüfungen der Infrastruktur auch sicherheitstechnische Aspekte, wie z.B. den Betrieb der Anlage durch ausgebildetes Personal. Die Klärwärter wurden im Rahmen der technischen Inbetriebnahme den notwendigen Sicherheitsunterweisungen unterzogen und im Umgang mit Ozon sowie dem Betrieb der Anlage, Kontrolle, Wartung und Instandhaltung geschult. Eine Auflage erforderte auch die Erfassung und Protokollierung der täglich behandelten Abwassermenge, der dosierten Ozonmenge und der verbrauchten Energie. Dies wurde mit der am Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement entwickelten Software iTUWmon (Intelligent Information Monitoring Networks) sichergestellt.

1.4 Zeitplan

In Abbildung 2 ist der angepasste Projektzeitplan inkl. Meilensteinen dargestellt. Die wesentlichen Änderungen betreffen die Fertigstellung der Anlage und damit die Verschiebung des Versuchsbetriebs, welcher somit bis Projektende andauerte.

Das Projekt kann in die Implementierungsphase, die Präsenzphase und den Routine-/ Kampagnenbetrieb unterteilt werden. Diese Phasen werden in Folge kurz betreffend Dauer und Ziel beschrieben.

Für die Auswertung der Ergebnisse in Hinblick auf die Spurenstoffentfernung und die toxikologischen sowie mikrobiologisch-hygienischen Parameter wurde nur die Routine- bzw. Kampagnen-Betriebsphase herangezogen. Der Auswertungszeitraum erstreckt sich von Mai 2018 (Beginn des kontinuierlichen Betriebs: April 2018) bis Juni 2019. Die letzte Routinebe- probung wurde im Mai 2019 durchgeführt. Während der Implementierungs- und Präsenz- phase wurden zusätzliche Proben zur Analyse der konventionellen chemischen Parameter entnommen und analysiert. Diese stellten die Grundlage für das DOC-Modell dar und dien- ten zur Orientierung für die Betriebseinstellungen der KomOzAk-Anlage.

Jahr	2016												2017												2018												2019																																			
	12			11			10			9			8			7			6			5			4			3			2			1			12			11			10			9			8			7			6			5			4			3			2			1		
	Quartal 1			2			3			4			5			6			7			8			9			10			11			12			1			2			3			4			5			6			7			8			9			10			11			12		
AP1	Projektmanagement																																																																							
1.1	Projektstart																																																																							
1.2	Projektkoordination																																																																							
1.3	Projektcontrolling																																																																							
1.4	Organisation von Projektmeetings																																																																							
1.4	Projektabschluss																																																																							
AP2	Technische Anlage																																																																							
2.1	Aufbau und Installation der technischen Anlage																																																																							
2.2	Überprüfung der sicherheitstechnischen Hardware																																																																							
2.3	Technische Inbetriebnahme																																																																							
2.4	Einschulung und sicherheitstechnische Unterweisung																																																																							
2.5	Bereitstellung Versuchsinfrastruktur/Technische Anlage																																																																							
AP3	Betrieb der Anlage																																																																							
3.1	Präsenzbetrieb																																																																							
3.2	Routinebetrieb (verschiedene Betriebseinstellungen)																																																																							
3.3	Kampagnenbetrieb (verschiedene Betriebseinstellungen)																																																																							
3.4	Dokumentation des laufenden Betriebs																																																																							
3.5	Wartung und Instandhaltung																																																																							
AP4	Chemische Analytik																																																																							
4.1	Bestimmung konventioneller Parameter für Betrieb																																																																							
4.2	Erstellung standortspezifisches DOC-Modell																																																																							
4.3	Monitoring des Routinebetriebs																																																																							
4.4	Monitoring des Kampagnenbetriebs																																																																							
4.5	Langzeitmonitoring der Spurenstoffe im Abwasser																																																																							
AP5	Toxikologische Evaluierung und Hygiene																																																																							
5.1	Gentoxische Untersuchungskampagnen																																																																							
5.2	Effektbasierte Biotests																																																																							
5.3	Untersuchungen der mikrobiziden Wirkung																																																																							

◆ Meilenstein

Abbildung 2: Projektzeitplan und Meilensteine gemäß Projektbearbeitung

1.4.1 Implementierungsphase

Die Implementierungsphase startete mit dem Aufbau der Versuchsanlage und dauerte bis zum Beginn des Testbetriebs im Juni 2017.

Während der Aufbauphase wurden bereits regelmäßig Proben des Ablaufs der Kläranlage Frauenkirchen für die Analyse der Kohlenstoff- und Nährstoffparameter sowie der zehn ausgewählten organischen Indikatorsubstanzen entnommen. Die regelmäßige Erfassung der konventionellen chemischen Parameter stellte die Grundlage des DOC-Modells für den Start des Dauerbetriebs dar.

1.4.2 Präsenzbetrieb

Der Präsenzbetrieb umfasste den Zeitraum von Juni 2017 bis zum Start des Dauerbetriebs im April 2018. Dabei wurde die Anlage nur bei Anwesenheit durch Mitarbeiter*innen der TU Wien betrieben. Der zu Beginn stehende Testbetrieb diente rein zum Testen einzelner Anlagenteile bzw. Anlageneigenschaften. Im Testbetrieb wurde das hydraulische Verhalten der gesamten Anlage an die lokale Zulaufsituation angepasst und der Betrieb der Ozonung getestet, um optimale und stabile Betriebsbedingungen im Dauerbetrieb gewährleisten zu können. Dies umfasste den optimalen Bereich der Beschickungsmenge, die Reaktorkonfiguration (serielle versus parallele Betriebsweise der Ozonreaktoren) und die Stellung des Motorventils zur Druckregulierung der unter Druck betriebenen Ozonreaktoren. Der hydraulische Testbetrieb ohne Gaseintrag startete im Juni 2017, der reguläre Testbetrieb nach der technischen Inbetriebnahme im Juli 2017.

1.4.3 Routine- und Kampagnenbetrieb

Routine- und Kampagnenbetrieb fanden ab Beginn des Dauerbetriebs, im Zeitraum zwischen Mitte April 2018 und Projektende im Oktober 2019, statt. Während dieser Phase erfolgte die Routinebetreuung sowie Wartung der Anlage durch das Betriebspersonal der Kläranlage Frauenkirchen. Das Projektteam der TU Wien überwachte in diesem Zeitraum durchgehend Betrieb und Funktion der Anlage mittels Fernüberwachung und schritt bei Fehlermeldungen bzw. bei Bedarf ein.

Die Beprobungen während des Routine- und Kampagnenbetriebs bilden die Basis für die chemische und toxikologische sowie mikrobiologische Evaluierung der weitergehenden Reinigungsstufe. Die Beprobungen dienten der Untersuchung unterschiedlicher Betriebseinstellungen, bei der etwa die spezifische Ozondosis variiert wurde. Im Routinebetrieb wurde die Anlage bis April 2019 mit 0,7 g O₃/g DOC betrieben, danach wurde die spezifische

Ozondosis auf 0,5 g O₃/g DOC verringert, um den Effekt einer geringeren Ozondosis über einen längeren Zeitraum zu untersuchen.

Die maximale Zulaufmenge wurde während des Zeitraums 18.04.2018 (Start Dauerbetrieb) bis 19.12.2018 mit 80 m³/h festgelegt. Diese Einstellung führte im Laufe des Projektes vermehrt zu Betriebsausfällen und Standzeiten der Anlage, welche ein Eingreifen bzw. Handeln der Klärwärter sowie des TU-Projektteams erforderten. Die wiederholten Probleme konnten auf Fehler in der Signalübertragung zwischen Anlagensteuerung und Ozongenerator zurückgeführt werden, die zum Abschalten der Anlage führten. Mehrere Versuche, das Steuersignal zu glätten bzw. das Problem zu lösen, führten nicht zum gewünschten Ergebnis. Erst eine Reduktion des zu behandelten Abwasserstromes auf maximal 45 m³/h (ab 20.12.2018) konnte wieder einen geregelten und stabilen Betrieb sicherstellen.

Während des Dauerbetriebs wurden an zwei Terminen verschiedene spezifische Ozondosen getestet, was in weiterer Folge als Kampagnenbetrieb bezeichnet wird (siehe Tabelle 5, Kap. 3).

Zudem wurden in dieser Phase verschiedene Steuerungs- bzw. Regelungsstrategien untersucht.

2 Beschreibung und Betrieb der technischen Anlage

2.1 Rahmenbedingungen am Standort Frauenkirchen

Frauenkirchen (7132) ist eine Stadtgemeinde im Burgenland (Seewinkel) mit circa 3.000 Einwohnern. Das Abwasser der Stadtgemeinde ist vorwiegend kommunal geprägt, als wichtigster Indirekteinleiter kann die dort ansässige Therme mit angeschlossenem Hotel (2.000 EW) genannt werden. Weitere nicht kommunale Abwässer werden zur Erntezeit aus den Weinbaubetrieben, in den öffentlichen Kanal eingeleitet. Die Ausbaugröße der Kläranlage beträgt 7.250 EW. Eine Besonderheit der Kläranlage ist, dass der gesamte Zulauf (Trockenwetter und Regenwetter) biologisch behandelt und anschließend versickert wird. Bei Regenwetter wird der Zulauf in Becken (Regenwetterüberlaufbecken) gespeichert, vorbeilüftet und, bei geringem Zulauf aus dem Kanal, mitbehandelt. Die Kläranlage verfügt über eine mechanische Vorreinigung mit belüftetem Sandfang, ein Umlaufbecken mit Mammutrotoren, in dem die Nitrifikation und Denitrifikation stattfinden und ein Nachklärbecken sowie einen Schlammstilo, Vererdungsbecken und drei Sickerbecken. Da das gereinigte Abwasser in das Grundwasser versickert wird, muss der Kläranlagenablauf zusätzlich mittels UV-Anlage behandelt werden um eine weitere Reduktion der mikrobiologischen Parameter zu erreichen. Mittlere Zu- und Ablaufkonzentrationen der Kläranlage Frauenkirchen sind in Tabelle 2 dargestellt. Der mittlere Zulauf zur Kläranlage Frauenkirchen lag von Mai – Dezember 2018 bei 1.359 m³/d (Median: 1.208 m³/d) und von Jänner – Juni 2019 bei 1.775 m³/d (Median: 1.674 m³/d).

Tabelle 2: Mittlere Zu- und Ablaufkonzentrationen der Kläranlage Frauenkirchen über den Zeitraum von Mai 2018 bis Juni 2019

Parameter	Einheit	01.05.2018 – 31.12.2018		01.01.2019 -30.06.2019	
		Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf
Zulaufmenge	m ³ /d	1.359	-	1.775	-
BSB ₅	mg/L	144,4	1,9	116,6	1,8
CSB	mg/L	385,3	20,6	290,3	22,4
N _{ges}	mg/L	40,9	3,0	31,6	3,2
P _{ges}	mg/L	4,7	0,4	3,6	0,4

Die Versuchsanlage wurde am Standort der bestehenden Kläranlage Frauenkirchen (südlich von Frauenkirchen - Abbildung 3) zwischen den Schlamm-trocknungsbeeten und dem Versickerungsteich 1 errichtet. Die genaue Lage der Versuchsanlage am Gelände der Kläranlage ist in Abbildung 4 abgebildet. Im Detailplan (Abbildung 5) sind die jeweiligen Anlagenteile und deren Integration in die bestehende Infrastruktur eingezeichnet.



Abbildung 3: Standort der ARA Frauenkirchen (Quelle: Google Earth)

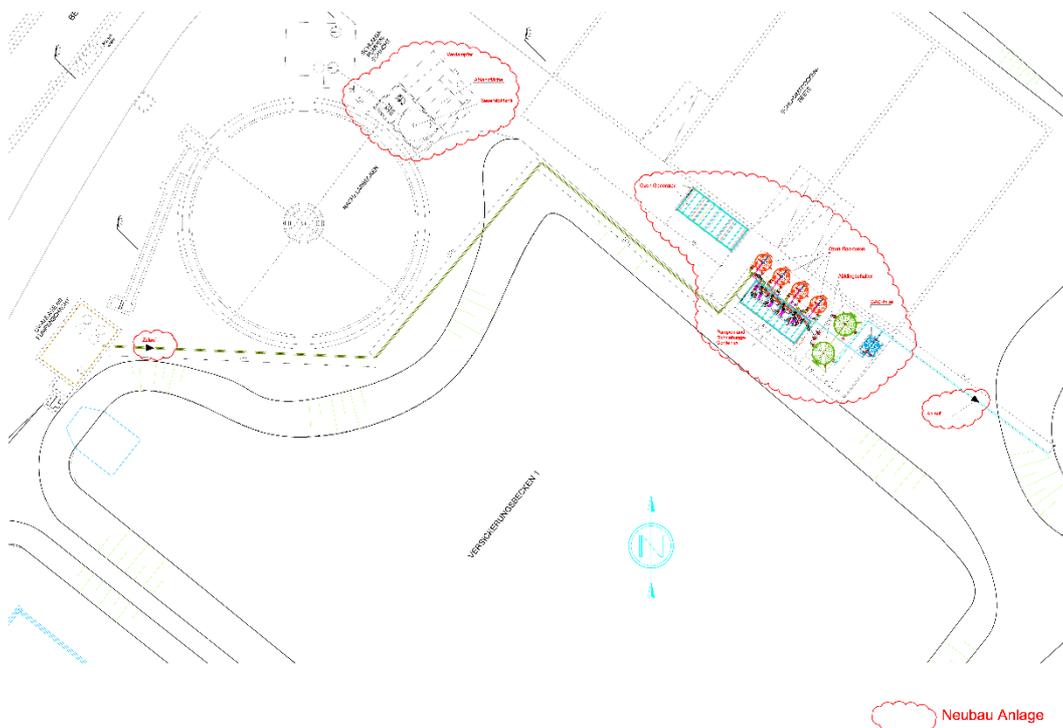


Abbildung 4: Räumliche Platzierung der Versuchsanlagenteile am Standort Frauenkirchen (Ausschnitt aus Aufstellungsplan der VA TECH WABAG GmbH)



Abbildung 5: Detailplan der Anlagenteile der Versuchsanlage (Ausschnitt aus Aufstellung Detailplan der VA TECH WABAG GmbH)

2.2 Verfahrensbeschreibung der KomOzAk II-Anlage

Die bereits im KomOzAK I-Projekt realisierte Technologie kombiniert die Vorteile der Ozonung mit jenen der Adsorption an Aktivkohle und stellt somit ein Multibarriersystem dar, das auf dem Stand der Forschung basierenden Technologien dafür ausgelegt ist, die Emissionen von organischen Spurenstoffen in die Umwelt möglichst umfassend zu reduzieren. Das Fließschema des KomOzAk-Konzepts, wie es im gegenständlichen KomOzAk II-Projekt umgesetzt wurde, ist in Abbildung 6 dargestellt.

Um einen kontinuierlichen Betrieb der Versuchsanlage garantieren zu können, wurde die Zulaufmenge in Abhängigkeit vom Wasserstand des konventionell gereinigten Abwassers in einem vorhandenen Pufferbecken, das als Vorlagebehälter für die vor Ort implementierte UV-Anlage dient, geregelt. Die Anbindung der Sensorik für die Wasserstandsmessung wurde unter Verzicht auf Verkabelung aufgrund der Entfernung zwischen Pufferbecken und

KomOzAk-Anlage mittels einer drahtlosen Anbindung durch ein sogenanntes *Long Range Wide Area Network*, kurz *LoRaWAN*, realisiert (LoRa Alliance, 2015).

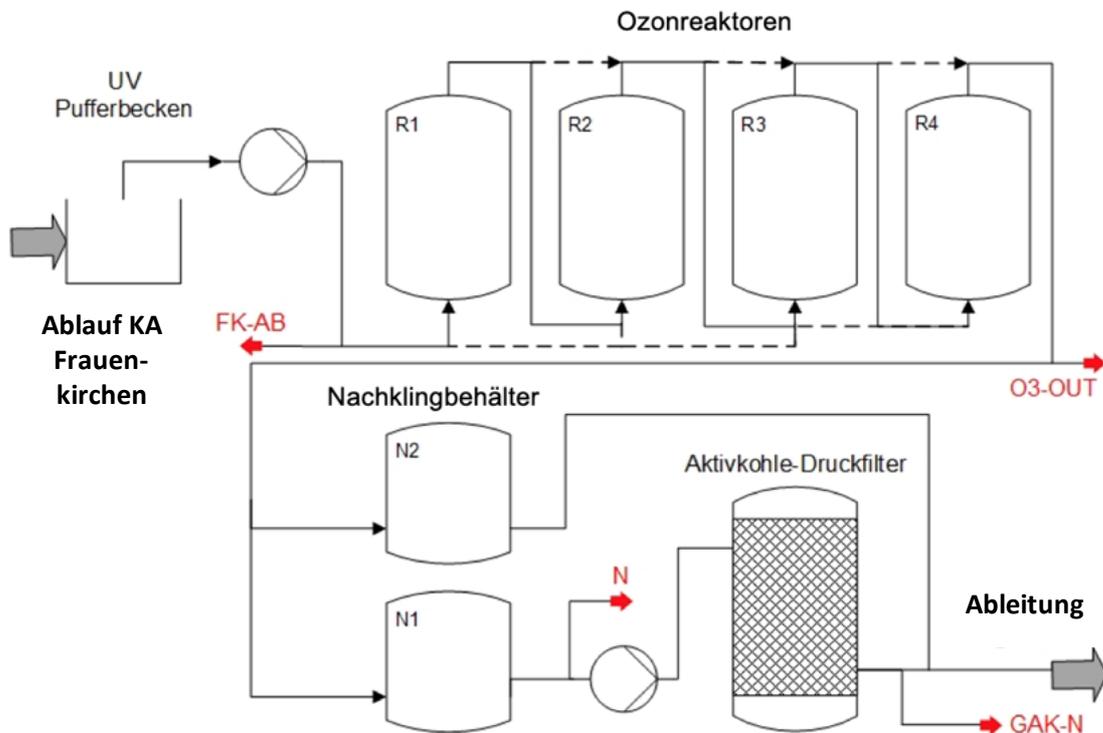


Abbildung 6: Fließschema des KomOzAk-Multibarrierensystems; in Rot sind die Probenahmestellen FK-AB (Ablauf KA Frauenkirchen), O3-OUT (Ablauf Ozonung), N (Ablauf Nachlingbehälter 1) und GAK-N (Ablauf granulierter Aktivkohledruckfilter) eingezeichnet

Der biologisch gereinigte Kläranlagenablauf wird aus dem Pumpschacht der UV-Anlage (kurz Pufferbecken) gepumpt, passiert unmittelbar vor der KomOzAk-Anlage einen Schmutzfänger und gelangt nach der Einmischung eines mit Ozon angereicherten Teilstroms in die Ozonreaktoren. Die vier Ozonreaktoren sind so aufgebaut und verrohrt, dass ein Seriell- oder Parallelbetrieb eingestellt werden kann (siehe Abbildung 6). Jeder Ozonreaktor ist mit einem eigenen Ozon-Eintragungssystem ausgestattet, damit im Parallelbetrieb (Simulation eines volldurchmischten Reaktors) ein Eintrag in alle Reaktoren erfolgen und im Seriellbetrieb der Eintrag in unterschiedliche Kaskaden simuliert werden kann.

Der Ozoneintrag erfolgt über Injektoren. Dafür wird ein Teilstrom des Zulaufs mittels Injektorpumpe über die Injektorstrecke gepumpt und anschließend wieder dem Hauptstrom zugeführt (Abbildung 7 rechts und Mitte). Dies erzeugt einen Saugdruck durch den das vom Ozongenerator erzeugte Ozon/Sauerstoff Gas-Gemisch über einen Injektor in den Teilstrom eingesaugt und mittels eines statischen Mischers eingemischt wird. Nach der Zusammenführung von Haupt- und Teilstrom garantiert ein weiterer statischer Mischer eine effiziente

Einmischung des ozonangereicherten Teilstroms. Um Kurzschlussströmungen weitestgehend zu vermeiden, wird der Reaktor von unten nach oben durchströmt (Abbildung 7 links).



Abbildung 7: Ozonreaktor (links), Injektorpumpe und Gaseintragsstrecke (Mitte), Gaseintragsystem und assoziierte Verrohrung (rechts)

Die Edelstahlreaktoren werden ohne Gasraum und unter Druck betrieben, was den Vorteil hat, dass die Löslichkeit des Ozons erhöht wird und die Verluste über das Off-Gas minimiert werden. Sobald sich über der Wassersäule des Reaktors ein Gaspolster (Gemisch aus Sauerstoff und Ozon) aufbaut, wird das Gas automatisch über ein Entgasungsventil in die Off-gasleitung geführt. Über eine Wasserfalle (Abbildung 8, Mitte) wird potenziell im Gas enthaltenes Wasser abgeschieden, um den im anschließenden Restozonvernichter enthaltenen Katalysator vor Feuchtigkeit zu schützen. Im Restozonvernichter erfolgt eine katalytische Umwandlung von Ozon zu Sauerstoff, der in die Atmosphäre abgegeben wird. Ozon-Emissionen in die Umgebung können somit vermieden werden.



Abbildung 8: Ozonreaktoren mit Offgasverrohrung

Der Ablauf der Ozonreaktoren/Ozonung wird im Anschluss auf zwei parallel betriebene Ozon-Abklingbehälter (Nachklingbehälter) aufgeteilt. Nachklingbehälter N1 fungiert zudem als Pumpvorlage für den nachgeschalteten Aktivkohlefilter, der im Projekt aus wissenschaftlichen Gründen (Bilanzierbarkeit) kontinuierlich und mit konstantem Volumenstrom beschickt wird. Das Abwasser durchfließt den Druckbehälter des granulären Aktivkohlefilters von oben nach unten. Wenn ein definierter Differenzdruck erreicht ist (max. 1 bar), wird der Filter rückgespült. Die Rückspülung ist im gegebenen Fall nicht automatisiert, sondern wird nach entsprechender Meldung im System der Prozessüberwachung manuell durchgeführt. Aus verfahrenstechnischen Gründen (zu wenig Durchfluss und Druck in der Nutzwasserleitung) erfolgt die Rückspülung im Rahmen des Projekts mit dem Zulauf des GAK-Filters. Die Rückspülwassermenge wird von anfangs ca. 4 m³/h schrittweise auf ca. 30 m³/h gesteigert. Die Rückspülzeit beträgt bei einem mittleren Durchfluss von 20 m³/h ca. 20-30 min. Die Rückspülwassermenge beträgt etwa 7 m³. Das Rückspülwasser wird in die Schlamm-trocknungsbeete vor Ort und von dort zurück in die Belebung geleitet.

2.3 Technische Beschreibung der Anlagenteile

Im Folgenden werden die Anlagenteile, gegliedert nach eingesetztem Verfahren, aufgelistet.

1. Zulaufpumpe für Beschickung der Versuchsanlage aus Pufferbecken im UV-Gebäude (Pumpenschacht für die UV-Desinfektion)

- Zulaufleitung vom UV-Gebäude zur Versuchsanlage über feuerverzinkte Rohre mit Schnellkupplung (Bauer-System).
- Füllstandsensor für Regelung der Zulaufpumpe

2. Ozonung

- Ozonanlage als Gesamtheit von
 - Ozonerzeugungsanlage (Ozongenerator, aufgestellt in einem 20-Fuß-Container, Kühlaggregat)
 - Eintragungssystem (Injektoren) untergebracht in einem 20-Fuß-Container
 - Reaktionsbehälter (4 Edelstahlreaktoren à 4 m³)
 - Restozon-Entfernungsanlage für den Abgasstrom
- Sauerstoffanlage
 - Vakuumisolierter Speichertank für Flüssig-Sauerstoff
 - Verdampfeinheit

3. Ozon-Abklingbehälter (auch als Nachklingbehälter N1 und N2 bezeichnet) mit jeweils 8 m³ Reaktionsvolumen.

4. Geschlossener Aktivkohle-Druckfilter, gefüllt mit granulierter Aktivkohle (GAK-Filter, GAK-N). Das Aktivkohlevolumen nach der 1. Rückspülung betrug 1,8 m³.

5. Anlagensteuerung und -regelung

2.3.1 Ozonung

Der ursprüngliche Plan, die Ozonung im Regelbetrieb mit der parallelen Reaktorkonfiguration und vier Ozonreaktoren zu betreiben, musste aufgrund der Bedingungen vor Ort angepasst werden, da aus technischen Gründen pro Injektorpumpe ein Mindestdurchfluss von ca. 12 m³/h notwendig ist und der Abwasseranfall zeitweise (v.a. in der Nacht) zu gering war. Im seriellen Betrieb hingegen ist es flexibel möglich, die Anlage mit dem minimalen Durchfluss während der Nachtstunden zu betreiben. Mit drei Reaktoren konnte die vor Ort

auftretende Schwankungsbreite zwischen 18 m³/h und der maximalen hydraulischen Kapazität der Versuchsanlage von 108 m³/h (entspricht maximalem Trockenwetterabfluss der Kläranlage) abgedeckt werden. Beim seriellen Betrieb mit vier Reaktoren ergaben sich aufgrund der Druckverluste zu hohe Drücke im ersten Reaktor. Daraus ergab sich im Dauerbetrieb ein Standardbetrieb über drei in Serie geschaltete Ozonreaktoren.

Die maximale Zulaufmenge zur weitergehenden Abwasserreinigungsanlage wurde für den kontinuierlichen Dauerbetrieb ab 18. April auf maximal 80 m³/h gesenkt, da hohe Durchflüsse bei Maximalkapazität im anfangs durchgeführten Testbetrieb zu einem unverhältnismäßig hohen Wartungsbedarf (z.B. durch Verlegen des Saugkorbs der Zulaufpumpe) führten.

Liegen die Ablaufmengen der biologischen Anlage über der Wassermenge, die in der weitergehenden Stufe der KomOzAk-Anlage behandelt wird, so wird dieser Anteil in der bestehenden UV-Anlage behandelt, die aus demselben Pufferbecken beschickt wird. Der Zulauf zur Versuchsanlage wird basierend auf dem Füllstand im Pufferbecken geregelt und schwankt je nach Abwasseranfall zwischen 18 und maximal 80 m³/h (18.04.2018 – 19.12.2018) bzw. maximal 45 m³/h (20.12.2018 – 30.06.2019).

Der Druck nach dem letzten durchströmten Ozonreaktor wird über das Motorventil im Ablauf der Ozonung auf 0,4 bar geregelt. Bei einem minimalen Zulauf von 18 m³/h liegt er bei ca. 0,25 bar. Aufgrund des Druckverlusts beim seriellen Betriebs ergeben sich, in Abhängigkeit der Zulaufmenge, unterschiedliche Drücke in den Reaktoren, die im Mittel bei 0,4-0,7 bar, maximal bei 1,2 bar (erster Reaktor bei 80 m³/h) und 0,3 bar (dritter Reaktor bei 18 m³/h) liegen.

Der Ozoneintrag (3 m³/h) erfolgte während des Routinebetriebs der Anlage ausschließlich in einem Reaktor. Dies basiert auf der Erkenntnis aus dem Vorgängerprojekt KomOzAk I, dass bei vollständiger Durchmischung, unabhängig von der Aufteilung der dosierten Ozonmenge in einen oder mehrere Reaktoren dieselbe Spurenstoffentfernung erreicht wird. Der Ozoneintrag erfolgte vom 18.04.2018 – 31.10.2018 im ersten Reaktor. Das entspricht bei den auftretenden Schwankungen der behandelten Zulaufmenge einer Reaktionszeit (Aufenthaltszeit) von 9 bis 40 min. Ab 1.11.2018 wurde das Reaktionsvolumen um ein Drittel gekürzt, indem der Ozoneintrag im zweiten Ozonreaktor erfolgte.

Als Standardeinstellung (außerhalb von Routinebeprobungen und Kampagnen mit spezifischen Fragestellungen) wurde in einer ersten Phase des kontinuierlichen Betriebs bis November 2018 eine spezifische Ozondosis (D_{spez}) von ca. 0,7 g O₃/g DOC eingestellt. Ab Mai

2019 wurde die spezifische Ozondosis auf ca. 0,5 g O₃/g DOC gesenkt, um die Auswirkungen einer geringeren Ozondosierung im Routinebetrieb (Wirtschaftlichkeit) auf die Spurenstoffentfernung sowie die anderen untersuchten Parameter (insbesondere Toxikologie) zu untersuchen.

Über alle durchgeführten Beprobungen des Routinebetriebs variierte D_{spez} unter Berücksichtigung einer Nitritkompensation effektiv zwischen 0,2 und 0,8 g O₃/g DOC. Während zwei Kampagnen zur Untersuchung der Wirkung unterschiedlicher Ozondosen bei gleichbleibender Matrix (Tageskampagnen) wurde D_{spez} innerhalb eines Tages ebenfalls zwischen 0,2 und 0,8 g O₃/g DOC bzw. 0,3 und 1,1 g O₃/g DOC variiert.

Die Zulaufmenge wurde während den Beprobungen mit 25 m³/h konstant gehalten, um hinsichtlich der hydraulischen Aufenthaltszeit vergleichbare Ergebnisse zu erzielen. Daraus ergaben sich Reaktionszeiten pro Reaktor von knapp 10 min und in Summe ca. 29 min (Mai 2018 bis Oktober 2018, Ozoneintrag im ersten Reaktor) bzw. ca. 19 min (ab November 2018, Ozoneintrag im zweiten Reaktor).

2.3.2 Ozonabklingbehälter

Die beiden Nachklingbehälter wurden parallel beschickt und bei Beprobungen wurde ein Behälter außer Betrieb genommen um hinsichtlich Aufenthaltszeit eine repräsentative Probe zu bekommen. Die hydraulische Aufenthaltszeit belief sich je nach behandelter Wassermenge auf 12 bis 53 min (Beprobungen: 19 min).

Zusätzliche fungierte einer der Nachklingbehälter als Pumpvorlage für die Beschickung des granulierten Aktivkohle-Druckfilters.

2.3.3 Aktivkohle-Druckfilter

Der Druckfilter ist mit 1,8 m³ granulierter Aktivkohle „Epibon A“ (8 x 40- Donaucarbon) befüllt und wird mit einem Volumenstrom von 8 m³/h aus dem Nachklingbehälter N1 als Pumpvorlage konstant beschickt. Daraus ergibt sich eine Filtergeschwindigkeit von 6,0 m/h, bei einer Kontaktzeit von 13,5 min. Die wichtigsten Betriebsdaten des Aktivkohle-Druckfilters sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die Inbetriebnahme des Aktivkohle-Druckfilters erfolgte am 04.04.2018, kurz vor dem Start des kontinuierlichen Dauerbetriebs. Dazu wurde der Filter bis knapp unter dem Überlauf mit Brunnenwasser gefüllt und die Aktivkohle für 24 Stunden gewässert. Damit werden die

Porenräume der Aktivkohle mit Wasser befüllt und somit ein Auftrieb der Kohle beim Rückspülen minimiert. Danach erfolgte die erste Rückspülung, bei der der Volumenstrom von 4 m³/h kontinuierlich auf 30 m³/h gesteigert wurde, bis das Rückspülwasser klar und feststofffrei war (siehe Abbildung 9). Am 30.04.2018 wurde der Dauerbetrieb des granulierten Aktivkohledruckfilters gestartet. Bis Februar 2019 wurde ausschließlich mit Kläranlagenablauf rückgespült. Um eine effektivere Auflockerung des Betts zu erreichen, wurde ab Februar zusätzlich eine Hochdrucklanze verwendet. In Kapitel 3.2.4 sind alle Ausfälle der GAK-Stufe, die länger als 24 Stunden dauerten, aufgelistet.

Tabelle 3: Kenndaten GAK-N

Parameter	Zahl	Einheit
Füllvolumen	1,8	m ³
Volumenstrom	8,0	m ³ /h
Filtergeschwindigkeit	6,0	m/h
Kontaktzeit	13,5	min

Der Rückspülvorgang wurde vorgenommen, sobald ein Differenzdruck von 0,8 bar (Alarmschwelle) bis 1,0 bar (Abschaltschwelle) vorlag. Dabei wurde der Druckfilter von unten mit ozoniertem Kläranlagenablauf aus dem Nachklingbehälter beschickt, und der Volumenstrom kontinuierlich von 8 m³/h auf 25 m³/h erhöht, bis das Rückspülwasser feststofffrei war. In der Regel dauerte eine Rückspülung 30 Minuten. Insgesamt wurden im Zeitraum von 04.04.2018 bis 30.06.2019 66.253 m³ ozonierter Kläranlagenablauf nachbehandelt, das entspricht 36.807 Bettvolumen (BV).

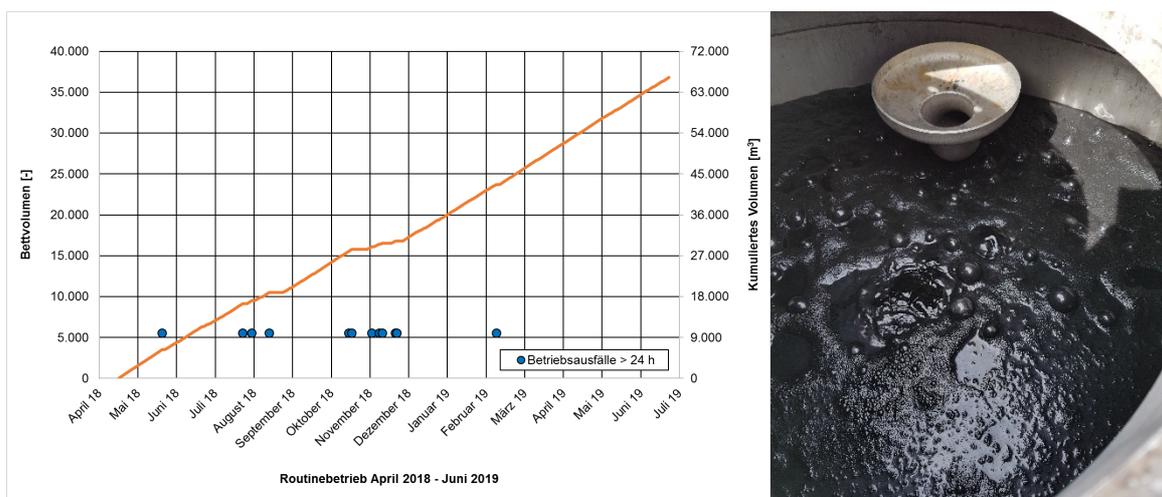


Abbildung 9: Behandelte Abwassermenge (links) in Abhängigkeit von der Betriebsdauer im granulierten Aktivkohledruckfilter und Abbildung des offenen Aktivkohledruckfilter bei Inbetriebnahme

2.4 Betriebsparameter, Steuerungs- und Regelungsstrategien

In den nachfolgenden Kapiteln wird auf die wichtigsten Betriebsparameter und deren Erfassung sowie Bedeutung und Implementierung in die Steuerungs- bzw. Regelungsstrategie eingegangen.

2.4.1 Betriebsparameter und deren Erfassung

Der messtechnische Schwerpunkt in KomOzAk II wurde auf die Optimierung des Dauerbetriebs unter Minimierung des Aufwands für Betrieb und Wartung gelegt, was auch die Datenerfassung betrifft. Tabelle 4 zeigt die Einteilung der Betriebsparameter bezogen auf den Messkontext: „Operationell“ bezeichnet in diesem Zusammenhang die für den Anlagenbetrieb direkt relevanten Parameter der technischen Gewerke. Dazu gehören beispielsweise Öffnungswinkel von Stellgebern und Motorventilen, Niveaumessungen im Vorlagebehälter und des Vorrats im Sauerstofftank sowie eine Reihe von Status- bzw. Fehlermeldungen, auf die im Anlagenbetrieb mit geeigneten Maßnahmen möglichst automatisiert reagiert werden muss. Im Kontext „gasförmig“ sind alle Parameter sowie die diesbezügliche Datenerfassung zu Ozonproduktion und Gaseintrag zusammengefasst; im Kontext „flüssig“ jene zum flüssigen Medium, also den behandelten Anlagenzulauf (Kläranlagenablauf). Besonders hervorzuheben ist hierbei die spektralphotometrische Erfassung der Absorptionsspektren, welche neben weiteren Parametern als Datenquelle am Eingang des Regelkreises der Ozondosierung dient (DOC-Modell, Kapitel 2.4.5).

Für die Datenerfassung wurde die am Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement entwickelte Software $i^{TUW}mon$ (Intelligent Information Monitoring Networks) verwendet. Diese Messnetzplattform, ursprünglich für Steuerung und Datenerfassung auf Gewässergütestationen ausgerichtet, wurde im aktuellen Projekt um zusätzliche Aspekte der Steuerung und Regelung der Versuchsanlage vor Ort erweitert.

Zu den wesentlichen Aufgaben von $i^{TUW}mon$ zählen:

- die Datenerfassung und Plausibilisierung gewonnener Messgrößen vor Ort
- die Datenverarbeitung und Einbindung in das Datenmanagementsystem am Institut
- eine Visualisierung der Versuchsanlage für das Betriebspersonal vor Ort über ein Tablet
- Alarmierung und Information zur Fehlerbehebung im Fehlerfall (vor Ort und über Fernzugriff)

- die Steuerung beziehungsweise Regelung des Anlagenbetriebs unter Nutzung von Regelkreisen der SCADA-Systeme bzw. direkt implementierte, adaptive Softwareregler.

Tabelle 4: Kontext der Datenerfassung und zugehörige Parameter und Methoden

Kontext	Parameter	Methode
operationell	Öffnungswinkel	Drehgeber
	Fehlermeldung	digital
	Niveau	akustisch
	Druck	barometrisch
	Leistung FU	digital
	Temperatur	PT100
	Status	digital
	elektrisch	Netzmonitor
	spezifische Ozondosis ohne Nitritkompensation	digital
gasförmig	Ozonkonzentration	photometrisch
	Menge	Schwebekörper-Durchflussmesser
flüssig	Absorptionsspektren	spektralphotometrisch
	Menge	magnetisch-induktiv
	DOC	modelliert
	SAK	modelliert

Die Benutzeroberfläche der Messdatenerfassung ist in Abbildung 10 dargestellt. Jede Zeile der Liste entspricht dabei einem Messkanal. Insgesamt lag die Anzahl an Messkanälen bei ca. 130. Die Datenerfassung findet im Minutentakt statt und die Plausibilisierung der zuletzt erfassten Messdaten ist mittels Ampelfarbcode im rechten Teil des Fensters dargestellt. Je nach Ansprechzeit der Sonden werden zum Messzeitpunkt die aktuellen Messwerte der rechten Spalte in die linke Spalte als zuletzt gesampelten Messwerten übernommen und der weiteren Datenverarbeitung zugeführt.

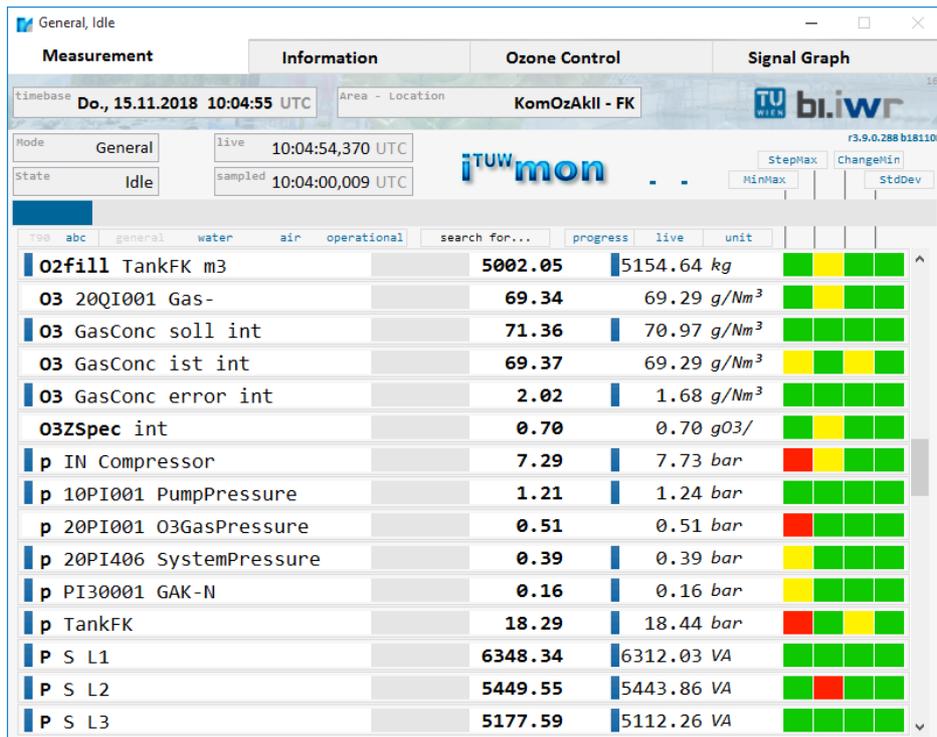


Abbildung 10: Benutzeroberfläche iTUWmon

2.4.2 Grundlagen der Anlagenregelung

Im Routinebetrieb wurde das in KomOzAk I entwickelte Steuerungs- und Regelungskonzept der sogenannten spezifischen Ozondosis mit Ozondosierung über den DOC getestet. Die DOC-Äquivalentkonzentration wurde über das UV-Spektrum modelliert, siehe Kap. 2.4.5. Die Ozondosierung basierend auf der mittels UV-Sonden und DOC-Modellierung erhaltenen qualitativen und quantitativen Aspekte der Organik des Kläranlagenablaufs, die darauf direkt im Zusammenhang befindliche spezifische Ozonzehrung hat und sich bereits im Vorgängerprojekt als taugliche Strategie des Anlagenbetriebs erwiesen hat, wurde in diesem Projekt ebenfalls angewandt. Die zugehörigen Grundlagen sind im Endbericht KomOzAk (Kreuzinger et al. 2015) beziehungsweise in (Schaar et al. 2011) dargelegt.

Abbildung 11 zeigt das vereinfachte Regelkreisschema der Anlage. Für den geordneten Anlagenbetrieb greifen im Wesentlichen drei Steuerungs- beziehungsweise Regelkreise ineinander:

1. Steuerung des Anlagenzulaufs basierend auf einer Wasserstandmessung im Vorlagebehälter
→ Maximierung der Menge des behandelten Kläranlagenablaufs
2. Regelung des Systemdrucks basierend auf einer Druckmessung
→ Optimierung des wirksamen Ozoneintrags in den Reaktoren

3. Regelung der Feedgas-Ozonkonzentration basierend auf DOC, SAK, spezifischer Ozon- dosis

→ Optimierung der spezifischen Ozondosis

Über die genannten Regelkreise hinaus sind noch eine Reihe weiterer, untergeordneter Regelkreise am optimalen Anlagenbetrieb beteiligt. So basiert beispielsweise die Steuerung des Anlagenzulaufs auf zwei weiteren Reglern in der zentralen SPS und im Frequenzumrichter (FU) der Zulaufpumpe. Die Zulaufmenge wird als gewünschter Durchfluss in m³/h an die zentrale, speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) übertragen, welche den Durchfluss in eine SOLL-Pumpenleistung in % umsetzt. Diese SOLL-Pumpenleistung in % wird über eine analoge Schnittstelle skaliert und im Bereich 4-20 mA an den FU übertragen. Dort ist ein weiterer Regelkreis für die Umsetzung der SOLL-Pumpenleistung in eine Betriebsfrequenz des Pumpenmotors zuständig, basierend auf den hinterlegten Motorkenndaten und weiterer Messgrößen, wie z. B. dem Stromverlauf des Motors, der die Pumpe betreibt.

Die Kommunikation zwischen der zentralen SPS, iTUW^{mon} und weiterer Datenquellen der Datenerfassung ist digital implementiert und basierend auf einer Kommunikation über die Protokolle TCP/IP beziehungsweise ModbusTCP realisiert. Sämtliche Parameter werden zwischen den beteiligten Geräten lesend und schreibend ausgetauscht und die ordnungsgemäße Reaktion der beteiligten Kommunikationspartner wird überwacht. So führt beispielsweise nicht nur ein Fehlerfall vor Ort, sondern auch eine länger andauernde, fehlende Bestätigung der Kommunikation zwischen den Anlagenteilen aus Gründen der Gewährleistung der Betriebssicherheit zu einer geordneten Außerbetriebnahme der Anlage und Meldung an die Anlagenbetreiber.

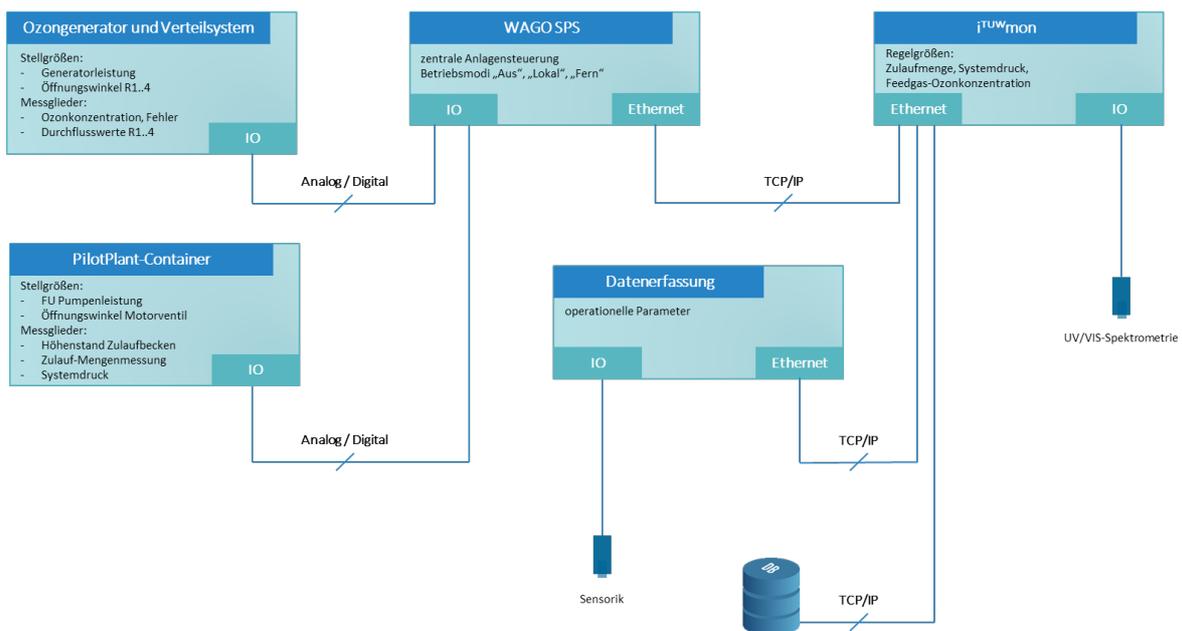


Abbildung 11: Regelkreisschema der Anlage

Der Anlagenzustand wird direkt in der Benutzeroberfläche von iT^{UW}mon visualisiert und eine Reihe von Eingabefeldern zur Konfiguration der Betriebsparameter beziehungsweise SOLL-Wertvorgaben sind vorgesehen, wodurch auch bei dynamischen Eingangswerten ein automatisierter Betrieb ermöglicht wird. Über diese „Automatik“-Funktion hinaus kann eine Reihe von teil-manuellen Betriebsmodi gefahren werden und so einzelne Regelkreise, unter Beibehaltung des Automatikbetriebs der restlichen Anlagen, versuchsweise auch manuell betrieben werden, was insbesondere für den Kampagnenbetrieb zur Austestung spezifischer Fragestellungen wichtig ist.

2.4.3 Zulaufmengenregelung

Da an der ARA Frauenkirchen ein ausgeprägter Tagesgang des Kläranlagenzulaufes und somit auch deutliche Schwankungen im Kläranlagenablauf zu beobachten sind, bedarf es einer dynamischen Regelung des Zulaufes zur weitergehenden Abwasserreinigung. Dies wird, wie im vorhergehenden Kapitel ausgeführt, mittels einer Wasserstandsmessung im Pufferbecken realisiert. In Abbildung 12 ist die iT^{UW}mon-Visualisierung der Regelung der Zulaufmenge dargestellt. In rot ist der SOLL-Wert, in blau der IST-Wert des Durchflusses und in grün der aktuelle Werte der Wasserstandsmessung (H Inflow Tank, Höhenstand) dargestellt. FlowMax bezeichnet den maximal möglichen, konfigurierten Anlagenzulauf und im rechten Teil der Abbildung ist der hinterlegte Zusammenhang zwischen Wasserstandsmessung und SOLL-Durchfluss dargestellt. Im dargestellten Beispiel beträgt der maximal konfigurierte Durchfluss 90 m³/h. Dieser wird als SOLL-Wert entsprechend der Kennlinie ab einem Vorlagebecken-Wasserstand von etwa 2,30 m auf die Anlage als gewünschter Wert des Durchflusses ausgegeben. Ändert sich, z.B. aufgrund der geförderten Wassermenge der Höhenstand im Becken, wird der übergeordnet ausgegebene SOLL-Wert entsprechend der Kennlinie adaptiert. Ist nur mehr wenig zu behandelnder Kläranlagenablauf vorhanden, wird die Fördermenge auf einen minimalen Durchfluss zurückgefahren, um einer Außerbetriebsetzung durch Unterschreitung des für die Pumpenförderung minimalen Wasserstandes vorzugreifen. Wie im Zeitverlauf und im Vergleich von SOLL-IST in Abbildung 12 ersichtlich, erwies sich die Führung der Anlage basierend auf der Wasserstandsmessung als zufriedenstellend und robust.

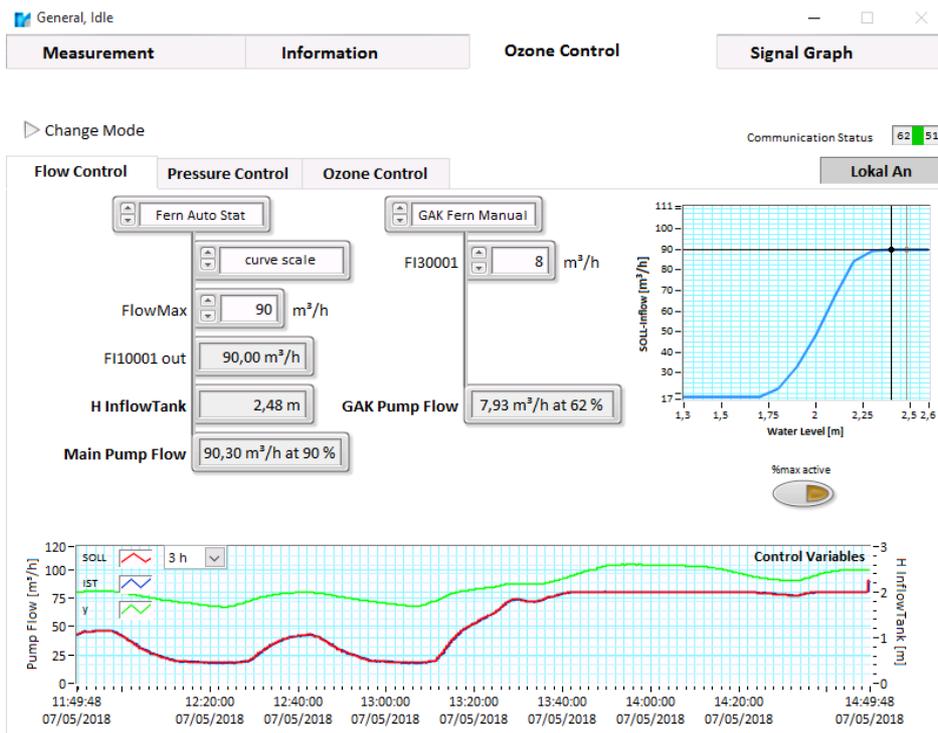


Abbildung 12: Regelkreis Zulaufmenge – Flow Control

2.4.4 Ozoneintragsregelung

Zur Gewährleistung eines optimalen Ozoneintrags ist die Einhaltung eines gewissen Betriebsdrucks in den Reaktoren notwendig. Die Benutzeroberfläche zur Druckregelung ist in Abbildung 13 dargestellt. Die Ozonung wird mit einem SOLL-Druck von 0.40 bar betrieben. Der Systemdruck ist im Wesentlichen vom Anlagenzufluss abhängig und die Öffnung des Motorventils am Ende der Reaktorstrecke, vor der Einbringung in den Nachklingbehälter, wird als Stellgröße verwendet.

Im Rahmen des Anfahrens der Anlage müssen relativ rasche Druckspitzen im Bereich von Sekunden durch möglichst direkten Reglereingriff durch Öffnung des Motorventils abgemildert werden, was einen sehr rasch reagierenden Regler bedingt. Eine häufige Änderung der Stellgröße ist andererseits aus Gründen der Materialschonung zu vermeiden und ein einmal eingestellter Öffnungswinkel soll so lange wie möglich konstant, also ohne notwendiges Wirken des Stellmotors, gehalten werden. Die implementierte Regelung hat sich hier als sehr gut geeignet und robust erwiesen. Ruckartige Änderungen im Betriebsdruck werden durch einen hinreichend rasch parametrisierten Regler im Hintergrund optimal ausgeglichen, ohne im Dauerbetrieb eine kontinuierliche Änderung der Stellgröße zu provozieren.

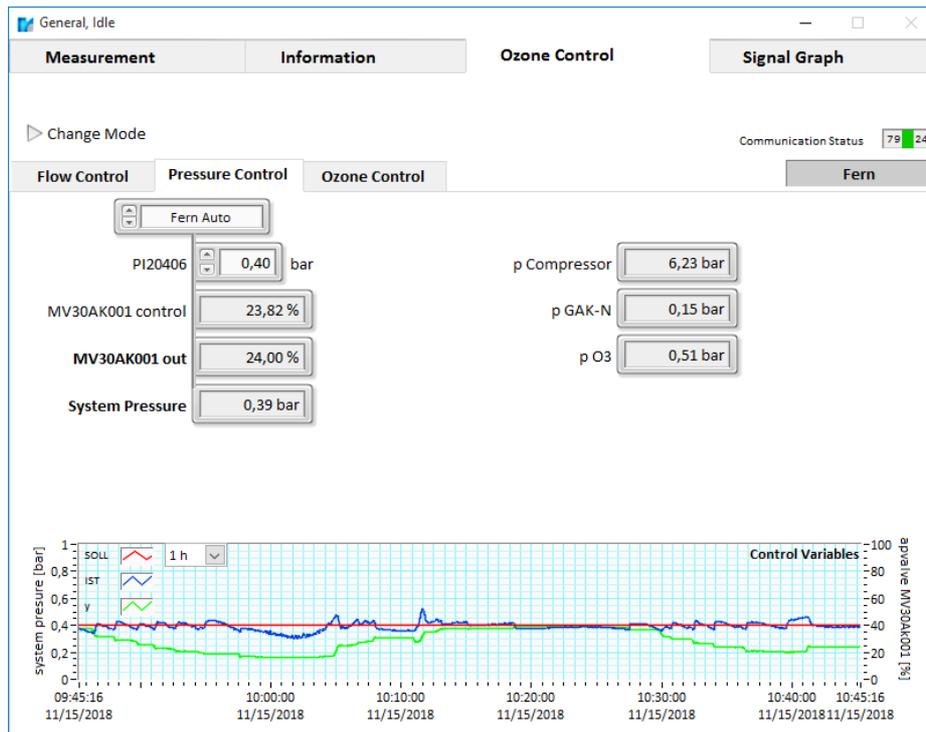


Abbildung 13: Regelkreis Systemdruck – Pressure Control

Die Gewährleistung der optimalen Ozonung-Dosierung über die gesamte Zulaufdynamik hinweg wurde bereits im Vorgängerprojekt umfangreich behandelt und eine entsprechende Regelungsstrategie etabliert. Diese Strategie wurde im gegenständlichen Projekt einer Erweiterung im Hinblick auf die Regelung basierend auf einer äquivalent modellierten DOC-Konzentration DOC_{eq} (Kap.2.4.5) erweitert. Die i^{TUW} mon-Benutzerschnittstelle, welche die verschiedenen Betriebsarten und deren Konfiguration vereint, ist in Abbildung 14 dargestellt.

Im regulären Anlagenbetrieb zeigt sich ein ähnliches Führungsverhalten des Regelkreises, wie schon im Vorgängerprojekt beobachtet. Das ist insofern bemerkenswert, als ein wesentlich in die Ozondosierung eingehender Faktor, der Anlagenzulauf, im aktuellen Projekt basierend auf dem zur Verfügung stehenden Anlagenablauf der Kläranlage variabel gestaltet ist. Trotz stark variierendem Zulauf der Anlage kann eine nahezu optimale Übereinstimmung der gewünschten Ozonkonzentration mit der tatsächlich gemessenen festgestellt werden.

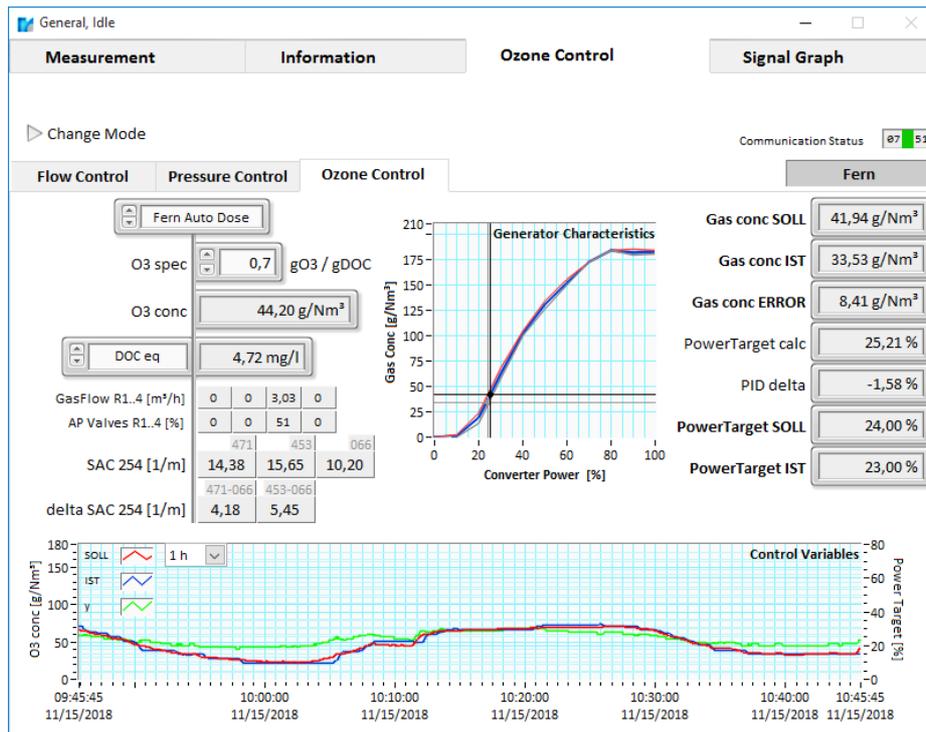


Abbildung 14: Regelkreis Ozonung – Ozone Control

2.4.5 DOC-Modell

Aufgrund der Relevanz des DOC für die Ozonzehrung hat sich die Ozondosierung in Relation zum DOC des zu behandelnden Kläranlagenablaufs, die sogenannte spezifische Ozondosis in $[g O_3/g DOC]$, mittlerweile als Bezugsgröße bzw. Steuer-/Regelparameter etabliert.

Für das DOC-Äquivalent wurde ein standortspezifisches DOC-Modell erstellt, welches aus den aktuellen UV-Absorptionsspektren der Onlinesonde die aktuelle DOC-Äquivalentkonzentration als Basis für die Ozon-Dosierung berechnet. Das lokalkalibrierte PLS-Korrelationsmodell basiert auf UV-Absorptionsspektren der Onlinesonde und korrespondierenden DOC-Referenzmessungen im Labor. Um dieses Modell zu erstellen, wurden 46 Kläranlagenablaufproben auf konventionelle Abwasserparameter (u.a. DOC und NO_2-N) analysiert und mittels der vor Ort installierten Spektrometersonde die korrespondierenden UV-Absorptionsspektren gemessen. Zur Berechnung des Modells wurde die Software ISA+ verwendet, welche aus Spektrometerdaten und Referenzwerten ein mathematisches Modell erstellt. Für ein repräsentatives standortspezifisches Modell ist es essentiell sowohl saisonale als auch tageszeitliche Fluktuationen zu erfassen. Die saisonale Komponente ist gewährleistet, da sich die Probenahmezeitspanne von Mai 2017 bis März 2018 erstreckte. Es wurden sowohl über den Tag verteilt gezogene Stichproben als auch Tagesmischproben verwendet. Der Kalibrierdatensatz umfasste 26 Proben, die übrigen 20 Proben wurden für die

Validierung des Modells angewendet. Das DOC-Korrelationsmodell wird im Rahmen des Routinemonitorings laufend mit neuen Proben überprüft und im Bedarfsfall angepasst.

Abbildung 15 zeigt die Korrelation des im Institutslabor gemessenen DOC (DOC_lab) mit den berechneten DOC-Äquivalentkonzentrationen (DOC_eq). Bei Abweichungen vom Äquivalent- zum Labor-Wert müssen verschiedene Aspekte beachtet werden. Die Sauberkeit der Sonden (bzw. des Messfensters der Sonden) ist für ein repräsentatives Messergebnis von zentraler Bedeutung. Bei Messungen in einem anspruchsvollen Medium, wie es Kläranlagenablauf darstellt, kommt es trotz automatischer Sondenreinigung durch Druckluft bzw. Bürste zu Verschmutzungen und das Messsignal der Sonde driftet, was zu Verfälschungen im Messergebnis führt. Ein Reinigungsintervall von maximal einer Woche stellte sich im Betrieb als notwendig heraus.

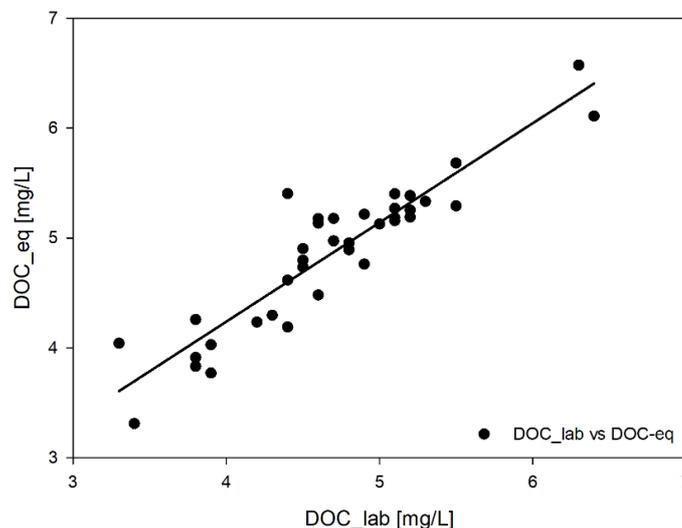


Abbildung 15: Standortspezifisches DOC-Korrelationsmodell ($R^2 = 0,85$). DOC_eq...aus UV-Absorptionsdaten modellierte DOC-Äquivalentkonzentration, DOC_lab...Labormesswert

Da Nitrit maßgeblich Ozon zehrt und daher die Effizienz des Abbaus von organischen Spurenstoffen verringert (siehe Kap. 4.6), sollte es optimalerweise ebenso kontinuierlich gemessen werden wie der DOC-Gehalt um die nitritkompensierte und damit effektive spezifische Ozondosis zu ermitteln. Eine kontinuierliche spektrometrische Messung analog zum DOC ist jedoch aufgrund der Überlagerung des Nitrit- und Nitrat-Absorptionspeaks nicht möglich ist.

3 Methodik und Ergebnisse

Das folgende Kapitel umfasst deskriptive Informationen zum Anlagenbetrieb (Betriebsmittel, Betriebsstabilität und anlagenspezifische Betriebserfahrungen) sowie zu den durchgeführten Beprobungen und analysierten Parametern. Anhand der Elimination von organischen Spurenstoffen und toxikologischen Untersuchungen soll die KomOzAk-Technologie (Multibarriersystem, bestehend aus einer Ozonung und einer nachgeschalteten Aktivkohlestufe mit granulierter Aktivkohle, GAK) bewertet und die im Vorprojekt KomOzAK I erhaltenen Ergebnisse abgesichert werden sowie die chemischen, toxikologischen und mikrobiologischen Auswirkungen der unterschiedlichen Betriebseinstellungen (spezifische Ozondosis) evaluiert werden.

Da am Standort Frauenkirchen der Großteil des anfallenden Abwassers über ein Jahr der Nachbehandlung in der Versuchsanlage zur weitergehenden Abwasserreinigung unterzogen wurde, können zudem auch Langzeitauswirkungen auf das Grundwasser untersucht werden. Die in den einzelnen Versuchsphasen (siehe Kapitel 1.4) behandelten Fragestellungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Ablaufqualität der Kläranlage Frauenkirchen wurde erfasst, um die Versuchsanlage optimal an die gegebenen Rahmenbedingungen anzupassen. Neben einer Anpassung des Steuer- und Regelungskonzeptes an den stark schwankenden Abwasseranfall stellte die regelmäßige Beprobung und Erfassung chemischer Parameter im Ablauf der konventionellen Anlage die Grundlage des DOC-Modells dar (siehe Kap. 2.4.5). Bereits während der Errichtung der Anlage wurden deshalb regelmäßig Proben entnommen und die Kohlenstoff- und Nährstoffparameter bestimmt sowie die Konzentrationen von zehn ausgewählten Indikatorsubstanzen (siehe Kap. 3.4.1) analysiert.
- Neben einer laufenden Quantifizierung der Ablaufqualität der Kläranlage Frauenkirchen wurde im Testbetrieb die Hydraulik der Versuchsanlage auf die Zulaufsituation abgestimmt um optimale und stabile Betriebsbedingungen für den Dauerbetrieb zu eruieren.
- Im Routinebetrieb wurden schließlich zwischen Mai 2018 und Mai 2019 monatliche Routinebeprobungen durchgeführt, um den Einfluss der fluktuierenden Abwassermatrix auf die Ozonung und die nachgeschaltete granulierte Aktivkohlestufe in Hinblick auf das Eliminationspotential für die ausgewählten Parameter zu untersuchen. Die Probenahmestellen sind im Verfahrensschema (Abbildung 6) gekennzeichnet. Neben einer Quantifizierung der konventionellen Parameter und der organischen

Spurenstoffe wurden an 8 Terminen dieses Zeitraums durch die Medizinische Universität Wien, Institut für Hygiene und Angewandte Immunologie, ausgewählte hygienische Parameter untersucht. Zusätzlich fand bei jeder Routinebeprobung eine Bestimmung von *E. coli* und gesamtcoliformen Bakterien durch Colilert-Tests statt. Weiters wurden bei jeder Routinebeprobung ausgewählte effektbasierte Biotests (Calux®) der Firma BioDetection Systems durchgeführt sowie an drei Terminen von der Medizinischen Universität Wien, Institut für Krebsforschung, die Gentoxizität des behandelten Abwassers bestimmt. Eine detaillierte Zusammenfassung der durchgeführten Untersuchungen ist Tabelle 5 weiter unten zu entnehmen.

- Im selben Zeitraum (Mai 2018 bis Mai 2019) wurden Untersuchungskampagnen für spezifische Fragestellungen durchgeführt. Dabei wurde an zwei verschiedenen Terminen jeweils eine Reihe unterschiedlicher spezifischer Ozondosen (zwischen 0,18 g O₃ / g DOC und 1,09 g O₃ / g DOC) getestet, um den Einfluss der Ozondosis auf die Reduktion der chemischen und biologischen Parameter bei annähernd konstanter Ablaufmatrix untersuchen zu können. Dazu wurden Proben im Zulauf zur KomOzAk-Pilotanlage und nach der Ozonung entnommen und die konventionellen, mikrobiologisch-hygienischen und toxischen Parameter sowie die organischen Spurenstoffe ermittelt.
- An insgesamt 10 Terminen erfolgte zusätzlich eine Beprobung des Grundwassers rund um das Gebiet der ARA Frauenkirchen, um die Langzeitauswirkungen der KomOzAk-Anlage auf die Grundwasserimmissionen abschätzen zu können. Dazu wurde an insgesamt 16 Terminen (sechs vor Start des Dauerbetriebs und zehn während des Routinebetriebs) eine Beprobung der Grundwasserbrunnen FSR2 und FSR3 sowie des „Gemeindebrunnens“ vorgenommen und die Konzentrationen der zehn organischen Spurenstoffe bestimmt, die auch für die Evaluierung der technischen Anlage herangezogen wurden. An drei Terminen (zwei vor Start des Dauerbetriebs und einer während des Routinebetriebs) wurde das Grundwasser zudem auf das Vorkommen von *E. coli*, fäkalcoliformen und heterotrophen Bakterien hin untersucht.

Im Folgenden werden die Methodik und Ergebnisse der Beprobungen gruppiert nach Parametern dargestellt. Eine eingehende Diskussion der Ergebnisse in Hinblick auf die spezifischen Projektfragestellungen erfolgt in Kapitel 4.

3.1 Überblick über Betriebsparameter und Untersuchungsprogramm während des Routinebetriebs

Zwischen Mai 2018 und Mai 2019 erfolgten während des Routinebetriebs monatliche Beprobungen. Eine Übersicht über die analysierten Parameter sowie die eingestellte spezifische Ozondosis ist in Tabelle 5 dargestellt. Die nitritkompensierte spezifische Ozondosis wurde im gegenständlichen Projekt basierend auf den im Labor ermittelten Nitritkonzentrationen a posteriori ermittelt.

Tabelle 5: Übersicht über Betriebsparameter und Untersuchungsprogramm

Datum	Q [m ³ /h]	D _{soez, nitritkomp. *} [g O ₃ / g DOC]	D _{spez. **} [g O ₃ / g DOC]	BV GAK-N [-]	Organische Spurenstoffe Grundwasser	Konventionelle Parameter	Organische Spurenstoffe	UV/UV-Vis- Spektrum	Hygiene Colliert	Hygiene MedUni Wien	Gentoxizität MedUni Wien	Biotest CALUX
14.05.2018 09:00	24,35	0,62	0,69	978	x	x	x	x	x	x	x	x
13.06.2018 09:24	24,98	0,83	0,84	2.591	x	x	x	x	x	x		x
03.07.2018 09:50	32,91	0,89	0,92	3.667	x	x	x	x	x	x		x
21.08.2018 09:03	18,38	0,66	0,70	5.860		x	x	x	x	x		x
18.09.2018 07:57***	23,21	0,18- 0,75	0,19- 0,76	6.764		x	x	x	x	x		x
16.10.2018 09:48	23,79	0,66	0,68	14.991		x	x	x	x	x	x	x
12.11.2018 07:39	21,07	0,62	0,67	16.212	x	x	x	x	x		x	x
12.12.2018 10:03	18,01	0,25	0,38	17.591	x	x	x	x		x		
22.01.2019 09:30	23,60	0,02	0,28	21.356	x	x	x	x	x	x		
19.02.2019 09:30	24,96	0,71	0,73		x	x	x	x	x			x
19.03.2019 08:34***	24,98	0,27- 0,92	0,51- 1,09	26.776	x	x	x	x	x	x		x
09.04.2019 09:06****	24,93	0,47	0,51	28.854	x	x	x	x	x	x		x
22.05.2019 09:18	18,72	0,43	0,46	33.098	x	x	x	x	x			x

* mit Nitritkompensation, ** ohne Nitritkompensation

*** Kampagnen zusätzlich zur Routinebeprobung, siehe Tabelle 6

**** zusätzlich Arzneimittelscreening am Umweltbundesamt Wien

Die Erhebung umfasste konventionelle chemische Abwasserparameter (CSB, DOC, BSB₅, PO₄-P, NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N, SS, Bromid, Bromat), organische Spurenstoffe (Metoprolol, Benzotriazol, Sulfamethoxazol, Carbamazepin, Trimethoprim, Acesulfam K, Bezafibrat, Diclofenac, Ibuprofen), den spektralen Absorptionskoeffizienten bei 254 nm (SAK₂₅₄) sowie mikrobiologische und toxikologische Parameter.

Es handelt sich, wenn nicht anders angegeben, um Stichproben, welche von den in Abbildung 6 gekennzeichneten Probenahmestellen entnommen wurden.

Zusätzlich wurde mehrfach das Grundwasser (FSR 2, FSR 3, Gemeindebrunnen – Lage siehe Abbildung 54) beprobt und die Konzentrationen der organischen Spurenstoffe erhoben.

Im Rahmen von Tagesuntersuchungen wurden zwei Kampagnen durchgeführt, um bei (annähernd) konstanter Abwassermatrix die bei den monatlichen Routineuntersuchungen auftretenden qualitativen und quantitativen Schwankungen weitestgehend ausschließen zu können. Damit lassen sich bei reduzierten Freiheitsgraden die Effekte unterschiedlicher spezifischer Ozondosen feststellen. Die bei den beiden Kampagnen untersuchten Ozondosen sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Übersicht über die Betriebsparameter und Zulaufwerte zur KomOzAk-Anlage während den zwei Kampagnen im September 2018 und März 2019

Probenahmedatum/ Zeit	Monat	Q [m ³ /h]	DOC [mg/L]	NO ₂ -N [mg/L]	D _{spez} [g O ₃ /g DOC]	BV [-]
18.09.2018 07:57	Sep.18	23,21	4,10	0,03	0,31	6.764
18.09.2018 10:36	Sep.18	24,34	4,00	0,01	0,55	
18.09.2018 13:48	Sep.18	23,80	4,00	0,01	0,75	
18.09.2018 16:27	Sep.18	24,50	4,00	0,01	0,18	
19.03.2019 08:34	Mär.19	24,98	3,70	0,13	0,57	26.776
19.03.2019 10:53	Mär.19	25,01	3,70	0,12	0,78	
19.03.2019 13:00	Mär.19	24,99	3,70	0,19	0,92	
19.03.2019 15:30	Mär.19	24,99	3,70	0,26	0,27	

3.2 Betriebsstabilität und Betriebserfahrungen

Dieses Kapitel umfasst Informationen zu den Betriebsmitteln, der Betriebsstabilität des Multibarrierensystems sowie anlagenspezifischen Betriebserfahrungen.

Ein Ziel des Projekts war es, den Betrieb der weitergehenden Abwasserreinigungsanlage in den Routinebetrieb einer kommunalen Kläranlage zu integrieren, um dadurch Erfahrungen über den betrieblichen Aufwand zu sammeln.

3.2.1 Behandelte Abwassermengen

Bis Ende Juni 2019 wurden während der Projektdauer in der Ozonung 367.226 m³ Ablauf der Kläranlage Frauenkirchen weitergehend gereinigt (GAK-N: 36.807 m³- Teilstrombehandlung mit konstanter Beschickung von 8 m³/h). Wie bereits in Kap. 2.2 erwähnt, wurde der Zulauf zur weitergehenden Abwasserreinigungsanlage aus dem Pufferbecken im UV-Gebäude (Pumpenschacht für die UV-Desinfektion) gepumpt. Das Minimum der weitergehend behandelten Abwassermenge wurde mit 18 m³/h festgelegt, die durch die benötigte Fördermenge der Injektorpumpe vorgegeben werden. Die minimale Beschickungsmenge wurde i.d.R. nur während der Nachtstunden erreicht.

Bei einer monatlichen Auswertung der täglich behandelten Abwassermenge auf Basis des Betriebsprotokolls schwankt der Median über den Zeitraum des Dauerbetriebs (Mai 2018 bis Ende Juni 2019) zwischen 373 m³/d im November 2018 und 1.133 m³/d im September 2018 (Abbildung 16). Das niedrige 25%-il sowie der niedrige Median im November 2018 erklärt sich durch einen siebentägigen Betriebsstillstand infolge eines Ausfalls der Anlage aufgrund eines Defekts der Wasserstandsmessung im Pufferbecken (Regelung Zulaufpumpe). Das niedrige 25%-il im August 2018 ist ebenfalls auf einen mehrtägigen Betriebsstillstand (Elektronik Ozonerzeuger) zurückzuführen.

Die Abbildung zeigt auch, dass insbesondere seit Dezember 2018 ein stabiler und kontinuierlicher Dauerbetrieb erreicht werden konnte.

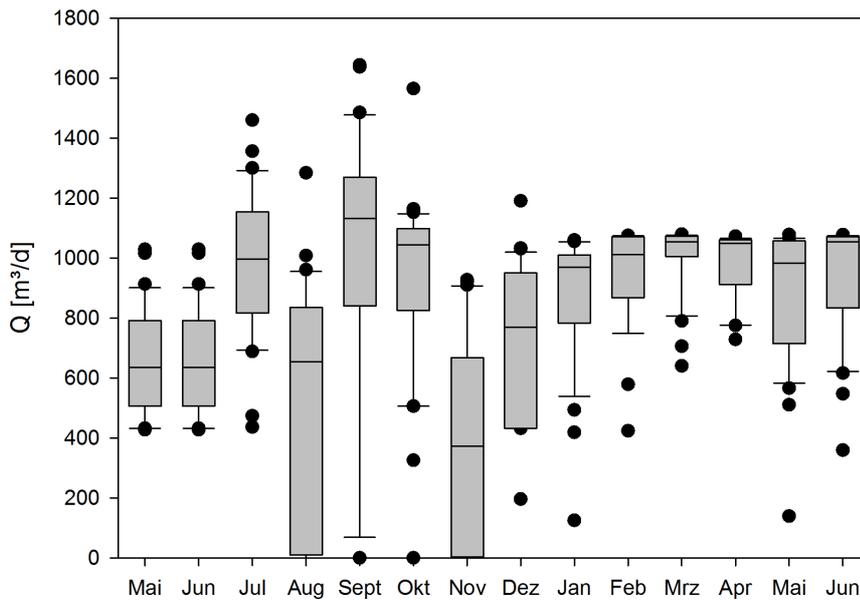


Abbildung 16: Medianwerte der täglichen Abwassermenge, die in der Ozonung behandelt wurde. Auswertung der in der KomOzAk-Anlage behandelten täglichen Wassermenge im Zeitraum Mai 2018 bis Juni 2019

Wie in Kapitel 1.4.3 beschrieben, wurden in den Zeiträumen April 2018 – Dezember 2018 und Jänner 2019 – Juni 2019 zwei unterschiedliche Betriebs- bzw. Regelungsstrategien verfolgt. Im Jahr 2018 (Betriebszeitraum I) wurde die Zulaufmenge mit 80 m³/h begrenzt. Aufgrund der erhöhten Regelungsleistung kam es aufgrund von Signalschwankungen des Steuersignals (diese sind vermutlich auf das Alter der Versuchsanlage bzw. des Ozongenerators zurückzuführen) vermehrt zu einem Notabfahren der Anlage, weshalb in der zweiten Betriebsphase im Jahr 2019 die maximale Zulaufmenge auf 45 m³/h begrenzt wurde, wodurch ein stabiler Betrieb erreicht werden konnte.

Im Betriebszeitraum I (April 2018 – Dezember 2018) wurde ein mittlerer Zulauf (Regen- und Trockenwetterfall) zur Kläranlage von 1.359 ± 657 m³/d (Median: 1.208 m³/d) verzeichnet. Davon konnten im Mittel 761 ± 392 m³/d (Median: 790 m³/d) weitergehend auf der KomOzAk-Anlage behandelt werden. Das entspricht einer durchschnittlichen behandelten Menge von 66 ± 41 % (Median: 66 %) des Abwassers der Kläranlage Frauenkirchen im Regen- und Trockenwetterfall. In der Betriebsphase 2 (Jänner 2019 – Juni 2019) mit einer maximalen Zulaufmenge von 45 m³/h konnte wegen der höheren Betriebsstabilität der Anlage die täglich behandelte Menge im Mittel auf 943 ± 177 m³/d (Median: 1.034 m³/d) gesteigert werden. Aufgrund der höheren Zulaufmenge zur Kläranlage Frauenkirchen ab Dezember 2018 (Mittelwert: 1.775 m³/d; Median: 1.674 m³/d) sank jedoch gleichzeitig die prozentuelle behandelte Wassermenge auf im Mittel 54 ± 13 % (Median: 57 %).

Insgesamt konnte somit über den gesamten Zeitraum (Mai 2018 – Juni 2019) sowohl im Mittel, als auch im Median 60 % der gesamten Zulaufmenge der Kläranlage Frauenkirchen (Trocken- und Regenwetter) weitergehend behandelt werden. Aufgrund der lokalen Gegebenheiten ist die getrennte Ermittlung der behandelten Trockenwettermenge nicht möglich.

3.2.2 Betriebsmittel

Die Hauptenergieverbraucher einer weitergehenden Abwasserreinigung mittels Ozonung und Aktivkohlefilter sind generell Pumpen (Abwasserförderung als stark standortabhängiger Parameter) und die Ozonung (Ozonerzeugung, Ozoneintrag, Restozonvernichter, Kühlung des Ozongenerators) selbst. Die Betriebsmittel der KomOzAk-Anlage werden im gegenständlichen Projekt im Wesentlichen durch die Ozonung bestimmt, da die Aktivkohle über den gesamten Projektzeitraum bewusst nicht getauscht wurde. Somit wurde für den Aktivkohlefilter ausschließlich die Pumpenergie für die kontinuierliche Beschickung mit 8 m³/h berücksichtigt. Für eine Ozonung setzen sich die Betriebsmittel generell aus Energie und Sauerstoff zusammen, wobei die prozentuelle Aufteilung der Betriebskosten zwischen diesen beiden Parametern variiert und vom Standort (z.B. Nähe zu Sauerstofflieferant) sowie der Größe abhängig ist.

3.2.2.1 Energie

Der Gesamtenergieverbrauch der weitergehenden Abwasserreinigungsanlage wurde ab August 2018 erfasst und ist in Abbildung 17 als monatliche Schwankungsbreite dargestellt, die primär mit den behandelten Abwassermengen korreliert. Der Median des täglichen Energieverbrauchs variierte je nach Monat zwischen 153 und 286 kWh/d, wobei Werte unter 200 kWh/d auf Anlagenstillstände im August und November 2018 zurückzuführen sind. Werden diese zwei Monate nicht in Betracht gezogen, variierte der Energieverbrauch im Median zwischen 238 und 286 kWh/d. Bezieht man diese Werte auf den theoretischen einwohnerspezifischen Abwasseranfall ergibt sich, basierend auf den Monatsmittelwerten, im Median ein jährlicher Energieverbrauch zwischen 17,1 und 25,4 kWh/EW/a.

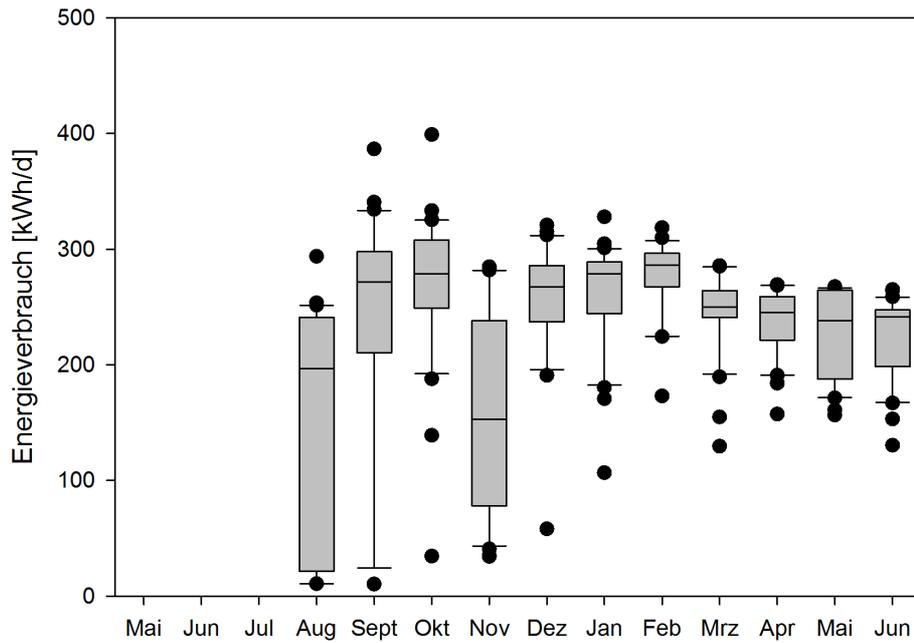


Abbildung 17: Boxplots des Energieverbrauchs der weitergehenden Abwasserreinigungsanlage

Wird der Energieverbrauch der Anlage auf die in der Ozonung behandelte Abwassermenge bezogen, so ergibt sich der spezifische Energieverbrauch in kWh/m³. Für diesen Parameter variierte der Median der Monatsmittelwerte zwischen 0,23 und 0,35 kWh/m³, wobei die spezifischen Verbräuche im oberen Bereich bei geringen Beschickungsmengen auftraten, was auf die geringe Energieeffizienz im unteren Betriebsbereich der Pumpen zurückzuführen ist.

Abbildung 18 und Abbildung 19 zeigen den theoretisch berechneten Stromverbrauch der größten Verbraucher der KomOzAk-Anlage in der Betriebsperiode II (2019). Abbildung 18 stellt ein Summendiagramm aus den Verbrauchern geordnet nach der Zulaufmenge dar. Als Bezugsgröße wurden die aufgezeichneten Stundenmittelwerte des Zuflusses der Betriebsperiode II (2019) verwendet, die in 90 % der Zeit zwischen 40 – 50 m³/h betrug (siehe Platteabildung in Abbildung 18). Zur Berechnung des Energieverbrauchs wurden die aufgezeichneten Daten der Umrichterleistung des Ozongenerators, der GAK-Pumpe, der Verbrauch der Injektorpumpe und des Kühlaggregats ausgelesen. Der Energieverbrauch der Zulaufpumpe wurde anhand der Pumpenkennlinie berechnet. Da die Zulaufpumpe der KomOzAk-Anlage zu groß dimensioniert war (Verwendung einer Bestandspumpe), wurde sie bei 45 m³/h Zulaufmenge an einem ungünstigen Betriebspunkt betrieben und verursachte daher einen unverhältnismäßig hohen Energieverbrauch. Der Energieverbrauch der Injektorpumpe, des Kühlaggregats und der GAK-Pumpe waren konstant und unabhängig von der Zulaufmenge. Die spezifische Ozondosis variierte in dieser Betriebsperiode zwischen 0,5 -0,7 g O₃/g DOC. Die Projektergebnisse belegen, dass die Auswirkungen der

höheren Ozondosis (0,7 g O₃/g DOC) auf den Energieverbrauch, im Vergleich zur Pumpenergie, eine untergeordnete Rolle spielen.

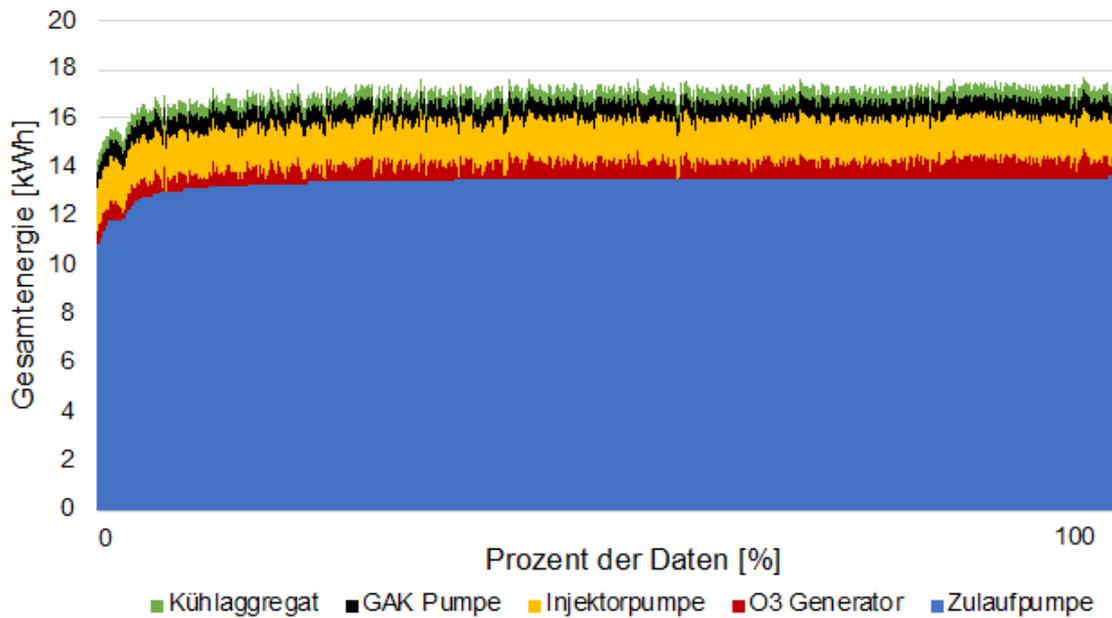


Abbildung 18: Energieverbrauch im Zeitraum 01.01.2019 - 30.06.2019, geordnet nach dem behandelten Durchfluss (x-Achse)

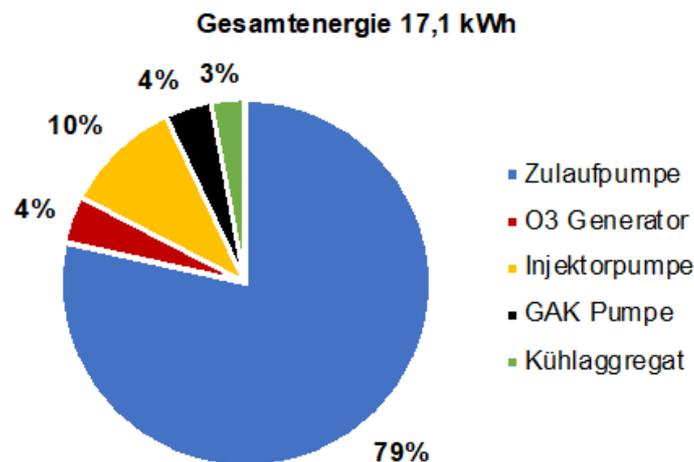


Abbildung 19: Anteil der unterschiedlichen Aggregate am gesamten Energieverbrauch

3.2.2.2 Sauerstoff

Da die Ozonung mit einem fixen Gasvolumenstrom von 3 m³/h betrieben wurde, variierte der tägliche Sauerstoffverbrauch kaum und lag im Mittel bei 101 kg O₂ flüssig. Die Betankung wurde durch das automatische Füllstandsüberwachungssystem (FEWIS) ausgelöst. Auslöser für die Betankung war der minimale Füllstand von 1.000 kg O₂, die tatsächliche Befüllung

erfolgte jedoch zumeist auf Basis von logistischen Gründen, sodass niemals der minimale Füllstand erreicht wurde. Abbildung 20 zeigt den Füllstandsverlauf von Flüssigsauerstoff (LOX) im Speichertank in [kg] zwischen Mai 2018 bis Juni 2019. Der gleichmäßige Verbrauch durch den fixen Gasvolumenstrom zeigt sich an der gleichbleibenden Steigung (bzw. Abfall) der Punktmenge (Tageswerte des Füllstandes) nach jeder Betankung, die jeweils als Sprung in der Punktemenge erkennbar ist.

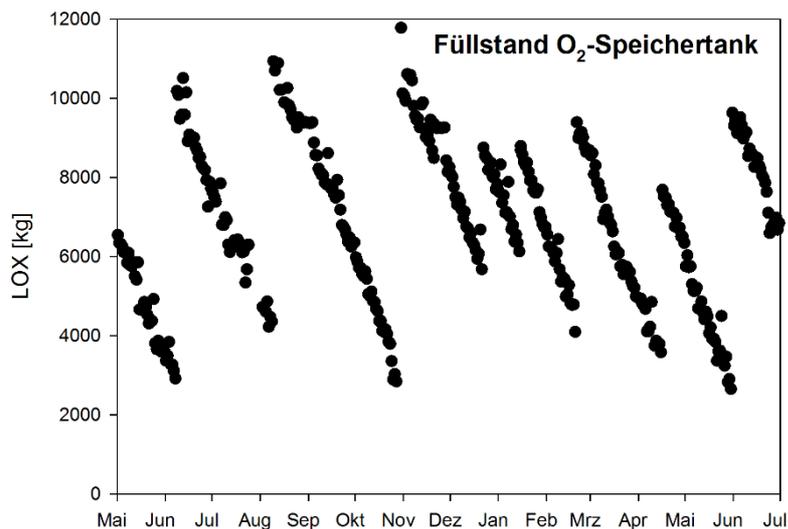


Abbildung 20: Verlauf des Flüssigsauerstoff (LOX)-Füllstands im Speichertank zwischen Mai 2018 und Juni 2019

3.2.2.3 Aktivkohle

Wie bereits erwähnt, wurde die Aktivkohle (entgegen der ursprünglichen Planungen zu Projektbeginn) während der Projektdauer nicht ausgetauscht, um Ergebnisse für einen BAC (biologisch aktivierten) Filter mit sehr hohen Bettvolumina (bis zu knapp 35.000 BV) zu evaluieren. Daher wurde während der gesamten Betriebszeit mit der Erstfüllung der Aktivkohle gearbeitet, die vom Projektpartner Donaucarbon als Eigenleistung eingebracht wurde.

3.2.3 Betriebsstabilität

Im Zeitraum von 18.04.2018 bzw. 30.04.2019 (Start des granulierten Aktivkohle-druckfilters) bis 30.06.2019 wurden bei der Ozonung eine Verfügbarkeit von 85 % und beim Aktivkohlefilter eine Verfügbarkeit von 80 % erreicht. Hier ist jedoch darauf hinzuweisen, dass bei Stillstand der Ozonanlage auch der Aktivkohle-druckfilter außer Betrieb war, sodass sich für den Aktivkohlefilter eine im Zusammenhang mit dem Betrieb der Ozonanlage stehende Verfügbarkeit von 95 % ergibt.

Die Betriebsstabilität, bezogen auf den gesamten Zeitraum Mai 2018 bis Juni 2019 ist in Abbildung 21 dargestellt. Die Auswertung basiert auf Minutenwerten, daher sind ebenfalls kurze, geplante Stillstände aufgrund von Wartungstätigkeiten als Standzeiten erfasst. Beim Betriebsausfall der Ozonung ist systeminhärent das gesamte Multibarrierensystem, d.h. auch der GAK-N betroffen (15 %).

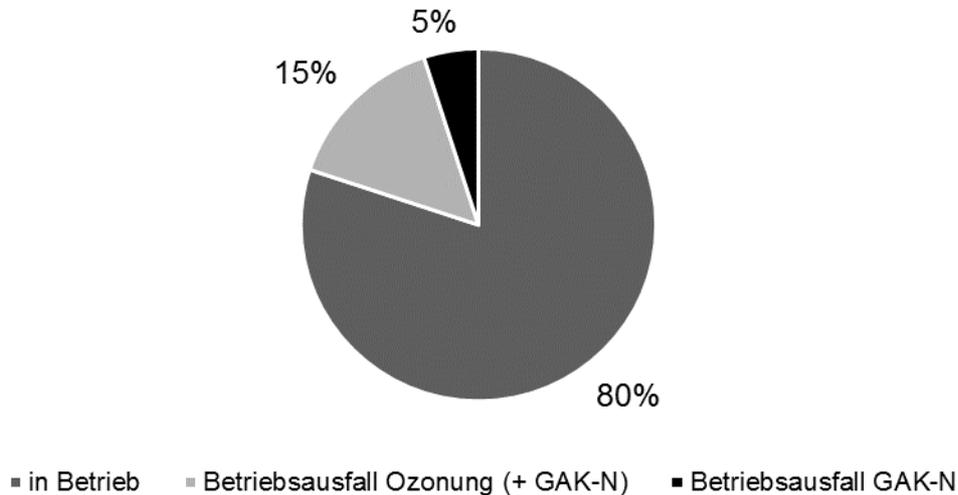


Abbildung 21: Betriebsstabilität der Ozonung und des nachgeschalteten Aktivkohledruckfilters im Zeitraum zwischen 18.04.2018 (Start Dauerbetrieb) bis 30.06.2019

In Abbildung 22 ist die statistische Verteilung der Ausfalldauer in Form von Box Plots dargestellt. Diese zeigen, dass mehr als 75 % der Anlagenausfälle innerhalb von 10 Stunden behoben werden konnten. Viele der kürzeren Ausfälle waren, wie bereits angeführt, auf Probleme in der Signalübertragung zwischen Steuerung und Ozongenerator zurückzuführen. Da vor Wiederinbetriebnahme aus Sicherheitsgründen der Fehler vor Ort quitiert werden musste, kam es beim Auftreten in der Nacht oder während des Wochenendes teilweise zu längeren Stillständen.

Bei der Ozonung kam es zu insgesamt 188 geplanten und ungeplanten Außerbetriebnahmen, wobei 99 Ausfälle innerhalb von 2 Stunden behoben werden konnten und nur 12 Ausfälle länger als 24 Stunden dauerten. Die durchschnittliche Ausfalldauer betrug 8 Stunden 13 Minuten, der Medianwert lag allerdings bei nur 1 Stunde 39 Minuten. Betrachtet man die beiden Betriebsphasen (2018 und 2019) in Abbildung 22, so wird ersichtlich, dass die Betriebsstabilität in der Betriebsphase II durch die Beschränkung der maximalen Zulaufmenge deutlich erhöht werden konnte und die Anzahl der ungeplanten Außerbetriebnahmen (Notabfahrten durch Signalschwankungen) reduziert werden konnte.

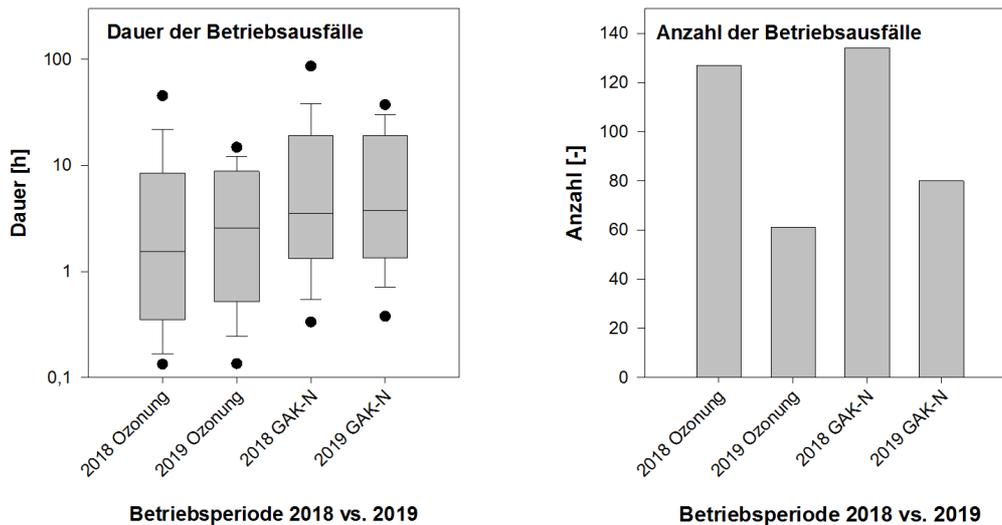


Abbildung 22: Dauer (links) und Anzahl (rechts) der Ausfälle der Ozonung und des granulierten Aktivkohle-Druckfilters

Die mittlere Ausfalldauer des Aktivkohlefilters betrug 9 Stunden 23 Minuten, der Medianwert 1 Stunde und 24 Minuten. Fast alle ungeplanten Außerbetriebnahmen des Aktivkohle-Druckfilters sind auf Betriebsstörungen der vorangeschalteten Ozonung zurückzuführen. Lediglich zwischen 25.10.2018 – 8.11.2018 wurde der Aktivkohle-Druckfilter bewusst außer Betrieb genommen, um zu überprüfen, ob sich der Druckanstieg nach Trockenfallen des Filters und Aufbrechen der Kolmation wieder verlangsamen lässt. Die geringfügig höhere mittlere Ausfalldauer des granulierten Aktivkohle-Druckfilters ist auf die längeren Stillstände im August 2018 (85 h), Oktober/November 2018 (339 h) und Februar 2019 (65h) zurückzuführen, deren Ursachen und Gründe in Tabelle 7 angeführt sind.

Aufgrund des raschen Verlegens der Aktivkohleschüttung, als Folge der ungenügenden Rückspülung (vor Einsatz der Hochdrucklanze im Februar 2019 steigerte sich das Rückspülintervall auf bis zu 1-mal pro Tag), traten zusätzliche Notabschaltungen des granulierten Aktivkohlefilters, durch Überschreitungen des maximalen Differenzdrucks von 1 bar, auf (siehe Kapitel 3.2.4). Insgesamt traten 214 geplante und ungeplante Außerbetriebnahmen auf (mehr als 90 % der Ausfälle sind auf Betriebsausfälle der Ozonung zurückzuführen), wobei 124 kürzer als 2 Stunden waren und nur 12 Ausfälle länger als 24 Stunden dauerten. Die Ursachen der Ausfälle > 24 h der Ozonung und des nachgeschalteten granulierten Aktivkohle-Druckfilters sind in Tabelle 7 aufgeführt. Längere Ausfälle des granulierten Aktivkohle-Druckfilters waren in 11 von 12 Fällen auf Gebrechen der vorgeschalteten Ozonung zurückzuführen.

Tabelle 7: Stillstand der KomOzAk-Anlage > 24 Stunden

Meilensteine	Datum	Ozonung	GAK-N	Dauer [h]	BV [-]
Inbetriebnahme	04.04.2018		x		0
Aufnahme Dauerbetrieb Ozonung	18.04.2018	x			
Aufnahme Dauerbetrieb GAK-N	30.04.2018		x		311
Betriebsausfälle					
Ausfall Kühlaggregat	25.04.2018 – 26.04.2018	x		37	
Mankenberg–Entgasungsventile und Offgasleitungen verlegt	02.06.2018 - 04.06.2018	x	x	55	3.503
Störung FI Pilotanlage	03.07.2018 – 04.07.2018	x	x	24	6.302
Maximaler Differenzdruck (GAK-N) überschritten	04.08.2018 – 06.08.2018		x	85	9.114
Maximalwert Pumpleistung (Zulaufpumpe) durch Verlegung des Saugkorbs überschritten	11.08.2018 - 13.08.2018	x	x	58	9.493
Störung Ozongenerator- Herstellersupport notwendig	24.08.2018 – 04.09.2018	x	x	286	10.482
Außerbetriebnahme GAK-N	25.10.2018 – 8.11.2018		x	339	15.526
Maximalwert Pumpleistung (Zulaufpumpe) durch Verlegung des Saugkorbs überschritten	27.10.2018 – 29.10.2018	x		44	15.526
Reparaturtätigkeiten an der Anlage	12.11.2018 – 14.11.2018	x	x	46	16.087
Netzabschaltung Energie Burgenland AG	18.11.2018 – 19.11.2018	x	x	31	16.401
Defekt Wasserstandsmessung für Zulaufregelung Ozonung	20.11.2018 – 27.11.2018	x	x	169	16.516
Reparatur der Korrosionsschäden an den O ₃ Eintragsreaktoren und am GAK-N	30.11.2018 – 01.12.2018	x	x	29	16.762
Defekt Wasserstandsmessung für Zulaufregelung Ozonung	01.12.2018 – 06.12.2018	x	x	113	16786
Maximaler Differenzdruck (GAK-N) überschritten	16.02.2019 – 19.02.2019		x	65	23.691

3.2.4 Identifikation von Betriebsproblemen

Im Folgenden werden projektspezifische Probleme beschrieben, welche die Betriebsstabilität der Ozonung und der nachgeschalteten Aktivkohlestufe wesentlich beeinträchtigt haben und zu Betriebsstillstand geführt haben. Viele der angeführten Aspekte sind dem Alter der Versuchsanlage sowie der Konzeptionierung als wissenschaftliche Versuchsanlage mit entsprechend geringer geplanter Betriebsdauer geschuldet und können im Full-Scale Betrieb bei entsprechender Planung und Ausführung ausgeschlossen werden. Dennoch geben diese Beobachtungen wertvolle Hinweise auf potentielle Problemursachen, die bei einer Neuplanung zu berücksichtigen sind.

3.2.4.1 Zulaufmenge

Das Betriebsziel der Maximierung der weitergehend behandelten Kläranlagenablaufmenge ist - unter Berücksichtigung der Betriebsbereiche der eingesetzten Anlagenteile - von einer Reihe von Parametern abhängig. Um den Anteil an weitergehend behandeltem Kläranlagenablauf am gesamten Kläranlagenablauf zu eruieren, werden grob drei Betriebsbereiche unterschieden (siehe dazu auch Abbildung 23):

- Der reguläre Betriebsbereich des Anlagenzulaufs (Zulauf Versuchsanlage) war im Jahr 2018 (Betriebszeitraum I), je nach Höhenstand im Pufferbecken, zwischen 18 und 80 m³/h im Betriebszeitraum II zwischen 18 und 45 m³/h definiert. Im Normalbetrieb folgt der gewünschte Anlagenzulauf entsprechend der hinterlegten Charakteristik dem gemessenen Wasserstand im Pufferbecken. Zur Aufrechterhaltung der effizienten Einmischung des Ozongases durch die Injektorpumpen im PilotPlant-Container, ist ein gewisser Mindestzulauf von 18 m³/h, definiert.
- Lässt die Menge des Kläranlagenablaufs keine kontinuierliche Förderung dieser 18 m³/h zu, kommt es zu einem Absenken des Höhenstands im Pufferbecken und bei Erreichung des Mindestniveaus des Ansaugbereichs folgt als Trockenlaufschutz eine automatische Außerbetriebnahme der KomOzAk-Anlage - ein sogenanntes Notabfahren.
- Bei der Einstellung 80 m³/h, der als Maximum definierten Zulaufmenge für den Betriebszeitraum I, konnte am 11.10. nicht der gesamte anfallende Kläranlagenablauf behandelt werden, was in Abbildung 23 deutlich als Plateaubildung ersichtlich ist. Aufgrund diverser betrieblicher Einschränkungen wird vom insgesamt zur Verfügung stehenden Kläranlagenablauf maximal ein gewisser Anteil, d.h. 80 m³/h (Betriebszeitraum I) bzw. 45 m³/h (Betriebszeitraum II), der Nachbehandlung zugeführt, obwohl die hydraulische Kapazität der Anlage bei ca. 110 m³/h liegt.

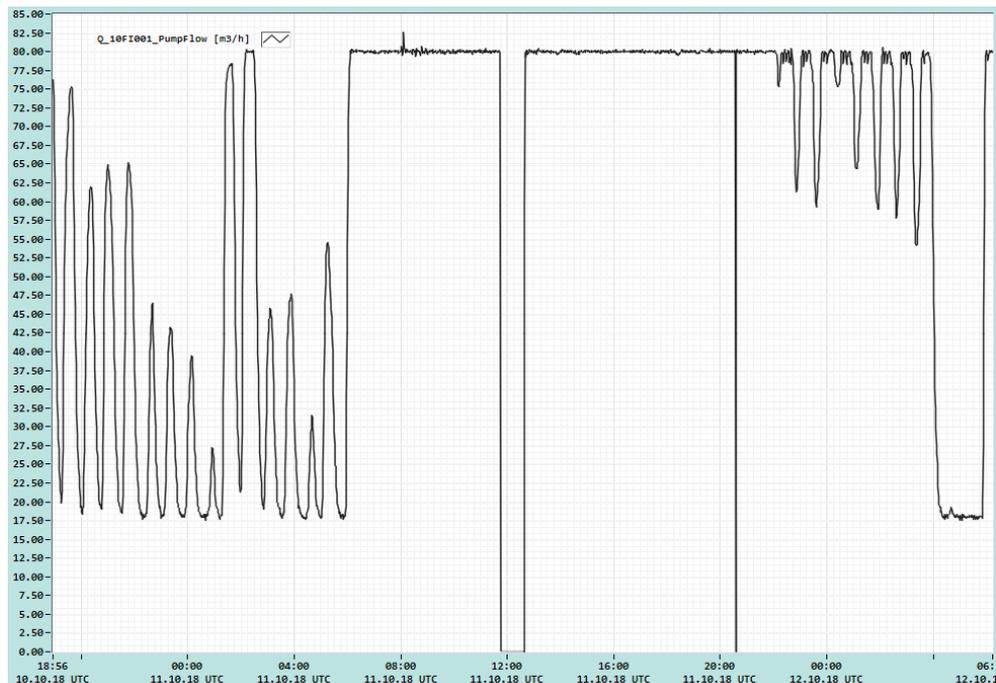


Abbildung 23: Verlauf Anlagenzulauf

Die Gründe für die Einschränkung des Anlagenbetriebs beziehungsweise der Anlagenstabilität sind im Wesentlichen auf folgende Betriebszustände zurückzuführen:

- Im Rahmen von Routinebeprobungen und Messkampagnen wurde großer Wert auf konstante Betriebsverhältnisse gelegt, weshalb auch eine Fixierung des behandelten Anlagenzulaufs auf eine Zulaufmenge von 18 bis 25 m³/h erfolgte.
- Als weitere, wesentliche Einschränkung des Anlagenbetriebs ist die Verschmutzung/Verstopfung der Ansaugsituation im Pufferbecken des Anlagenzulaufs (Saugkorb) zu nennen (siehe Abbildung 27). Dies führte zu einer Verlegung und Abdichtung des Saugkorb-Gitters und durch den damit verbundenen Druckanstieg zu gesteigertem Strombedarf, also gesteigerter SOLL-Pumpenleistung zur Erreichung einer gewünschten Zulaufmenge der Anlage, was wiederholt zu einer Schutzabschaltung der Pumpe führte. Diesem Umstand wurde durch die Implementierung einer Begrenzung der SOLL-Wertvorgabe basierend auf der Zulaufmenge Rechnung getragen: Der Vorgabewert der Fördermenge wird automatisiert und unter Berücksichtigung der aktuell für die Erreichung der Zulaufmenge notwendigen Pumpenleistung dynamisch und in kleinen Schritten nach unten optimiert, sodass es zu keiner thermischen beziehungsweise mechanischen Überlastung der Förderpumpe kommt. In Abbildung 24 ist dieser Umstand dargestellt.

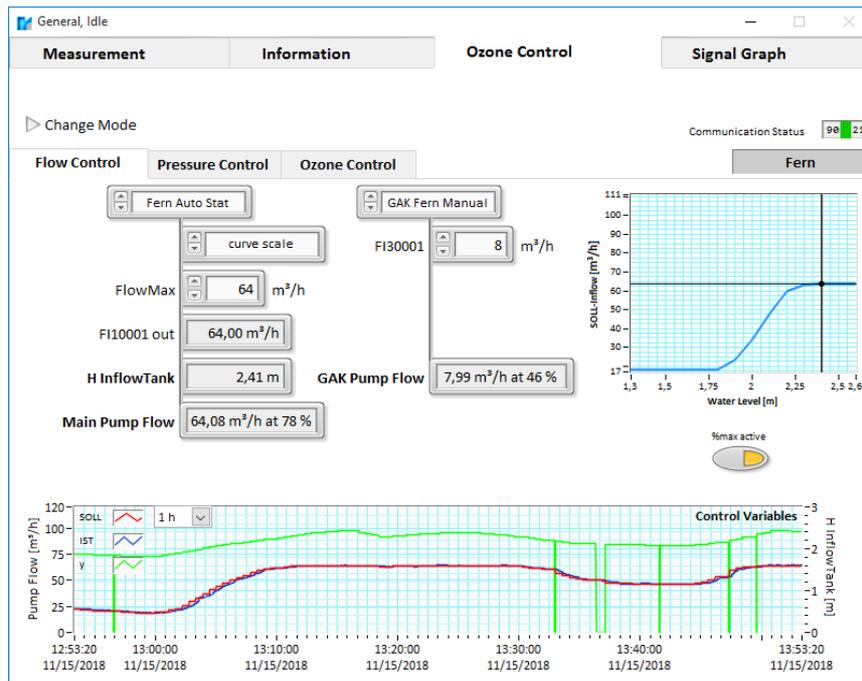


Abbildung 24: Pumpenschutz durch Begrenzung der Fördermenge

- Aus einer ursprünglichen SOLL-Fördermenge von $80 \text{ m}^3/\text{h}$ wurde mit aktivierter Einstellung %max über die Zeit bis zur Reinigung des Saugkorb-Gitters die maximale Fördermenge auf $64 \text{ m}^3/\text{h}$ begrenzt. Zur Erreichung von $64 \text{ m}^3/\text{h}$ sind 78 % Pumpeleistung notwendig. Nach der mechanischen Reinigung des Saugkorbes durch das Betriebspersonal der Kläranlage sinkt die für einen SOLL-Zufluss notwendige Pumpeleistung erfahrungsgemäß wieder um mehr als 10 %.

Basierend auf einer Evaluierung der Betriebsstabilität im Jahr 2018 wurde die Zulaufmenge im Betriebszeitraum II (2019) auf $45 \text{ m}^3/\text{h}$ begrenzt.

3.2.4.2 Sondendrift

Abbildung 25 zeigt einen typischen Verlauf der SAK₂₅₄ Absorption des Kläranlagenablaufs (schwarz dargestellt), des ozonierten Abwassers (rot dargestellt) und des Sondendriftes, der über den gesamten Zeitraum des Dauerbetriebes nach jeder Reinigung beobachtet werden konnte. Zu Beginn der zeitlichen Reihe in Abbildung 25 sind die Sondendaten vor Reinigung dargestellt. Nach der Reinigung, erkennbar durch die Ausschläge, sinken die Messwerte auf einen „richtigen“ Wert. Die Absorption des ozonierten Ablaufs muss niedriger sein, als die des Kläranlageablaufs. Bereits im Laufe weniger Tage steigt die Absorption des ozonierten Abwassers jedoch unverhältnismäßig stark an, was auf starke Verunreinigungen des Messfensters der Sonden durch Bewuchs mit Biofilm und zudem auf „rostende“ Sondenbereiche (Messpfade) zurückzuführen ist. Das behandelte Abwasser enthält viel Sauerstoff und durch

örtliche Gegebenheiten der ARA auch eine größere Menge an Chlorid, welches zur Rostbildung an den Sonden und Beeinträchtigung des Messfensters führt (Abbildung 26).

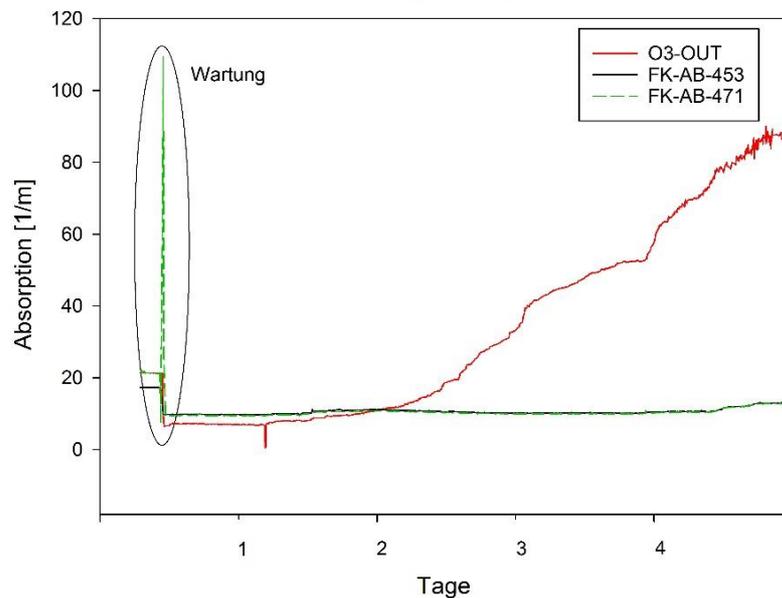


Abbildung 25: Drift der UV-Sonden im Zu- und Ablauf der KomOzAk-Anlage

Die beiden Sonden, die den Kläranlagenablauf messen, driften auch nach oben, was durch „normale“ Verschmutzungen, die Bildung eines Biofilms am Messfenster und anorganische Ablagerungen zu erklären ist. Die Drift auf allen drei eingesetzten Spektrometersonden macht die Notwendigkeit einer regelmäßigen und ausreichenden Reinigung und Wartung deutlich, vor allem wenn die Steuerung der Anlage über den DOC oder über eine Δ SAK-Regelung erfolgen soll.



Abbildung 26: Belagsbildung auf den UV-Sonden im Zulauf und Ablauf der KomOzAk-Anlage

3.2.4.3 Partikuläre Stoffe im Zulauf der weitergehenden Reinigung

Der Zulauf zur weitergehenden Reinigung wird, wie in Abbildung 6 schematisch dargestellt, im UV-Pufferbecken der ARA entnommen. Dieses wird durch das Nachklärbecken gespeist und der Abwasserstrom wird nicht weiter vorbehandelt. Da es gerade in den Sommermonaten und mit der einhergehenden erhöhten Temperatur des Abwassers sowie Dauer und Intensität der Sonneneinstrahlung vermehrt zu Bildung von Biomasse (z.B.: Algen) kommt, werden diese auch in das Pufferbecken transferiert. Auch anorganische Partikel (feines Rechengut; Detritus), welche die Anlage passieren, gelangen in das Becken. In den ersten Wochen des Dauerbetriebes wurde eine sehr rasche Erhöhung der Pumpendrehzahl, bei gleichbleibender Fördermenge, beobachtet. Nach Überprüfung der Anlage auf technische Fehler wurde schließlich vom Personal der ARA das Pufferbecken abgepumpt und der Saugkorb, welcher sich am unteren Ende des Ansaugrohres der Pumpe befindet, inspiziert. Der Saugkorb war mit organischen und anorganischen Partikeln sowie anorganischen Ausfällungen fast komplett abgedichtet (Abbildung 27 links), was die Beobachtung der steigenden Pumpendrehzahl erklärte. Der Saugkorb musste somit in regelmäßigen Abständen gereinigt werden (Abbildung 27 Mitte).

Erst die Implementierung eines zusätzlichen, größeren Saugkorbes (Abbildung 27 rechts), brachte eine nachhaltige Verbesserung der Situation.



Abbildung 27: Saugkorb der Zulaufpumpe vor (links) und nach (Mitte) Reinigung sowie neuer Saugkorb (rechts)

3.2.4.4 Entgasungsventile der Ozoneintragsreaktoren

In den Sommermonaten kam es während des Betriebes vermehrt zur Bildung von ausgeprägten Gaspolstern in den Ozoneintragsreaktoren, welche den Flüssigkeitsstand in den

Reaktoren unter dem Minimalstand gebracht haben und in weiterer Folge zu einem Notabfahren der Anlage geführt haben. Dieses Problem konnte auf das Verstopfen der Ventile zum Gasaustrag (siehe technische Anlagenbeschreibung) durch massive Biofilmbildung zurückgeführt werden. Dieser Umstand wird nicht nur durch Wärme, sondern auch durch die hohe Konzentration an Sauerstoff im Offgas begünstigt, welcher die Biofilmbildung begünstigt. Die Ventile müssen zur Reinigung geöffnet und manuell gereinigt werden. Da diese am Deckel der Reaktoren angebracht sind und auch Verrohrungen aufweisen, erwies sich die Reinigung und Wartung als aufwändig. Durch eine regelmäßige präventive Reinigung der Entgasungsventile konnte dieses Betriebsproblem im Projektverlauf jedoch vermieden werden.

3.2.4.5 Frostschutz für den Winterbetrieb

Da sich viele Verrohrungen, vor allem die des Off-Gases sowie die Schläuche der Druckmessung von den Eintragsreaktoren aber auch die Entgasungsventile, Probenahme sowie Auslasshähne, im Freien befinden und diese nicht dauerhaft oder nur kaum mit flüssigem Medium durchflossen werden, musste für den kontinuierlichen Winterbetrieb ein Frostschutz installiert werden. Dazu wurden die kritischen Anlagenteile mit einem Heizkabel sowie einer Steinwollwärmedämmung vor Frost geschützt. Hier musste ein besonderes Augenmerk darauf gelegt werden, dass die Funktionalität der einzelnen Anlagenteile nicht beeinträchtigt wird bzw. die Zugänglichkeit für Wartungs- oder Reinigungszwecken gegeben bleibt.



Abbildung 28: Wärmedämmung an der Versuchsanlage

3.2.4.6 Korrosion der Reaktoren, Sonden und des Druckbehälters

Bereits vor der ersten Probekampagne und einer damit einhergehenden Reinigung der UV-onden, zeigte sich ein rostbrauner Schleier auf der UV-Sonde (siehe Abbildung 26). Im späteren Verlauf des Projektes zeigten sich zudem mit zunehmender Intensität, Größe und Anzahl rostbraune Flecken an den Schweißnähten der Ozonreaktoren und des Aktivkohle-Druckfilters, die beim Druckfilter zu zahlreichen Leckagen mit Wasseraustritt führten und provisorisch abgedichtet wurden. Gegen Ende des Projekts im Herbst 2019 war der Druckfilter durch intensiven Lochfraß massiv beschädigt. Die Korrosion wird von einer hohen Chloridkonzentration im Abwasser der Anlage sowie den hohen Sauerstoffkonzentrationen des ozonierten Ablaufs begünstigt.

3.2.4.7 Rückspülung des Aktivkohle-Druckfilters

Zu Beginn des Projekts ergab sich basierend auf den Druckverhältnissen im Aktivkohlefilter ein Rückspülintervall von circa 7 Tagen. Mit steigender Menge an behandeltem Abwasser verkürzte sich dieses Intervall jedoch kontinuierlich, weshalb von 25.10.2018 bis 08.11.2018 eine bewusste Außerbetriebnahme und Entleerung des Aktivkohle-Druckfilters herbeigeführt wurde. Es wurde überprüft, ob sich der Druckanstieg nach Trockenfallen des Filters und Aufbrechen der Kolmation wieder verlangsamen lässt. Allerdings kam es nur wenige Tage später zu einem verlängerten Ausfall der gesamten Anlage (Reparaturen an der Hydraulik der Anlage) und es konnten keine eindeutigen Schlüsse gezogen werden. Ein Öffnen des GAK-Filters zeigte, dass der biologische Bewuchs dazu geführt hatte, dass die granulierten Aktivkohle massiv verdichtet war und durch die übliche Art der Rückspülung nicht mehr aufgebrochen werden konnte. Durch eine manuelle, mechanische Mischung wurde die gepackte Schüttung gelockert und der Betrieb im Anschluss wieder aufgenommen. Ab 25. Februar 2019 wurde die Rückspülung manuell, mittels einer Hochdrucklanze, von Personal der Kläranlage Frauenkirchen vorgenommen. Dadurch konnte das Intervall der notwendigen Rückspülungen wieder auf circa 1-mal pro Woche verlängert werden.

Die beobachtete und hier dargestellte Rückspülproblematik ist der Auslegung der Anlage als Versuchsanlage geschuldet, da aus Kostengründen auf die Implementierung einer bei großtechnischen Anlagen üblichen Rückspüleinrichtung verzichtet wurde. Diese Probleme treten bei Großanlagen nicht auf.

3.3 Konventionelle chemische Parameter

3.3.1 Beschreibung der ausgewählten Parameter

Zur Beschreibung des organischen Kohlenstoffgehalts im Kläranlagenablauf wurden **CSB (chemischer Sauerstoffbedarf)** und **BSB₅ (biochemischer Sauerstoffbedarf)** ermittelt. Eine Analyse dieser Parameter erfolgte zum Erheben von Veränderungen bzw. Abbaureaktionen durch Ozonung und Aktivkohlefilter. Für die Ozonung und Aktivkohleadsorption beeinflussender relevanter Summenparameter ist der **DOC (gelöster organischer Kohlenstoff)**. Dieser beschreibt alle gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen, ist maßgebend für die Menge an Ozon, die zur Oxidation eingebracht werden muss (Schaar 2017) und dient zur Errechnung des Ozonbedarfs bei vorgegebener spezifischer Ozondosis. Die spezifische Ozondosis ist definiert als ($\text{g O}_3 / \text{g DOC}$). Die Standzeit von Aktivkohlefiltern wird ebenfalls maßgeblich durch den DOC-Gehalt des Beschickungswassers bestimmt, da gelöste organische Verbindungen der Hauptkonkurrent von organischen Spurenstoffen bei Adsorption an die Aktivkohle sind.

Zusätzlich wurde der **spektrale Absorptionskoeffizient (SAK₂₅₄)** bei einer Wellenlänge von 254 nm der jeweiligen Proben gemessen, da dieser als Ersatzparameter für den DOC-Gehalt, beziehungsweise als Eingangsparameter für die Regelung der Ozondosierung und somit die Anlagensteuerung verwendet werden kann.

Weiters wurden die Stickstoffverbindungen **Ammonium (NH₄-N)**, **Nitrat (NO₃-N)** und **Nitrit (NO₂-N)** analysiert, um mögliche Nitrifikationsvorgänge im biologisch aktivierten Aktivkohlefilter erfassen zu können. Nitrit ist ein Zwischenprodukt der Nitrifikation und kann bei tiefen Temperaturen, einer unzureichenden Belüftung oder anderen Betriebsproblemen (z.B. Überlastung der Anlagenkapazität) im Ablauf von Kläranlagen auftreten. Dieses Nitrit (im Ablauf) verursacht eine deutliche Ozonzehrung, da es stöchiometrisch mit Ozon zu Nitrat reagiert ($3,43 \text{ g O}_3 / \text{g NO}_2\text{-N}$). Dieses eingetragene Ozon steht in Folge nicht mehr für die Oxidation von organischen Spurenstoffen zur Verfügung.

Der Gehalt an **Schwebstoffen** spielt besonders für die Inaktivierung der Bakterien (siehe Kap. 4.10) in der Ozonung eine Rolle. Weiters tragen Schwebstoffe als Impfmateriale massiv zur Biofilmbildung im Leitungssystem der Ozonung bei und führen zu einem schnelleren Verblocken des granulierten Aktivkohlefilters, was zur vermehrten Notwendigkeit einer Rückspülung des Filters führt.

Enthält das Abwasser **Bromid**, so besteht das Potential, dass dieses in der Ozonung in **Bromat** umgewandelt wird. Bromat steht im Verdacht, krebserregend zu sein (Grenzwert für Trinkwasser lt. Trinkwasserverordnung bei 10 µg/L), weshalb darauf zu achten ist, dass die Bromatbildung in der Ozonung möglichst geringgehalten wird.

Da das Abwasser in Frauenkirchen große Mengen an Thermalabwasser beinhaltet und es zum Auftreten von Korrosionsschäden (Lochfraß) an den Ozonreaktoren und dem granulierten Aktivkohle-Druckfilter kam, wurde ab Januar 2019 zusätzlich der Gehalt an **Chlorid** im Zulauf zur KomOzAk-Anlage bestimmt.

Die verwendete Methodik zur Bestimmung der genannten Parameter in den Proben ist in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: Übersicht über die analysierten konventionellen Parameter und die verwendete Methodik

Parameter	Abkürzung	Methodik
Chemischer Sauerstoffbedarf	CSB	DIN 38409-43/ DIN ISO 15705
biochemischer Sauerstoffbedarf	BSB ₅	DIN EN 1899-1
gelöster organischer Kohlenstoff	DOC	DIN EN 1484
Spektraler Absorptionskoeffizient	SAK ₂₅₄	Spektralphotometrische Absorption
Ammonium	NH ₄ -N	DIN EN ISO 11732
Nitrat- /Nitrit-Verbindungen	NO _x -N / NO ₂ -N	DIN EN ISO 13395
Schwebstoffe	SS	DIN 38409-2
Bromid	Br ⁻	
Bromat	BrO ₃	
Chlorid	Cl ⁻	DIN EN ISO 10304-1

3.3.2 Charakterisierung des Zulaufs zur Versuchsanlage

Zur Charakterisierung des Zulaufs zur KomOzAk-Anlage (= Ablauf der Kläranlage Frauenkirchen) wurden die Parameter **DOC**, **Nitrit**, **Bromid** und **Bromat** bereits vor Beginn des Forschungsprojektes, während des Aufbaus der technischen Anlage und des Testbetriebs sowie bei den Routinebeprobungen im Zeitraum zwischen 08.10.2015 und 22.05.2019 analysiert. Bei allen Proben, falls nicht anders angegeben, handelt es sich um Stichproben. Die Ergebnisse der Beprobungen sind in Abbildung 29 bis Abbildung 30 dargestellt. Der mittlere **DOC**-Gehalt der 102 gemessenen Proben betrug $4,53 \pm 0,73$ mg/L, der Median 4,53 mg/L.

Zur Berechnung des mittleren **SAK₂₅₄** standen 43 Messungen des Kläranlagenablaufs in Frauenkirchen zur Verfügung. Der SAK₂₅₄ schwankte zwischen 9,24 und 21,61 1/m, der Mittelwert betrug $12,42 \pm 2,44$ 1/m, der Median 12,08 1/m.

Die mittlere **Nitrit**-Konzentration, gebildet aus 84 Proben, betrug $0,14 \pm 0,18$ mg/L, der Medianwert wurde mit 0,07 mg/L berechnet, der Maximalwert betrug 0,82 mg/L.

Bromid und **Bromat** wurden in 27 bzw. 18 Proben bestimmt. Der mittlere Bromid-Gehalt betrug $118,04 \pm 55,66$ µg/L. Der Medianwert lag in einem ähnlichen Bereich von 120 µg/L. Die Konzentration von Bromat größer dem LOQ konnte nur in einer Probe (Januar 2018) bestimmt werden, in allen weiteren Proben lag die Konzentration im Ablauf der Kläranlage Frauenkirchen unter der Bestimmungsgrenze von 5 µg/L.

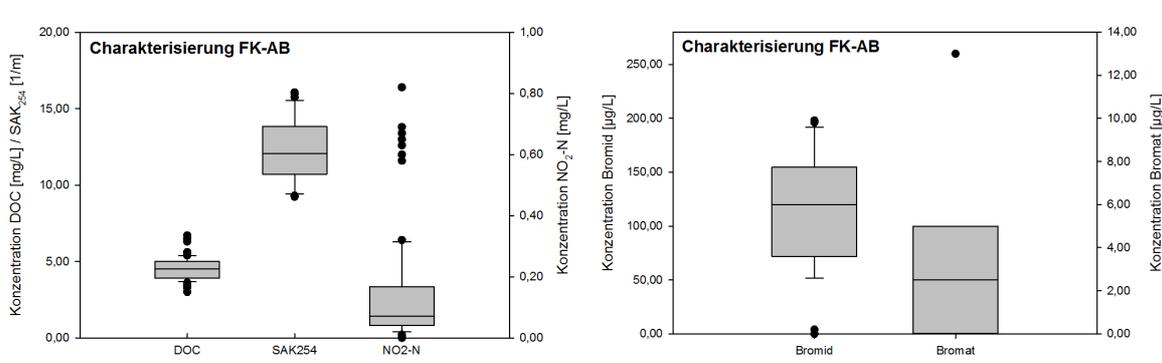


Abbildung 29: Boxplots der DOC (n=102) und Nitritkonzentration (n=84) sowie des SAK₂₅₄ (n=43) (links) und Bromid- und Bromat-Konzentration (rechts) im Ablauf der Kläranlage Frauenkirchen (LOQ Bromat: 5 µg/L)

Um die zeitliche Variabilität des Zulaufs zur KomOzAk-Anlage abbilden zu können, wurden die Ergebnisse der Beprobungen während des Dauerbetriebs über die Zeit dargestellt (siehe Abbildung 30). Der **DOC**-Gehalt schwankte zwischen 3,5 und 5 mg/L. Der **SAK₂₅₄** zeigte einen ähnlichen Verlauf zwischen 9,24 1/m und 15,26 1/m. Die **Nitrit**-Konzentration schwankte zwischen 0,01 und 0,31 mg/L. Erhöhte Werte traten vorwiegend in den Wintermonaten (Dezember 2018, Januar 2019, März 2019) auf.

Der Gehalt an **Schwebstoffen** beeinflusst vor allem die Desinfektionsleistung von Ozonungsanlagen. Schwebstoffe können zu einem sogenannten „Shielding effect“ führen, da Ozon Schwebstoffpartikel nicht penetriert. Somit wirken Schwebstoffe für Bakterien wie ein Schutzschild gegenüber Ozon und beeinträchtigen die Inaktivierung. Der mittlere Gehalt an Schwebstoffen betrug $1,55 \pm 0,65$ mg/L, der Median 1,40 mg/L. Im Vergleich zu anderen kommunalen Kläranlagenabläufen ist dieser Schwebstoffgehalt als gering einzustufen.

Aufgrund des Auftretens von Korrosionsschäden an den Ozoneintragsreaktoren und am Aktivkohlefilter während des Dauerbetriebs wurde ab Januar 2019 zusätzlich der Gehalt an **Chlorid** im Ablauf der Kläranlage Frauenkirchen untersucht. Die mittlere Chloridkonzentration betrug $304,69 \pm 106,03$ mg/L, der Medianwert lag bei 359,60 mg/L. Während der Routinebeprobungen wurde ein maximaler Chlorid-Gehalt von 426 mg/L gemessen. Laut Informationen des Personals der Kläranlage Frauenkirchen, können jedoch vereinzelt deutlich höhere Konzentrationen auftreten.

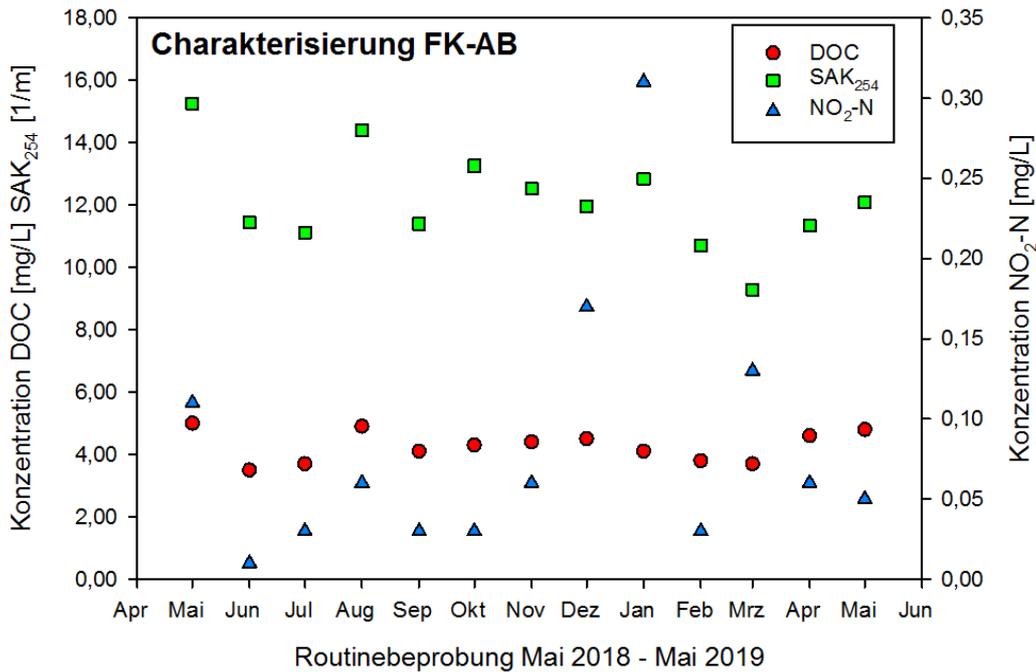


Abbildung 30: Zeitlicher Verlauf einzelner Messwerte der DOC- und Nitritkonzentration im Zulauf der KomOzAk-Anlage

3.3.3 Veränderung der Kohlenstoffparameter über die Verfahrensstufen

In Abbildung 31 und Abbildung 32 sind die Konzentrationen an **CSB**, **BSB₅** und **DOC** aus den Routinebeprobungen dargestellt. Für CSB und DOC kann eine Abnahme der Konzentration über die einzelnen Verfahrensschritte beobachtet werden. Gemittelt über alle Beprobungen sinkt der mittlere CSB bei der Ozonung von $14,85 \pm 2,67$ mg/L auf $13,77 \pm 2,31$ mg/L (7 %) und im granulierten Aktivkohlefilter von $13,38 \pm 2,26$ mg/L auf $10,83 \pm 2,92$ mg/L (19 %). Der mittlere DOC zeigt eine Reduktion von $4,26 \pm 0,49$ mg/L auf $4,05 \pm 0,45$ mg/L in der Ozonung (5 %) und von $4,03 \pm 0,48$ mg/L auf $3,03 \pm 0,73$ mg/L im granulierten Aktivkohlefilter (25 %). Für den BSB₅ hingegen, wurde nach der Ozonung ein Anstieg von 70 % der mittleren Konzentration von $1,10 \pm 0,47$ mg/L auf $1,85 \pm 0,35$ mg/L beobachtet. Im granulierten Aktivkohlefilter wird der biologisch abbaubare Kohlenstoffgehalt jedoch wieder im Mittel von $1,82 \pm 0,32$ mg/L auf $1,09 \pm 0,62$ mg/L gesenkt. Für alle drei Summenparameter

muss angemerkt werden, dass die mittleren Konzentrationen in den Proben nach dem Aktivkohlefilter am weitesten streuen.

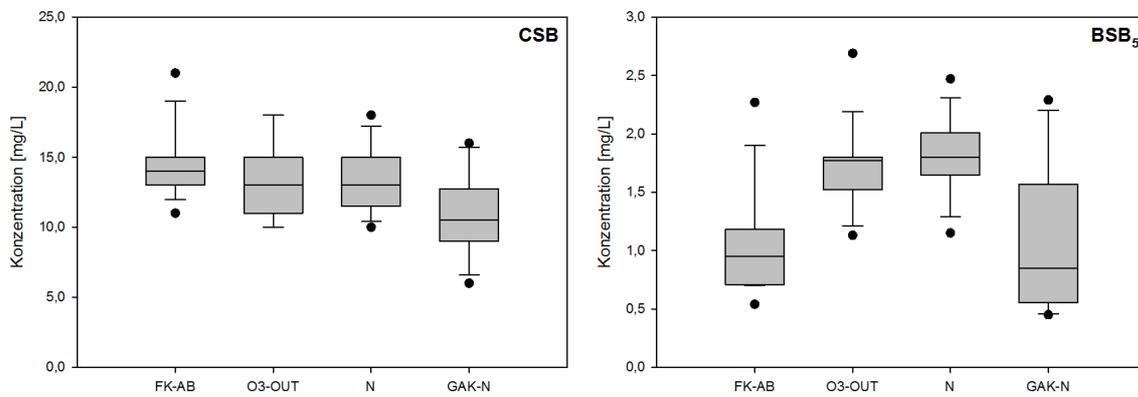


Abbildung 31: Boxplots der CSB- und BSB₅-Konzentrationen in den einzelnen Verfahrensschritten auf Basis der Routinebehebungen (n=13)

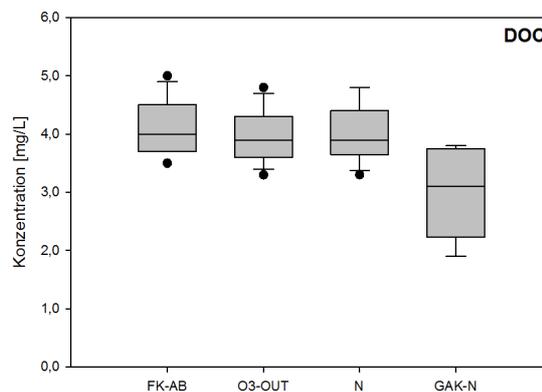


Abbildung 32: Boxplots der DOC-Konzentrationen in den einzelnen Verfahrensschritten auf Basis der Routinebehebungen (n=13)

Zusätzlich sind in Abbildung 33 bis Abbildung 35 die normierten Ablaufkonzentrationen der Ozonung (c_{O3-OUT} / c_{FK-AB}), des Nachklingbehälters (c_N / c_{FK-AB}) und des granulierten Aktivkohlefilters (c_{GAK-N} / c_{FK-AB}), bezogen auf die Konzentration des jeweiligen Parameters im Ablauf der Kläranlage Frauenkirchen über den Zeitraum des Dauerbetriebs (Routinebehebungen) aufgetragen. Ist der Wert kleiner 1, liegt die Konzentration unter jener im Ablauf der Kläranlage, Werte größer als 1 bedeuten, dass die Konzentration höher ist.

Die normierten **CSB**-Ablaufkonzentrationen der Ozonung und des Nachklingbehälters streuen um $1 \pm 0,2$. Nur im Oktober 2018 konnte eine verringerte normierte Ablaufkonzentration von 0,6 beobachtet werden. Im Aktivkohlefilter erfolgte mit steigender Standzeit eine Verringerung der CSB Entfernung. Die Ablaufkonzentrationen des granulierten Aktivkohle-Druckfilters lagen trotzdem meist (außer Oktober 2018) unter den Konzentrationen des

Ablaufs der Kläranlage und des Zulaufs des Aktivkohlefilters. Die Ergebnisse sind in Abbildung 33 dargestellt.

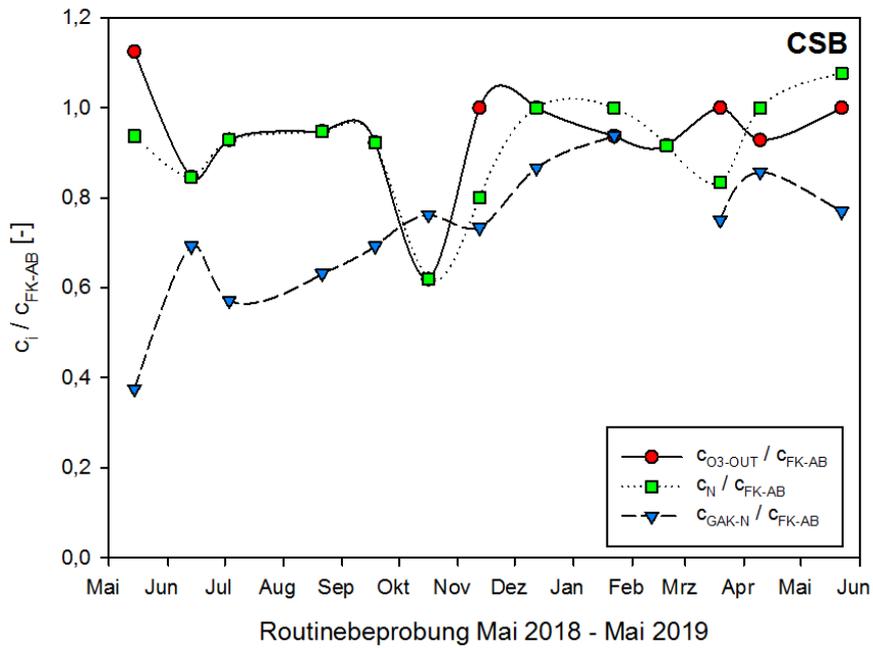


Abbildung 33: Normierter CSB Quotienten (bezogen auf die Zulaufkonzentration der KomOzAk-Anlage) über den Zeitraum der Routinebehebungen

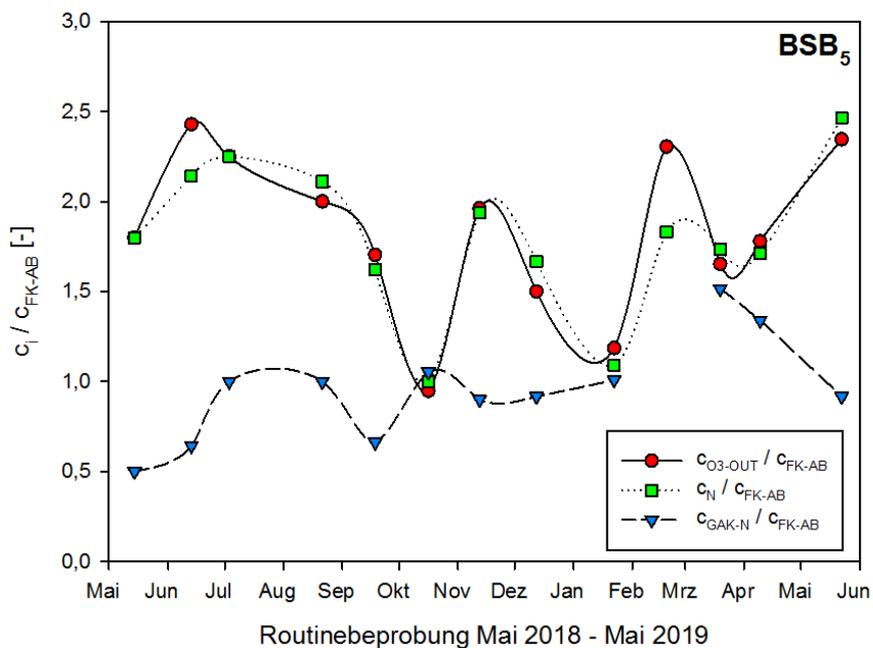


Abbildung 34: Normierter BSB₅ Quotienten (bezogen auf die Zulaufkonzentration der KomOzAk-Anlage) über den Zeitraum der Routinebehebungen

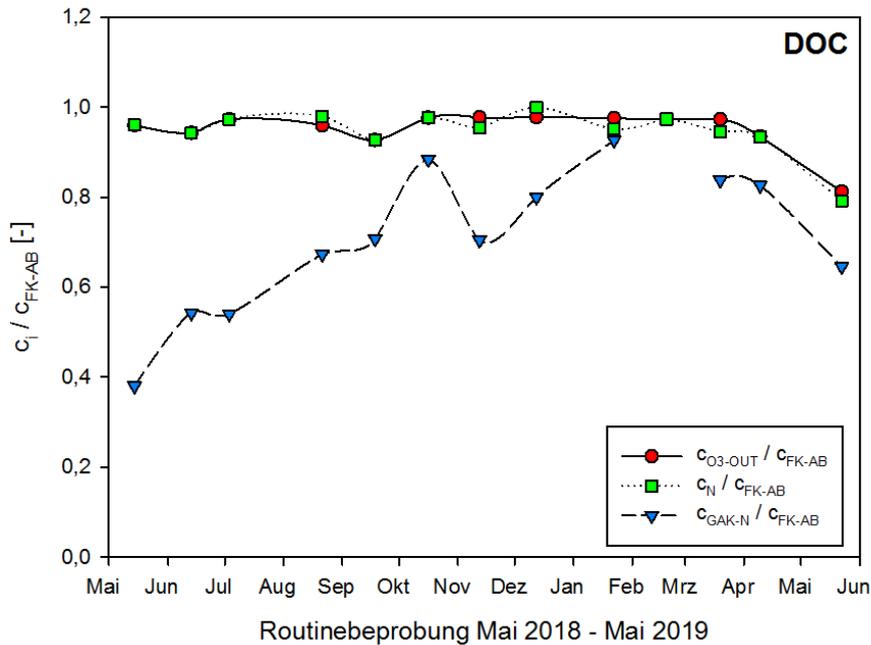


Abbildung 35: Normierter DOC Quotienten (bezogen auf die Zulaufkonzentration der KomOzAk-Anlage) über den Zeitraum der Routinebeprobungen

Die normierten **BSB₅**-Ablaufkonzentrationen der Ozonung und des Nachklingbehälters lagen bei jeder Untersuchung zwischen 1 und 2,5 und daher immer über der Zulaufkonzentration (siehe Abbildung 34). Der Ablauf des granulierten Aktivkohlefilters zeigte zu Beginn des Dauerbetriebs Entfernungsraten von bis zu 75 % des BSB₅ im Zulauf zum Filter. Damit konnte die Ablaufkonzentration auf die Hälfte des im Zulauf zur KomOzAk-Anlage vorhandenen BSB₅ gesenkt werden. Generell lag die normierte Ablaufkonzentration immer unter jener des Nachklingbehälters und pendelte sich mit zunehmenden Bettvolumina im Projektverlauf um einen Wert von 1 ein.

In Abbildung 35 ist der Verlauf der normierten **DOC**-Ablaufkonzentrationen dargestellt. Es konnte keine wesentliche Verringerung der DOC-Konzentration während der Ozonung festgestellt werden. Im granulierten Aktivkohlefilter erfolgte ein Rückgang der DOC Entfernung von 60 % auf 0 % im Zeitraum von Mai 2018 bis Januar 2019. Nach einem längeren Stillstand Ende Oktober 2018 kam es zu einer leichten Regeneration der Adsorptionskapazität. Ab Februar 2019 wurde zur Rückspülung des granulierten Aktivkohlefilters eine Hochdrucklanze eingesetzt, dadurch konnte ein stabiler Betrieb in den folgenden Monaten garantiert werden und eine neuerliche Entfernung des DOC zwischen 20 % und 40 % erreicht werden.

3.3.4 Veränderung der Stickstoffparameter

In Abbildung 36 und Abbildung 37 sind die Konzentrationen an **Ammonium**, **Nitrat** und **Nitrit** aus den Routinebeprobungen als Boxplots dargestellt. Die mittlere Ammoniumkonzentration steigt in der Ozonung von $0,62 \pm 1,25$ mg/L auf $0,66 \pm 1,23$ mg/L und sinkt anschließend im granulierten Aktivkohlefilter auf eine mittlere Konzentration von $0,57 \pm 1,06$ mg/L ab. Für Nitrat ist keine wesentliche Änderung der mittleren Konzentration in der Ozonung zu erkennen, im Aktivkohlefilter hingegen kommt es zu einer Erhöhung der mittleren Nitratkonzentration $0,75 \pm 0,55$ mg/L auf $1,05 \pm 0,49$ mg/L. Nitrit dagegen wird in der Ozonung zu Nitrat oxidiert, dadurch sinkt die mittlere Konzentration von $0,08 \pm 0,08$ mg/L auf $0,02 \pm 0,03$ mg/L. Im Aktivkohlefilter kommt es zu einem erneuten Anstieg der mittleren Konzentration auf $0,07 \pm 0,08$ mg/L.

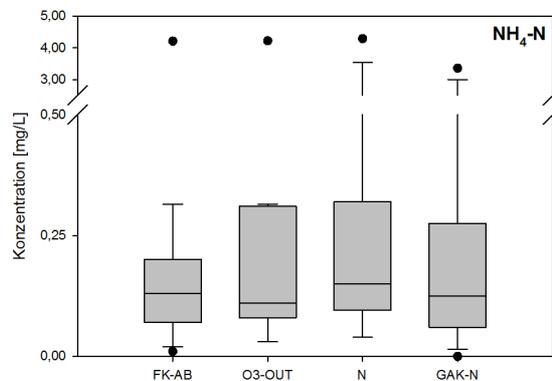


Abbildung 36: Boxplots der Ammonium-Stickstoffkonzentrationen in den einzelnen Verfahrensschritten (n=13)

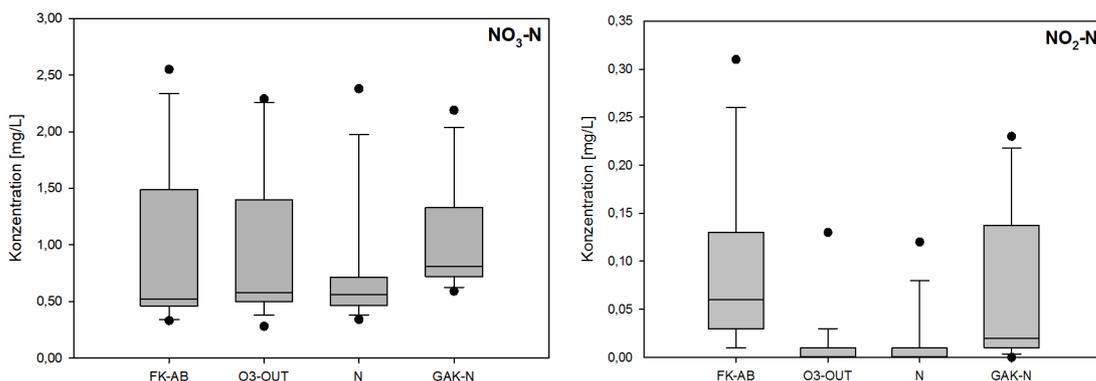


Abbildung 37: Boxplots der Nitrit- und Nitrat-Stickstoffkonzentrationen in den einzelnen Verfahrensschritten (n=13)

Zusätzlich wurden auch hier die Konzentrationen auf die Zulaufkonzentration der weitergehenden Abwasserreinigungsanlage bezogen und somit normiert. Die Ergebnisse über den Zeitraum des Dauerbetriebs sind in Abbildung 38 bis Abbildung 40 dargestellt.

Die normierten Ablaufkonzentrationen an **Ammonium** nach Ozonung, Nachklingbehälter und granuliertem Aktivkohlefilter schwankten stark, zeigten allerdings dasselbe Muster. Da die gemessenen Konzentrationen im Zulauf zur KomOzAk-Anlage unter 4,2 mg/L lagen und die Konzentrationsänderungen sehr gering sind, ist es möglich, dass geringe Messungenauigkeiten die Auswertung beeinflussen.

Die Konzentration an **Nitrat** verändert sich während der Ozonung und der darauffolgenden Nachbehandlung kaum. Die normierte Ablaufkonzentration lag bis auf die Routinebeprobungen im Oktober und November 2018 immer bei circa 1. Im granulierten Aktivkohlefilter dagegen steigt bei allen Beprobungen die Konzentration an Nitrat an.

Die Konzentration an **Nitrit** sank während der Ozonung (alle Quotienten sind < 1), allerdings kam es im nachgeschalteten Aktivkohlefilter zu einem starken prozentuellen Anstieg der Konzentration. Besonders hohe Quotienten wurden in den Monaten Juni 2018, Juli 2018 und Dezember 2018 gemessen. In diesen Fällen lag die Nitrit Konzentration im Ablauf des Aktivkohlefilters höher als im Zulauf zur KomOzAk-Anlage.

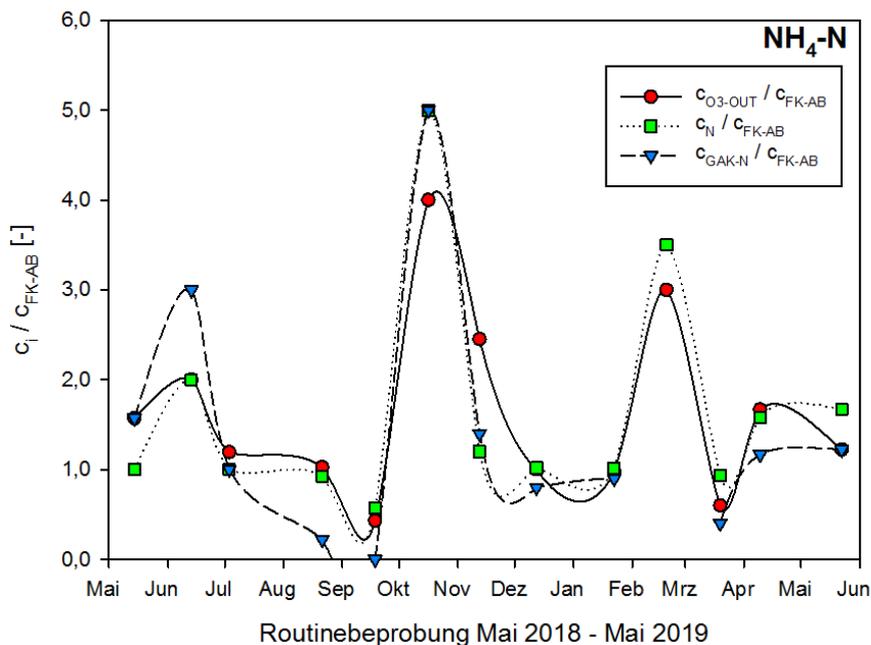


Abbildung 38: Normierter Ammonium-Stickstoff Quotient (bezogen auf die Zulaufkonzentration der KomOzAk-Anlage) über den Zeitraum der Routinebeprobungen

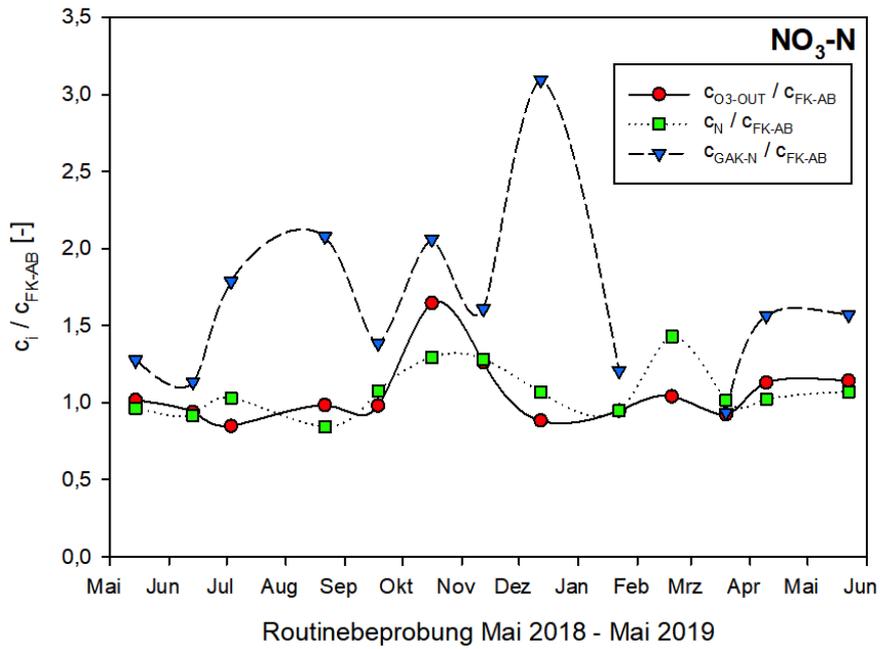


Abbildung 39: Normierter Nitrat-Stickstoff Quotient (bezogen auf die Zulaufkonzentration der KomOzAk-Anlage) über den Zeitraum der Routinebeprobungen

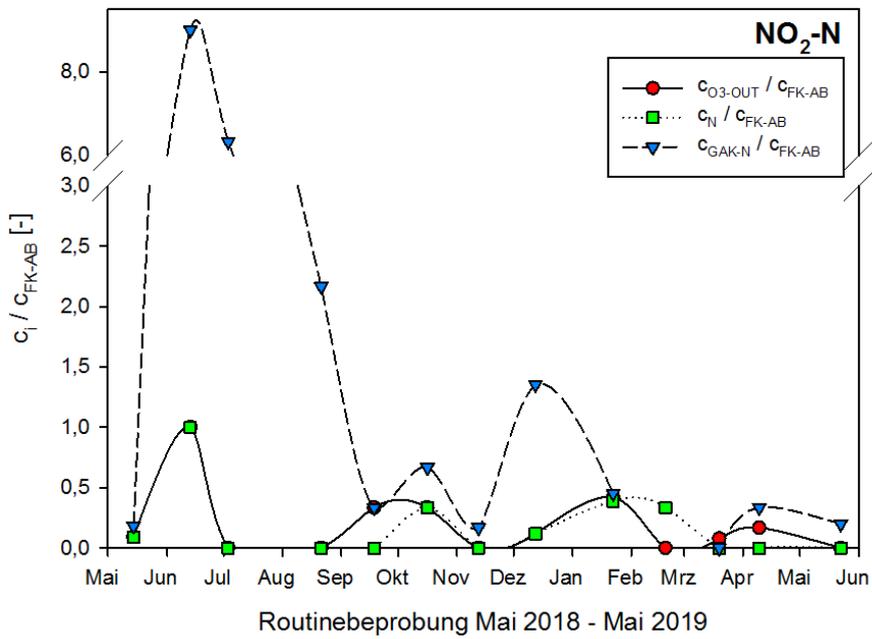


Abbildung 40: Normierter NO₂-N Quotienten (bezogen auf die Zulaufkonzentration der KomOzAk-Anlage) über den Zeitraum der Routinebeprobungen

3.3.5 Einfluss der KomOzAk-Anlage auf die Bildung von Bromat und den Gehalt an Schwebstoffen

Die mittlere Konzentration an **Bromid** ist vor und nach Ozonung mit $109 \pm 55,67 \mu\text{g/L}$ bzw. $113,90 \pm 74,30 \mu\text{g/L}$ in einem identen Bereich, sinkt jedoch im granulierten Aktivkohlefilter auf $103,89 \pm 62,43 \mu\text{g/L}$. Die Ergebnisse der Routinebeprobungen sind in Abbildung 41 dargestellt. Die Konzentration von **Bromat** war sowohl im Ablauf der konventionellen Kläranlage, als auch im Ablauf der Ozonung immer unter der Bestimmungsgrenze von $5 \mu\text{g/L}$.

Nach der Ozonung ist im Mittel ein geringfügiger Anstieg an **Schwebstoffen** auf $1,55 \text{ mg/L}$ zu verzeichnen, der jedoch im Schwankungsbereich des Zulaufs zur Ozonung liegt und auf Biofilmbildung in den Entnahmeleitungen für die Probe zurückgeführt wird. Im anschließenden granulierten Aktivkohlefilter kommt es zu einem signifikanten Rückhalt von Schwebstoffen und damit ein Absinken auf einen mittleren Gehalt von $0,77 \text{ mg/L}$.

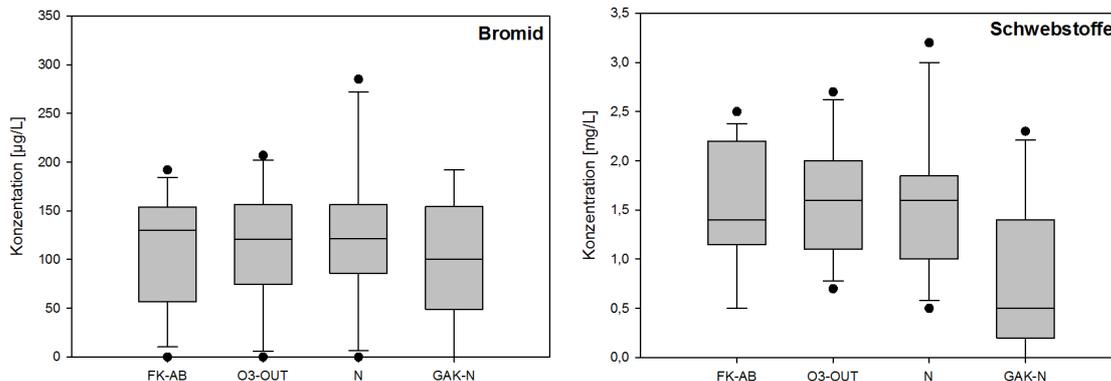


Abbildung 41: Bromid Konzentrationen (links) und Gehalt an Schwebstoffen (rechts), erhoben in den Routinebeprobungen zwischen Mai 2018 und Mai 2019 (n=11)

3.4 Organische Spurenstoffe

3.4.1 Beschreibung der ausgewählten Parameter

Die Auswahl der Indikatorsubstanzen erfolgte zum einen nach Vorkommen im Ablauf der Kläranlage Frauenkirchen und zum anderen auf Basis des RiskWa-Leitfadens „Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf“ (Jekel and Dott 2013). Folgende Indikatorsubstanzen wurden in den Proben analysiert (siehe auch Tabelle 9): **Metoprolol** ist ein Betablocker, der vorwiegend zur Behandlung von Bluthochdruck und Herzkrankheiten eingesetzt wird, **Benzotriazol** ist ein Komplexbildner und ist meist im Bereich von mehreren $\mu\text{g/L}$ im gereinigten kommunalen Abwasser vorzufinden.

Benzotriazol reagiert nur moderat mit Ozon, kann jedoch adsorptiv an Aktivkohle gut eliminiert werden. **Sulfamethoxazol** ist ein Antibiotikum aus der Gruppe der Sulfonamide und wird zur Bekämpfung von Harnwegsinfektionen und Lungenentzündungen eingesetzt. **Carbamazepin** wird zur Behandlung von Epilepsie eingesetzt. Zudem ist bekannt, dass Carbamazepin im Belebtschlammverfahren kaum eliminiert wird. **Trimethoprim** ist ein Antibiotikum und kann gegen ein breites Spektrum an grampositiven und gramnegativen Keimen eingesetzt werden. Es wurde erst gegen Ende der Untersuchungen in das Analyseprogramm aufgenommen und wurde aufgrund der geringen Datenlage nicht in die Auswertungen mit einbezogen. **Acesulfam K** ist ein synthetischer Süßstoff, der in vielen Nahrungsmitteln zugesetzt ist, und gilt aufgrund der hohen Konzentrationen im Kläranlagenablauf als anthropogener Tracer. **Bezafibrat** gehört zur Klasse der Lipidsenker und wird zur Behandlung von erhöhtem Cholesterinspiegel verwendet. **Diclofenac** und **Ibuprofen** sind Analgetika. Während Ibuprofen gut im Belebungsverfahren abgebaut wird, verhält sich Diclofenac in der konventionellen Abwasserreinigung großteils persistent.

Tabelle 9: Übersicht über die analysierten organischen Spurenstoffe

Parameter	Indikatorsubstanz Ozonung*	Indikatorsubstanz Aktivkohle*	Verwendete Abkürzung	CAS-Nummer
Metoprolol	moderate Reaktivität	sehr gut adsorbierbar	MET	37350-58-6
Benzotriazol	moderate Reaktivität	sehr gut adsorbierbar	BZT	95-14-7
Sulfamethoxazol	hohe Reaktivität	mittel bis schlecht adsorbierbar	SMX	723-46-6
Carbamazepin	hohe Reaktivität	sehr gut adsorbierbar	CBZ	298-46-4
Trimethoprim	hohe Reaktivität	sehr gut adsorbierbar	TMP	738-70-5
Acesulfam K	moderate Reaktivität	mittel bis schlecht adsorbierbar	ACE	55589-62-3
Bezafibrat	moderate Reaktivität	sehr gut adsorbierbar	BZF	41859-67-0
Diclofenac	hohe Reaktivität	sehr gut adsorbierbar	DCF	15307-86-5
Ibuprofen	niedrige Reaktivität	mittel bis schlecht adsorbierbar	IBP	15687-27-1

* Nach Jekel und Dott (2013): Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf – Ergebnisse des RiSKWa-Querschnittsthemas „Indikatorsubstanzen“

Die Probenahme erfolgte in gespülte Glasflaschen. Die organischen Spurenstoffe wurden im Labor des Instituts für Wassergüte und Ressourcenmanagement an der TU Wien mittels LC-MS analysiert. Die genaue Bestimmungsmethode kann dem Bericht „KomOzAk- Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer mit Ozon sowie Aktivkohle für die Entfernung organischer Spurenstoffe“ (Kreuzinger et al. 2015) entnommen werden.

3.4.2 Charakterisierung des Zulaufs zur Ozonung und zum granulierten Aktivkohlefilter

Die Boxplots in Abbildung 42 zeigen die mittleren Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Ablauf der Kläranlage Frauenkirchen, welcher dem Zulauf zur KomOzAk-Anlage entspricht. Diese Darstellung beinhaltet die Ergebnisse von insgesamt 42 Beprobungen als Stichproben, die während der Aufbauphase, der Testphase sowie des Dauerbetriebs entnommen wurden. Die höchsten Konzentrationen wurden für **Benzotriazol** gemessen. Im Mittel enthielt der Kläranlagenablauf 2.408 ± 1.215 ng/L, der Medianwert betrug 2.086,11 ng/L. **Diclofenac** wurde im Mittel mit 1.223 ± 928 ng/L und im Median mit 1.091 ng/L quantifiziert. Die Konzentrationen der Stoffe **Metoprolol**, **Carbamazepin** und **Acesulfam K** waren im Mittel kleiner als 500 ng/L. **Sulfamethoxazol**, **Ibuprofen** und **Bezafibrat** konnten im Mittel im Konzentrationsbereich kleiner als 100 ng/L gemessen werden.

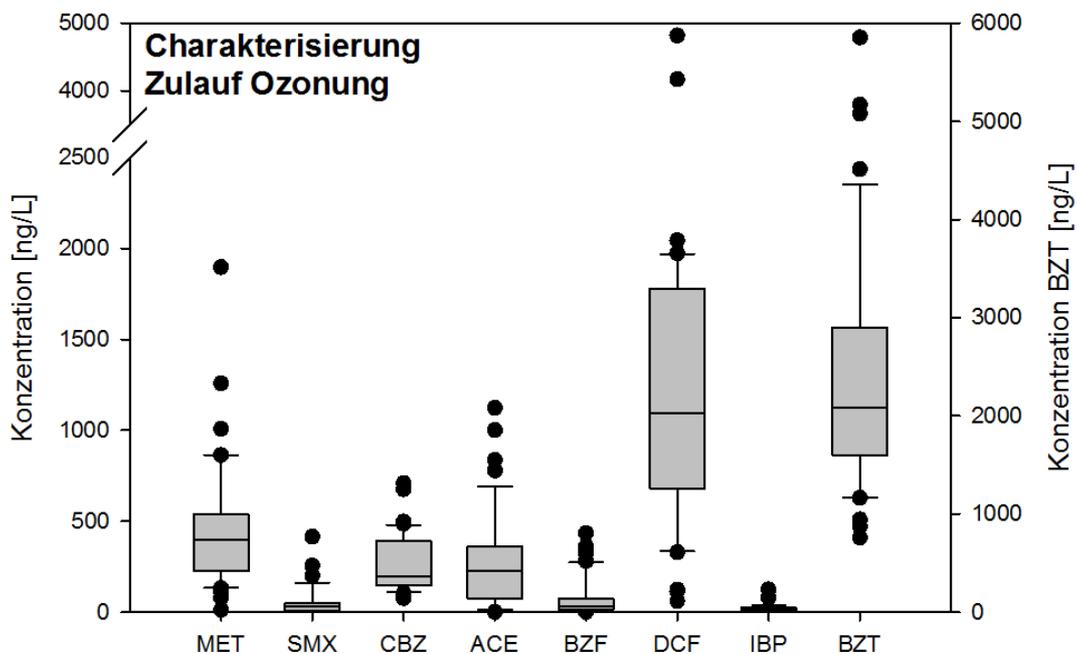


Abbildung 42: Charakterisierung der organischen Spurenstoffe im Zulauf zur Ozonungsanlage (Ablauf KA Frauenkirchen; n=42)

Da die Konzentration an organischen Spurenstoffen in Kläranlagen durch vielfache Faktoren (z.B. Verdünnung im Regenwetterfall, Grippewelle etc.) beeinflusst wird, ist in Abbildung 43 die zeitliche Variabilität der Konzentrationen der Indikatorsubstanzen im Ablauf der Kläranlage Frauenkirchen dargestellt. Die Abbildung verdeutlicht, dass eine Beprobung über einen längeren Zeitraum notwendig ist um eine repräsentative Aussage über die Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Ablauf der konventionellen Kläranlage tätigen zu können. Zusätzlich können bei einzelnen Parametern, die einer Entfernung in der biologischen Stufe unterliegen, auch die Bedingungen auf der Kläranlage Frauenkirchen eine Rolle spielen.

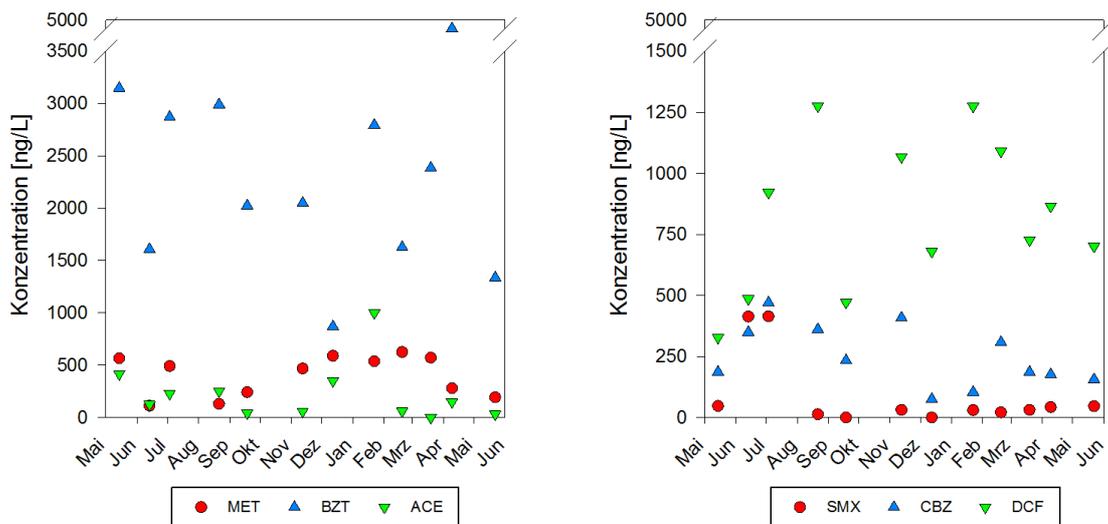


Abbildung 43: Zeitliche Variabilität der Indikatorsubstanzen (Metoprolol, Benzotriazol, Acesulfam K, Sulfamethoxazol, Carbamazepin und Diclofenac) im Ablauf der Kläranlage Frauenkirchen

3.4.3 Veränderung der Konzentration von organischen Spurenstoffen über die Verfahrensstufen

In Abbildung 44 bis Abbildung 48 ist die Veränderung der Konzentrationen der ausgewählten Indikatorsubstanzen über die einzelnen Verfahrensschritte dargestellt. Die Boxplots basieren auf den 12 Routinebeprobungen im Zeitraum zwischen Mai 2018 und Mai 2019. Die spezifische nitritkompensierte Ozondosis lag zwischen 0,02 g O₃ / g DOC (Januar 2019: Nitritgehalt von 0,31 mg/L NO₂-N im Ablauf der Kläranlage Frauenkirchen) und 0,89 g O₃ / g DOC. Zusätzlich wurde die Elimination der organischen Spurenstoffe über die einzelnen Verfahrensstufen bilanziert.

Sulfamethoxazol und **Carbamazepin** konnten in der Ozonung beinahe vollständig eliminiert werden. Die mittlere Entfernung von Sulfamethoxazol in der Ozonung betrug 94,82 %, die mittlere Gesamtentfernung 95,38 %. Für Carbamazepin konnte eine mittlere Entfernung von 96,34 % und eine mittlere Gesamtentfernung von 98,00 % festgestellt werden. Im

September und Dezember 2018 lagen die Zulaufwerte von Sulfamethoxazol im Zulauf zur KomOzAk-Anlage unter der Nachweisgrenze. Im Januar 2019 betrug die spezifische nitrit-kompensierte Ozondosis nur 0,02 mg O₃ / mg DOC und erklärt daher die niedrigere Entfernung von Sulfamethoxazol und Carbamazepin.

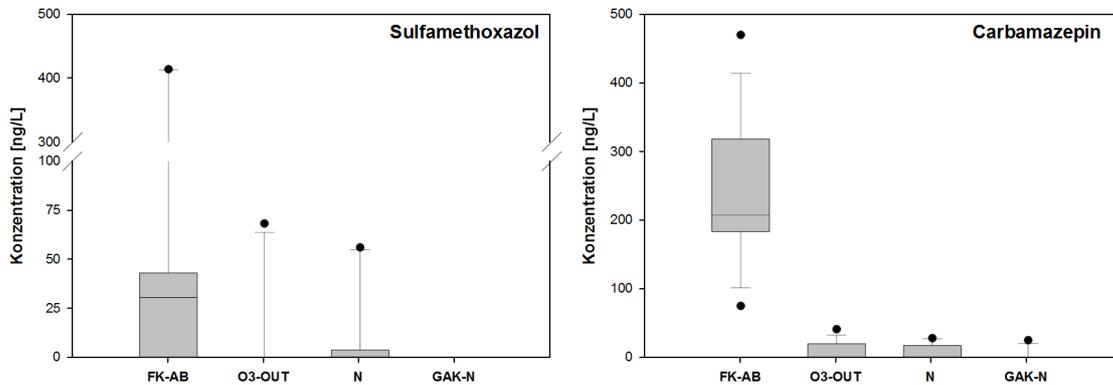


Abbildung 44: Veränderung der Konzentrationen von Sulfamethoxazol und Carbamazepin über die einzelnen Verfahrensstufen (n=12)

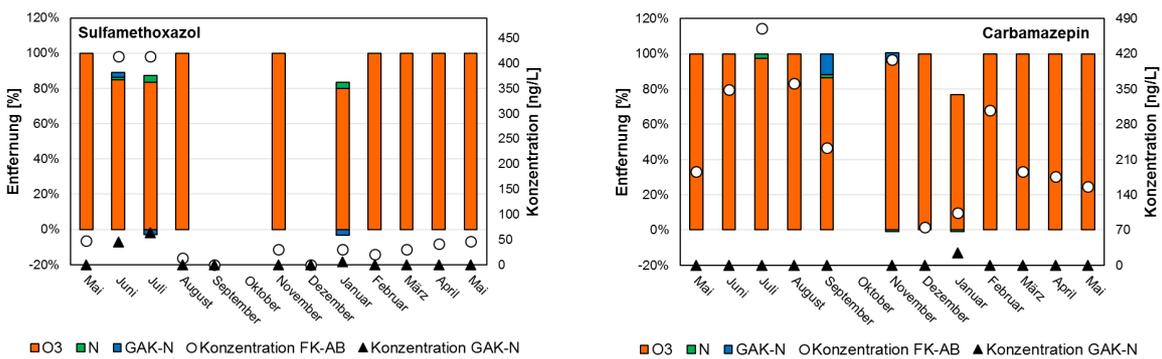


Abbildung 45: Prozentuelle Entfernung der organischen Spurenstoffe Sulfamethoxazol und Carbamazepin in den einzelnen Verfahrensstufen

Acesulfam K gilt sowohl als Indikatorsubstanz mit moderater Reaktivität mit Ozon, als auch als schlecht adsorbierbar. Die mittlere Entfernung von Acesulfam K in der Ozonung betrug 22,26 %. Da es im granulierten Aktivkohledruckfilter in den Monaten Juni, Juli September und November 2018 sowie Januar 2019 zu Desorptionen von Acesulfam K kam (siehe Kapitel 4.7) betrug die gesamte durchschnittliche Entfernung in den Routinebeprobungen lediglich 4,12 %.

Diclofenac hingegen ist eine Indikatorsubstanz, die eine hohe Reaktivität mit Ozon zeigt und konnte daher in der Ozonung im Mittel zu 94,59 % eliminiert werden. Die mittlere Gesamtentfernung des Multibarrierensystems lag nur geringfügig höher bei 94,65 %. Im August 2018 lag die Entfernung in der Ozonung bei nur 58 %. In dieser Beprobung wurde

allerdings auch eine erhöhte Zulaufkonzentration von 1.276 ng/L festgestellt. Im August kam es in der Aktivkohlestufe zu einer Desorption von Diclofenac (siehe Kapitel 4.7), im Januar, April und Mai 2019 dagegen konnten zusätzliche 3-4 % entfernt werden.

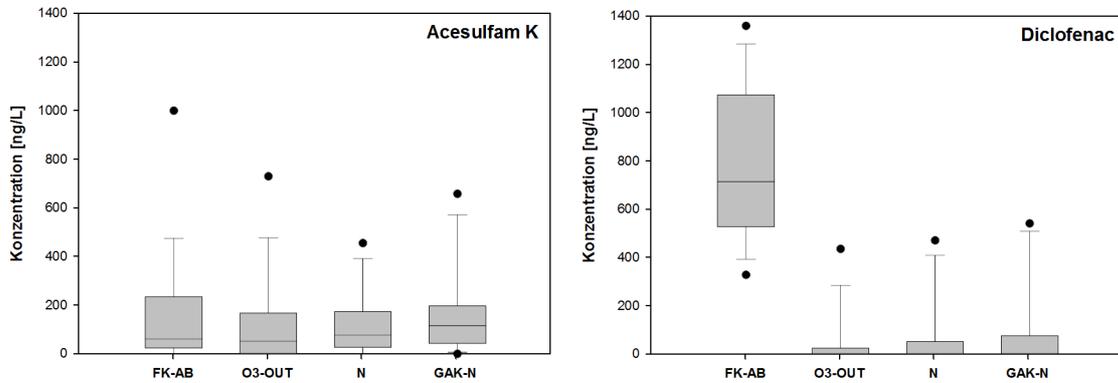


Abbildung 46: Veränderung der Konzentrationen von Acesulfam K und Diclofenac über die einzelnen Verfahrensstufen (n=12)

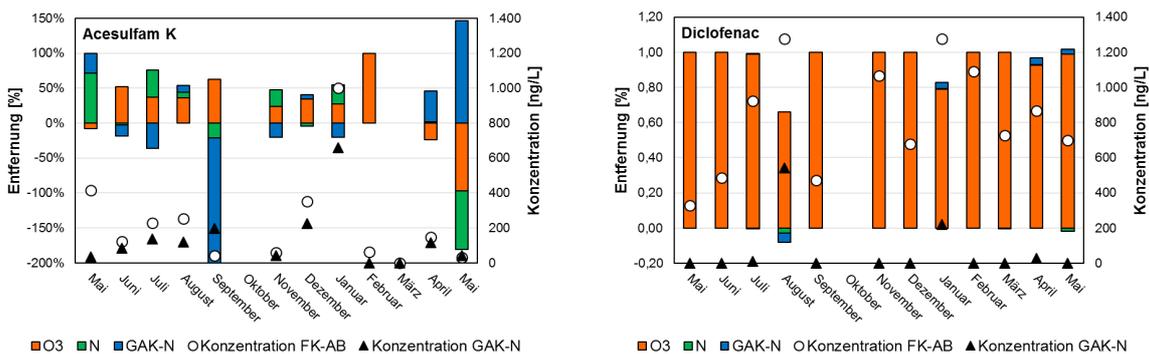


Abbildung 47: Prozentuelle Entfernung der organischen Spurenstoffe Acesulfam K und Diclofenac in den einzelnen Verfahrensstufen

Die mittleren Entfernungen und Bilanzen der Stoffe **Benzotriazol** und **Metoprolol** sind in Abbildung 48 und Abbildung 49 dargestellt. Benzotriazol gilt als moderat reaktiv mit Ozon, aber sehr gut adsorbierbar. Die Boxplots zeigen eine stetige Reduktion des organischen Spurenstoffs über die einzelnen Verfahrensstufen. Die mittlere Konzentration wird dabei von 2.301 ± 804 ng/L auf 1.333 ± 795 ng/L in der Ozonung und den Nachklingbehältern und weiter auf 616 ± 861 ng/L im granulierten Aktivkohledruckfilter gesenkt werden. Im Mittel wurden 41,94 % in der Ozonung und 34,71 % im granulierten Aktivkohledruckfilter entfernt. Die mittlere Gesamtentfernung betrug 76,20 %. Metoprolol wird moderat bis gut in der Ozonung entfernt. Die mittlere Entfernung beträgt 67 %. Im Nachklingbehälter konnte bei zwei Messungen eine erneute deutliche Verringerung der Entfernung festgestellt werden, die allerdings durch den nachgeschalteten Aktivkohle-Druckfilter erneut reduziert werden konnte. Die mittlere Gesamtentfernung betrug 79 %.

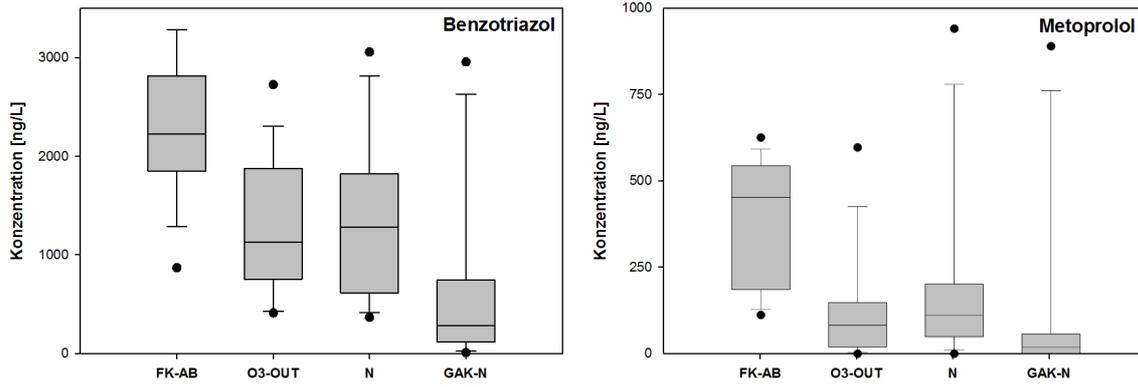


Abbildung 48: Veränderung der Konzentrationen von Benzotriazol und Metoprolol über die einzelnen Verfahrensstufen (n=12)

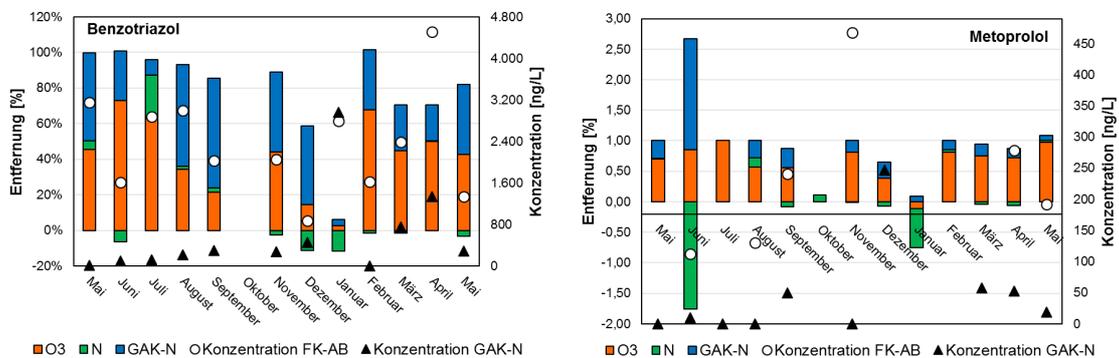


Abbildung 49: Prozentuelle Entfernung der organischen Spurenstoffe Benzotriazol und Metoprolol in den einzelnen Verfahrensstufen

3.4.4 Ergebnisse aus dem Arzneimittelscreening

Für das Routinemonitoring im April 2019 (0,47 g O₃/g DOC und 28.854 BV) erfolgte zusätzlich ein Arzneimittelscreening mit 63 Substanzen durch das Umweltbundesamt Wien. Neben **Arzneimitteln** umfasste die Analyse auch Substanzen wie z.B. Benzotriazol oder Acesulfam. Die Liste der analysierten Substanzen und Analyseergebnisse befindet sich in Tabelle 22 im Anhang. Abbildung 50 zeigt die Anzahl der Substanzen, die in den einzelnen Verfahrensschritten über der Bestimmungsgrenze lagen, die beim Arzneimittelscreening für alle Substanzen 10 ng/L betrug. Neben den für die weitergehende Abwasserreinigung relevanten Probestellen wurde bei dem Screening zur Orientierung auch eine Stichprobe vom Kläranlagenzulauf untersucht, obwohl aufgrund des Tagesgangs der Zulaufkonzentration davon ausgegangen wird, dass das Ergebnis nicht zur Berechnung einer Entfernungsleistung der konventionellen Kläranlage herangezogen werden kann. Von den 63 analysierten Spurenstoffen lagen im Zulauf der Kläranlage 57, im Ablauf 50 und nach den Verfahrensstufen der weitergehenden Reinigung 25 bzw. 26 Substanzen über der Nachweisgrenze. Der deutliche Unterschied zwischen der konventionellen und der weitergehenden

Abwasserreinigung unterstreicht das Entfernungspotential des Multibarrierensystems der Ozonung und der nachgeschalteten Aktivkohleadsorption.

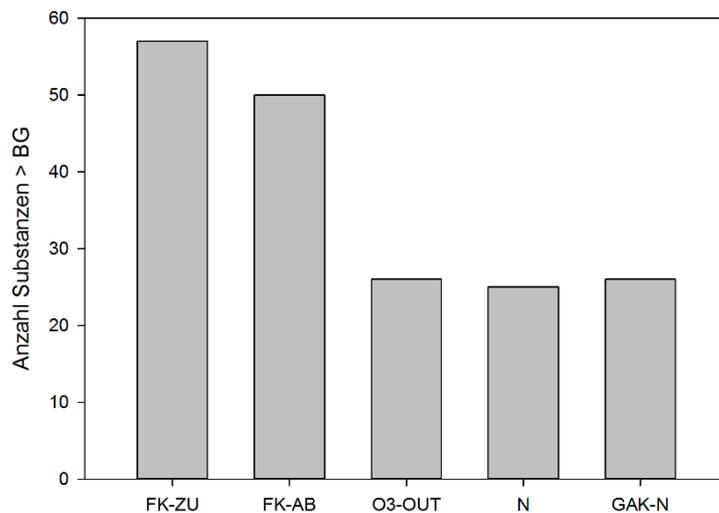


Abbildung 50: Anzahl der detektierten Substanzen in den untersuchten Proben inklusive Zulauf-Stichprobe (FK-ZU)

In Abbildung 51 sind Spurenstoffe und deren Konzentrationen abgebildet, die nur im Zulauf des Multibarrierensystems (= Ablauf der konventionellen Anlage) aber nicht mehr im Ablauf der Versuchsanlage nachgewiesen werden konnten (n=24).

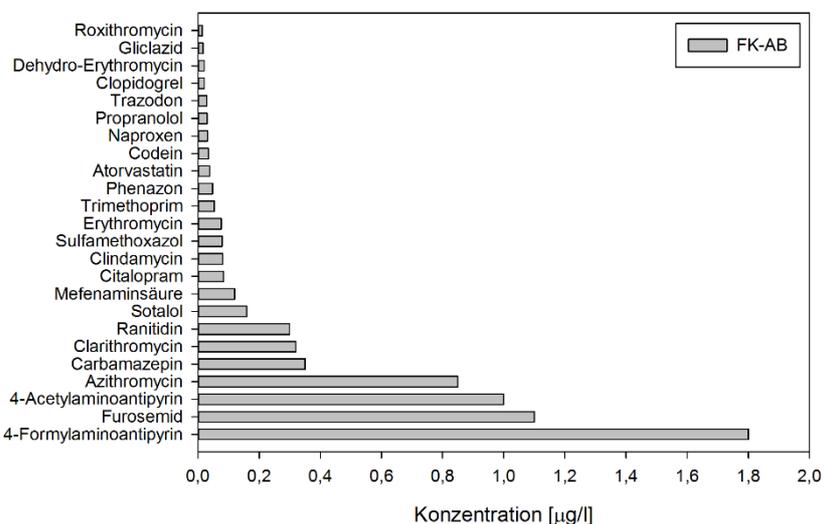


Abbildung 51: Konzentration jener Spurenstoffe, die im Ablauf der konventionellen ARA detektiert und im Ablauf der Versuchsanlage nicht mehr nachgewiesen wurden (Konzentrationen im Ablauf Multibarrierensystem < BG)

In Abbildung 52 und Abbildung 53 sind Spurenstoffe abgebildet, die auch im Ablauf der weitergehenden Abwasserreinigungsanlage (Ozonung oder Multibarrierensystem) noch nachgewiesen werden konnten. Von den Substanzen, die im Ablauf der konventionellen ARA in

Konzentrationen über 1.000 ng/L vorkommen, unterliegen Benzotriazol, Gabapentin, Iopamidol und Tolytriazole in der Ozonung einer prozentuellen Entfernung von < 80 %, während Hydrochlorothiazid > 80 % entfernt werden. In Summe werden vier der 26 nachgewiesenen Substanzen in der Ozonung > 80 % und 22 Spurenstoffe < 80 % entfernt. Im Multibarrierensystem (Ablauf GAK-N) wurden sechs Substanzen > 80 % entfernt, bei Acesulfam hingegen zeigte sich eine Desorption und folglich eine negative Entfernung (Abbildung 52). Die Entfernung der abgebildeten Spurenstoffe ist vergleichbar mit den Entfernungen, wie sie auf der ARA Neugut bestimmt wurden (Bourgin et al. 2018).

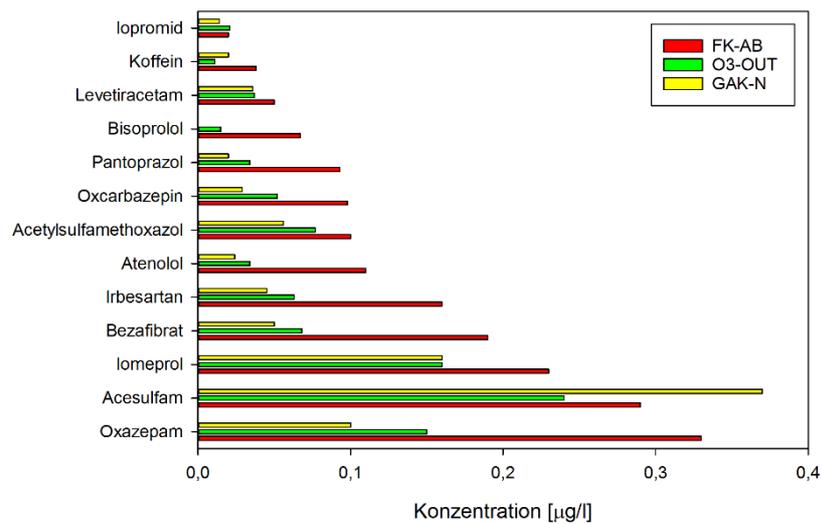


Abbildung 52: Konzentration von Spurenstoffen, die im Ablauf der konventionellen ARA und im Ablauf der weitergehenden Abwasserreinigung detektiert wurden, geordnet nach Konzentration im Kläranlagenablauf (FK-AB < 0,35 µg/L)

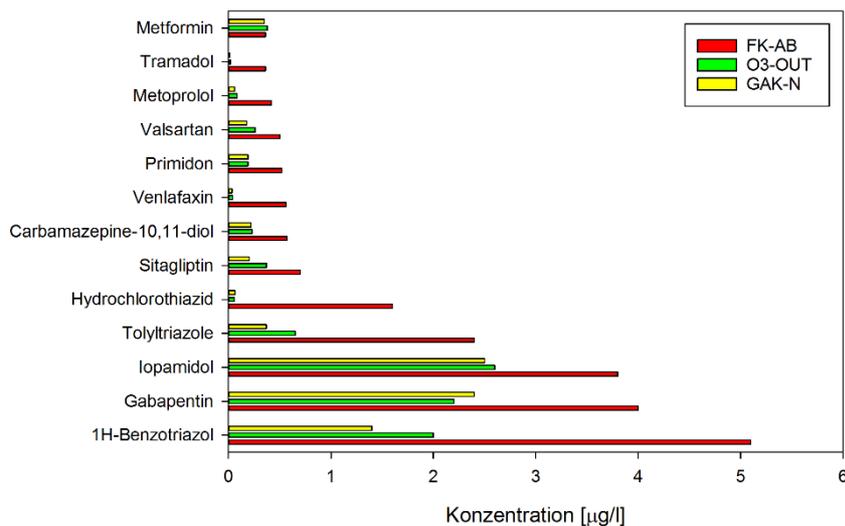


Abbildung 53: Konzentration von Spurenstoffen, die im Ablauf der konventionellen ARA und im Ablauf der weitergehenden Abwasserreinigung detektiert wurden, geordnet nach Konzentration im Kläranlagenablauf (FK-AB > 0,35 µg/L)

3.4.5 Vorkommen von organischen Spurenstoffen im Grundwasser

Während des gesamten Projekts wurden 16 Beprobungen des Grundwassers (Zeitraum 05.12.2016 – 22.05.2019) um die Kläranlage Frauenkirchen an den Stellen FSR2 und FSR3 sowie im „Gemeindebrunnen“ durchgeführt. Dabei fanden sechs Beprobungen vor Aufnahme des Dauerbetriebs der Versuchsanlage und 10 Beprobungen während des Routinebetriebs statt, um Auswirkungen der Nachbehandlung des Abwassers auf die Grundwasserqualität abschätzen zu können. In Abbildung 54 ist die geographische Lage der beprobten Grundwasserstellen FSR2 und FSR3 im Nahbereich der Kläranlage dargestellt. Ergebnisse die im Projekt „Auswirkungen der Versickerung von biologisch gereinigtem Abwasser auf das Grundwasser“ (2002) erhoben wurden, zeigen dass das versickerte Grundwasser sich radial um die Kläranlage ausbreitet. Dies belegt, dass sich beide Stellen eignen um die Auswirkungen der Weitergehenden Abwasserreinigung auf den Grundwasserkörper zu beurteilen.

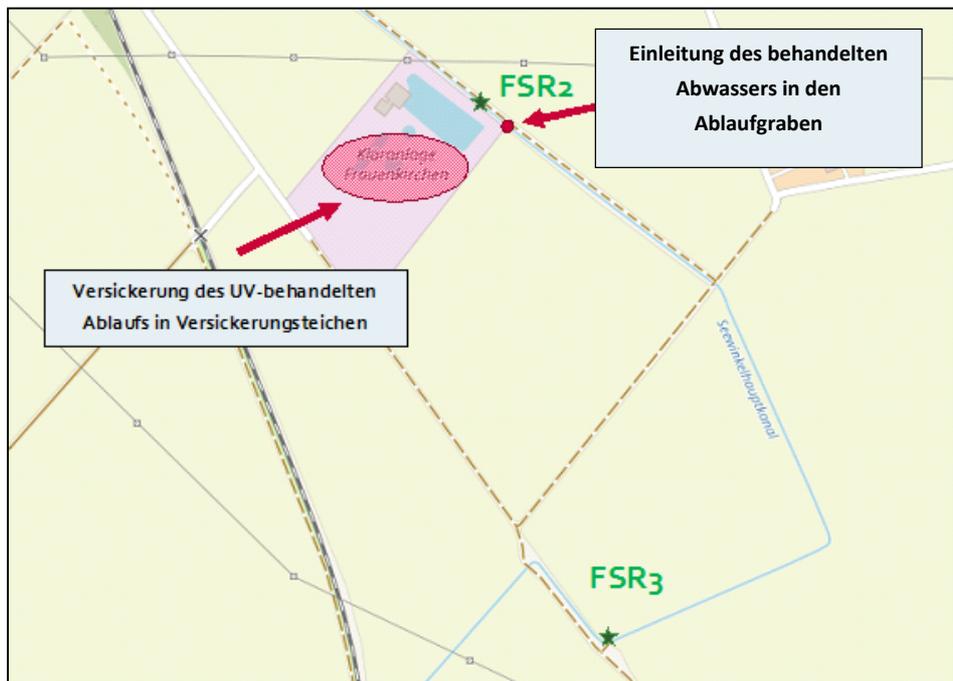


Abbildung 54: Geographische Lage der beprobten Grundwasserstellen FSR2 und FSR3

- Die in Tabelle 10 mit „VOR“ bezeichneten Proben wurden vor Inbetriebnahme der KomOzAk-Anlage am 05.12.2016, 16.01.2018, 08.03.2018 und 11.04.2018 entnommen (n= 4).
- Die in Tabelle 10 mit „NACH“ bezeichneten Proben wurden nach einem halben Jahr Dauerbetrieb der KomOzAk-Anlage, während der Routinebeprobungen, im Zeitraum von Dezember 2018 bis Mai 2019 (siehe auch Tabelle 5) entnommen (n=6).

In Tabelle 10 ist der Anteil der Positivbefunde in den drei Messstellen geordnet nach organischem Spurenstoff eingetragen, wobei die Ergebnisse im Gemeindebrunnen als Referenz dienen, da hier keine Einwirkungen durch den Betrieb der Versuchsanlage angenommen werden. Am häufigsten konnten Carbamazepin, Acesulfam K, Benzotriazol und Metoprolol nachgewiesen werden.

Tabelle 10: Anteil der nachgewiesenen (> BG) organischen Spurenstoffkonzentrationen an verschiedenen Stellen des Grundwassers in Frauenkirchen (VOR = Oktober 2017 bis April 2018 / n=4; NACH = Dezember 2018 bis Mai 2019 / n= 6)

Organischer Spurenstoff	Gemeindebrunnen		FSR2		FSR3	
	VOR	NACH	VOR	NACH	VOR	NACH
Metoprolol	25 %	17 %	100 %	100 %	100 %	100 %
Benzotriazol	25 %	17 %	100 %	100 %	100 %	100 %
Sulfamethoxazol	0 %	17 %	25 %	17 %	50 %	33 %
Carbamazepin	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
Trimethoprim	25 %	17 %	25 %	17 %	25 %	0 %
Acesulfam K	75 %	50 %	100 %	100 %	100 %	33 %
Bezafibrat	0 %	0 %	100 %	17 %	75 %	0 %
Diclofenac	0 %	0 %	100 %	17 %	100 %	50 %
Ibuprofen	25 %	17 %	100 %	33 %	75 %	0 %

Für alle organischen Spurenstoffe, die direkten Emissionen aus Kläranlagenabläufen zuzuordnen sind, konnte eine Reduktion der organischen Spurenstoffkonzentration in den Grundwasserbereichen FSR2 und FSR3 festgestellt werden. Benzotriazol folgte als einzige Substanz nicht diesem Muster. Jedoch konnte selbst im Gemeindebrunnen (siehe Abbildung 57) eine mittlere Konzentration von circa 140 µg/L gemessen werden.

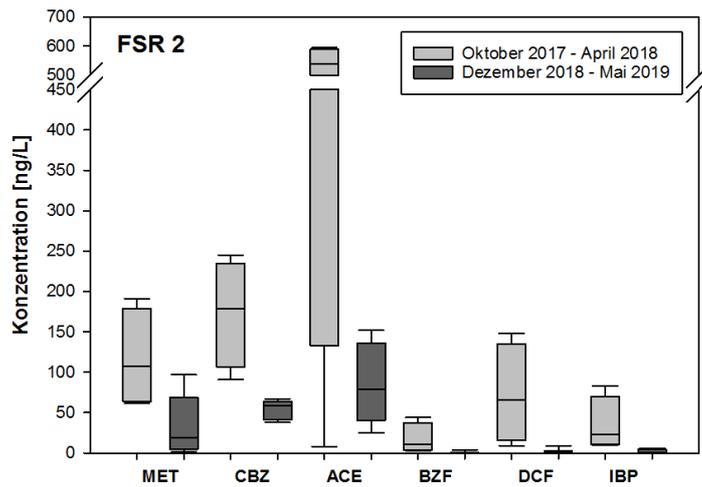


Abbildung 55: Vorkommen der organischen Spurenstoffe an der Grundwasserstelle FSR2 vor und nach der Inbetriebnahme der KomOzAk-Anlage

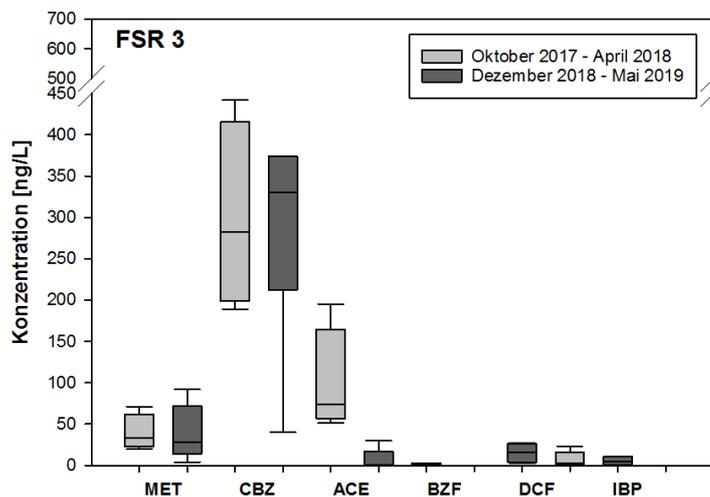


Abbildung 56: Vorkommen der organischen Spurenstoffe an der Grundwasserstelle FSR3 vor und nach der Inbetriebnahme der KomOzAk-Anlage

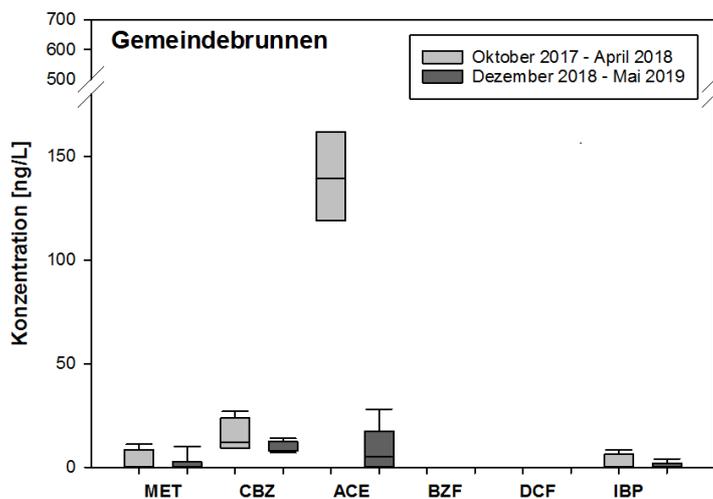


Abbildung 57: Vorkommen der organischen Spurenstoffe im Wasser des Gemeindebrunnens vor und nach der Inbetriebnahme der KomOzAk-Anlage

3.5 Gentoxische Untersuchungen

Bei diesem Kapitel handelt es sich um eine Kurzzusammenfassung des Berichts der gentoxischen Untersuchungen, die unter der Leitung von Siegfried Knasmüller am Institut für Krebsforschung der Medizinischen Universität durchgeführt wurden.

3.5.1 Beschreibung der angewendeten Mutagenitätstests

Die **Mutagenität** bzw. **gentoxische Aktivität** wurde bei drei Beprobungen (14.05.2018, 16.10.2018, 12.11.2018, siehe Tabelle 5) auf unterschiedlichen trophischen Niveaus (Bakterien und Säugerzellen) untersucht.

Es wurden native (nicht angereicherte) und konzentrierte (angereicherte) Proben untersucht. Für die Konzentration wurden 1.000 mL Probe mit HCl bis zu einem pH-Wert von 2,5 angesäuert und mittels Festphasenextraktion mit OASIS HLB SPE-Kartuschen (200 mg; Waters, Milford, Massachusetts, US) angereichert. Die Vorkonditionierung der Säule, Extraktion und Lösung der Extrakte in Dimethylsulfoxid (DMSO) wurden entsprechend einer Richtlinie der US-EPA durchgeführt (siehe Petala et al. 2008).

Im **bakteriellen Mutagenitätstest (Ames Test)** wurden native und angereicherte Proben im **Salmonella/Mikrosomen-Test** mit den Bakterienstämmen TA98, TA100, YG1024 und YG7108 untersucht. Die Tests wurden entsprechend dem Protokoll von Maron und Ames (1984), wie in der OECD Richtlinie #471 beschrieben, durchgeführt. Der Test basiert auf der Bildung von his⁺-Revertanten durch Genmutationen aufgrund der Einwirkung von mutagenen Agentien. Um die Aktivierung von indirekten Mutagenen im Metabolismus von Säugtieren nachzustellen, wurden Testansätze mit und ohne Aktivierungsgemisch (S9) untersucht. In allen Experimenten wurden positive und negative Kontrollen mitgeführt. In Experimenten ohne Aktivierungsgemisch (-S9) wurden als Positivkontrollen 2,4,7-Trinitro-9-fluorenon (0,5 µg/Platte) für TA98 und YG1024, Natriumazid (0,5 µg/Platte) für TA100 und Propylenoxid (10,0 µg/Platte) für YG7108 verwendet. In Experimenten mit Aktivierungsgemisch (+S9) wurde für alle Stämme 2-Aminoanthrazen (2,0 µg/Platte) verwendet.

Die Auswertung der bakteriellen Mutagenitätstests erfolgte nach der sogenannten „Zweifach-Regel“. Dabei wird die Anzahl an his⁺-Revertanten in der Probe mit der Negativkontrolle verglichen. Eine Probe wird dann als mutagen eingestuft, wenn die Anzahl der Revertanten im Vergleich zur Negativprobe doppelt so hoch oder höher ist.

Primäre Rattenhepatozyten und humane Hepatomazellen (HepG2) wurden in **Einzelzellgelelektrophorese (SCGE)-Tests**, dem sogenannten **Comet Assay**, untersucht. Die Experimente wurden entsprechend dem Protokoll von Tice et al. (2000) durchgeführt, Modifikationen bei Experimenten mit rohen Wasserproben sind in Misik et al. (2011) beschrieben. Mit diesem Verfahren können DNA-Schädigungen, die in weiterer Folge zu Mutationen führen können, detektiert werden. SCGE-Experimente basieren auf der Quantifizierung der Wanderung der DNA in einem elektrischen Feld, wobei geschädigte DNA in Form von Kometenschweifen erscheint. Zum einen wurden native Proben in unterschiedlichen Verdünnungsstufen (0 %, 11 %, 33 %, 100 % Probe) mit HepG2-Zellen und Rattenhepatozyten untersucht, zum anderen wurden angereicherte Proben mit Rattenhepatozyten getestet.

Für Experimente mit HepG2 Zellen wurden die Zellen bei der ersten Beprobung drei und bei den folgenden zwei Beprobungen 24 Stunden in den nativen Proben mit unterschiedlichen Verdünnungen inkubiert. Für die Experimente mit primären Rattenhepatozyten wurden die Zellen bei der ersten Beprobung drei Stunden in Medien mit unterschiedlichen Verdünnungen und bei den folgenden zwei Beprobungen drei Stunden in angereicherten Proben inkubiert.

Die Kometbildung, ausgedrückt als Schweifintensität [% DNA im Schweif], wurde mit einem computergestützten Bildanalysesystem ermittelt (Comet IV, Perceptive Instruments, UK). Die Auswertung der Experimente im Hinblick auf signifikante Unterschiede zur Negativkontrolle wurde mittels ANOVA, gefolgt von einem „Dunnett-Multiple-Vergleiche“ Test, durchgeführt.

3.5.2 Ergebnisse der bakteriellen Mutagenitätstests

Bei der ersten Beprobung wurde der **Ames Test** mit nativen Proben (= ohne Anreicherung) durchgeführt und es konnte keine Gentoxizität nachgewiesen werden. Der Test wurde mit angereicherten Proben wiederholt und bei den folgenden zwei Beprobungen wurden ausschließlich angereicherte Proben (Extrakte) getestet. In Summe wurden von drei Beprobungen vier Untersuchungsansätze (einmal nativ, dreimal angereichert) mit jeweils drei Dosen (mL/Platte) an Testwässern mit den Bakterienstämmen TA98, TA100 und YG7108 untersucht (n=12, siehe Tabelle 11). Die Probestelle N wurde am 14.05.2018 nicht untersucht, weshalb sich hier die Anzahl an Tests auf n=6 verringert. Der Bakterienstamm YG1024 wurde nur bei der dritten Untersuchungskampagne am 12.11.2018 mit zwei Dosen untersucht (n=2). Tabelle 11 zeigt eine Übersicht über die Anzahl an Tests mit gentoxischer Aktivität im Verhältnis zur Gesamtzahl an durchgeführten Tests für die untersuchten Bakterienstämme mit und ohne S9-Aktivierungsgemisch. Mit den standardmäßig zur

Wasseruntersuchung angewendeten Bakterienstämmen TA98 und TA100 konnte in keiner der getesteten Proben eine gentoxische Wirkung nachgewiesen werden. Dasselbe gilt für die mit dem Bakterienstamm YG1024 untersuchten Proben.

Tabelle 11: Anzahl an Tests mit gentoxischer Aktivität im Verhältnis zur Gesamtanzahl an durchgeführten Tests*

Proben	TA98 -S9	TA100 -S9	YG1024 -S9	YG7108 -S9	TA98 +S9	TA100 +S9	YG1024 +S9	YG7108 +S9
FK-AB	0/12	0/12	0/2	0/12	0/12	0/12	0/2	0/12
O3-OUT	0/12	0/12	0/2	7/12	0/12	0/12	0/2	3/12
N	0/6	0/6	0/2	5/6	0/6	0/6	0/2	2/6
GAK-N	0/12	0/12	0/2	3/12	0/12	0/12	0/2	2/12

*pro Probe wurden drei Dosen untersucht (n=3). YG1024 wurde nur einmal mit zwei Dosen analysiert (n=2).

Mit dem Bakterienstamm YG7108 hingegen, mit dem nach der Ozonung auf unterschiedlichen Kläranlagen ein Anstieg der Gentoxizität im Vergleich zum Kläranlagenablauf festgestellt wurde (Giebner et al. 2018, Magdeburg et al. 2014, Schindler Wildhaber et al. 2015), wurde auch auf der ARA Frauenkirchen im O3-OUT eine gentoxische Wirkung nachgewiesen. Bei allen drei Kampagnen wurde mit dem Bakterienstamm YG7108 in den angereicherten Proben nach der Ozonung (O3-OUT) bei zumindest zwei Dosen eine deutliche Induktion von his⁺-Revertanten um mehr als das Zweifache detektiert, siehe Tabelle 12.

Tabelle 12: Anzahl der revertanten Zellen (MW ± σ) im Bakterienstamm YG7108 mit Extrakten aller drei Probenahmen ohne Aktivierungsgemisch (-S9)

Datum/ D _{spez} / BV	Negativ- Kontrolle	Dosis (mL/ Platte)	FK-AB	O3-OUT	N	GAK-N	Positiv- kontrolle
14.05.2018 0,62 g O ₃ /g DOC 978 BV	40,0 ± 5,6	25	41,3 ± 4,0	56,0 ± 6,2	n.a.	42,3 ± 5,0	238,7 ± 24,4*
		100	37,3 ± 3,8	100,3 ± 7,6*	n.a.	46,7 ± 8,1	
		200	50,7 ± 1,2	123,7 ± 19,9*	n.a.	36,7 ± 5,7	
16.10.2018 0,66 g O ₃ /g DOC 14.991 BV	25,3 ± 4,2	25	30,3 ± 4,0	49,0 ± 2,6	35,7 ± 7,6	40,7 ± 8,5	249,3 ± 26,6*
		100	26,0 ± 5,0	67,3 ± 11,4*	53,7 ± 10,4*	62,3 ± 6,5*	
		400	22,0 ± 2,6	147,3 ± 3,1*	146,3 ± 5,5*	95,3 ± 17,7*	
12.11.2018 0,62 g O ₃ /g DOC 16.212 BV	18,7 ± 0,6	25	33,7 ± 3,1	44,7 ± 6,4*	41,3 ± 8,1*	30,7 ± 2,1	261,3 ± 30,0*
		100	29,7 ± 2,9	59,3 ± 6,7*	46,7 ± 3,8*	37,3 ± 8,4	
		400	25,7 ± 3,5	138,7 ± 18,0*	103,7 ± 4,5*	67,0 ± 4,4*	

* positiver Effekt entsprechend der „Zweifach-Regel“ (Verdoppelung der Negativkontrolle). n.a. nicht analysiert.

Die Induktion der gentoxischen Aktivität nahm nach Zugabe von S9-Aktivierungsgemisch ab (Tabelle 13). Daraus lässt sich schließen, dass es sich um ein direkt wirkendes Mutagen handelt. Durch die nachgeschalteten Verfahrensschritte (N, GAK-N) wurde eine Abnahme der gentoxischen Aktivität beobachtet.

Tabelle 13: Anzahl der revertanten Zellen (MW \pm σ) im Bakterienstamm YG7108 mit Extrakten aller drei Probenahmen unter Zugabe von Aktivierungsgemisch (+S9)

Datum/ D _{spez} / BV	Negativ- Kontrolle	Dosis (mL/ Platte)	FK-AB	O3-OUT	N	GAK-N	Positiv- kontrolle
14.05.2018 0,62 g O ₃ /g DOC 978 BV	38,3 \pm 3,5	25	38,3 \pm 10,1	74,3 \pm 12,7	n.a.	28,3 \pm 2,9	256,7 \pm 10,3*
		100	38,7 \pm 1,2	58,7 \pm 11,6	n.a.	34,3 \pm 5,9	
		200	58,7 \pm 11,6	48,0 \pm 5,2	n.a.	32,3 \pm 7,5	
16.10.2018 0,66 g O ₃ /g DOC 14.991 BV	24,7 \pm 2,1	25	20,7 \pm 8,1	30,3 \pm 2,5	33,0 \pm 3,0	26,3 \pm 9,1	281,7 \pm 77,4*
		100	22,0 \pm 1,7	72,0 \pm 21,7*	34,7 \pm 5,9	34,7 \pm 6,4	
		400	29,7 \pm 5,5	72,3 \pm 3,2*	51,3 \pm 11,6*	66,7 \pm 6,4*	
12.11.2018 0,62 g O ₃ /g DOC 16.212 BV	22,0 \pm 7,0	25	28,7 \pm 4,5	31,3 \pm 6,7	27,0 \pm 3,6	30,7 \pm 2,9	223,3 \pm 23,4*
		100	28,7 \pm 4,7	41,3 \pm 11,0	43,7 \pm 6,8	39,3 \pm 3,8	
		400	36,7 \pm 6,4	91,3 \pm 12,7*	70,3 \pm 9,0*	64,0 \pm 2,0*	

* positiver Effekt entsprechend der „Zweifach-Regel“ (Verdoppelung der Negativkontrolle). n.a. nicht analysiert.

3.5.3 Ergebnisse der SCGE-Tests (Comet Assay)

In Abbildung 58 sind die Ergebnisse der **Comet Assays** mit humanen Hepatomazellen (HepG2) für die Beprobungen im Oktober und November 2018 dargestellt. Das Ausmaß an DNA-Schädigung wird als Schweifintensität ausgedrückt und Proben mit gentoxischer Aktivität sind mit einem Stern markiert. Die Proben wurden verdünnt und unverdünnt getestet. In Abbildung 58 ist dies als Anteil an unverdünntem, nativem Wasser mit 11 %, 33 % und 100 % angegeben. Der unverdünnte Kläranlagenablauf (FK-AB, 100 %) führte bei beiden Kampagnen zu einer signifikanten Induktion von DNA-Schäden und somit zum Auftreten von Getoxizität. Im Oktober (Abbildung 58, links) wurde selbst in den verdünnten Proben von FK-AB eine gentoxische Aktivität detektiert. Nach der Ozonung nahm die Gentoxizität ab, ein signifikanter Rückgang (keine Gentoxizität mehr nachweisbar) wurde aber nur beim Testansatz mit der höchsten Verdünnung (11% O3-OUT) erreicht. Proben nach dem Ozonabklingbehälter N und nach dem GAK-N (Ablauf Multibarrierensystem) erwiesen sich als nicht mehr gentoxisch.

Anders verhielt es sich bei der Novemberkampagne (Abbildung 58, rechts). Während die unverdünnte Probe des Kläranlagenablaufs gentoxisch war, wurde in den verdünnten FK-AB-Proben keine Gentoxizität mehr nachgewiesen. Die unverdünnten Proben aller weitergehenden Behandlungsschritte (O₃-OUT, N und GAK-N) gaben ebenfalls ein positives Signal, wobei es in den verdünnten Proben mit Ausnahme der geringeren Verdünnung von N (33 %) zu einem signifikanten Rückgang kam, sodass keine Gentoxizität mehr detektiert wurde.

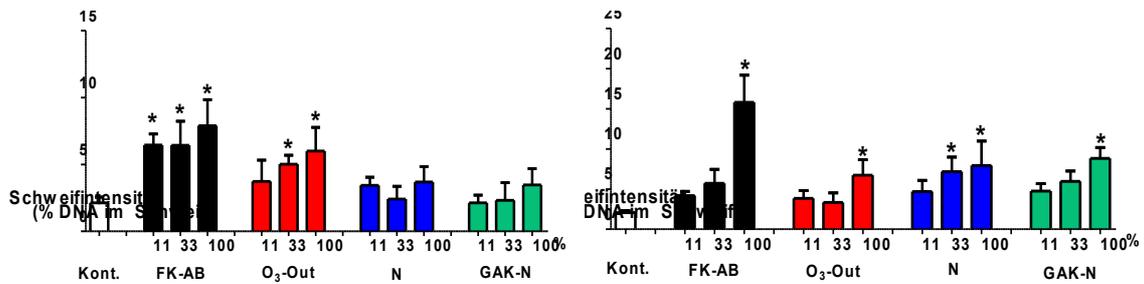


Abbildung 58: Ergebnisse der Comet Assays mit HepG2-Zellen und nativen Proben unterschiedlicher Verdünnungen bzw. Probenanteile (links: Oktober 2018, rechts: November 2018). Die Schweifintensität entspricht der DNA-Schädigung. Sterne bezeichnen signifikante Unterschiede ($p \leq 0,05$; ANOVA, Dunnett's Test) im Vergleich zur Negativkontrolle (Kont.) und weisen auf gentoxische Aktivität hin

Abbildung 59 zeigt die Ergebnisse der SCGE-Experimente mit Rattenhepatozyten der aufkonzentrierten Proben von Oktober und November 2018. In beiden Versuchsserien wurde mit der Probe vom Ablauf der konventionellen ARA (FK-AB) eine signifikante Abweichung von der Negativkontrolle und damit eine gentoxische Wirkung detektiert. In den Proben nach der Ozonung und nach dem Ozonabklingbehälter wurde zwar noch ein gentoxisches Potential nachgewiesen, dieses war im Vergleich zum FK-AB jedoch geringer. Der Ablauf des Multibarrierensystems (GAK-N) erwies sich im Gegensatz dazu bei beiden Beprobungen als nicht mehr gentoxisch.

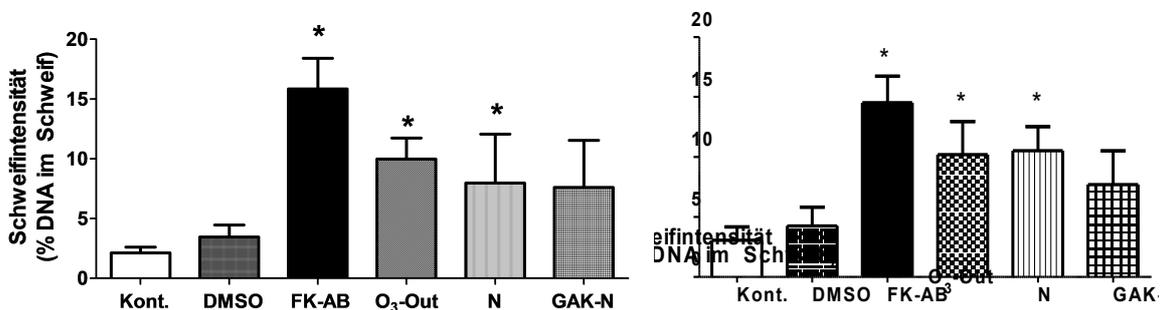


Abbildung 59: Auswirkung der Behandlung von primären Rattenhepatozyten mit angereicherten Proben (links: Oktober 2018, rechts: November 2018). Die Schweifintensität entspricht der DNA-Schädigung. Sterne bezeichnen signifikante Unterschiede ($p \leq 0,05$; ANOVA, Dunnett's Test) im Vergleich zur Negativkontrolle (Kont.) und weisen auf gentoxische Aktivität hin

3.6 Effektbasierte Biotests

Effektbasierte Biotests, oft auch als effektbasierte Methoden bezeichnet, bieten im Gegensatz zur chemischen Einzelstoffanalytik die Möglichkeit, biologische Effekte von unbekanntem Substanzen sowie Mischtoxizitäten zu erfassen (Escher and Leusch 2012).

3.6.1 Angewendete Biotests

Für die Evaluierung der einzelnen Verfahrensschritte wurde in einem mehrstufigen Ansatz eine Calux®-Biotestbatterie (Chemical Activated Luciferase eXpression; BioDetection Systems BV, Amsterdam, Niederland) zur Untersuchung unterschiedlicher Endpunkte (Wirkmechanismen) angewendet.

Das Glühwürmchen-Luciferase-Gen fungiert in den Zelllinien der CALUX-Biotests als Reportergen. Die Bindung reaktiver Substanzen führt zur Expression des Reportergens und durch Zugabe eines geeigneten Substrats wird proportional zur Menge der aktiven Substanzen Licht emittiert. Zur Quantifizierung des biologischen Effekts wird die Lichtemission mit einer relevanten Referenzverbindungen (vgl. Tabelle 15) des jeweiligen Wirkmechanismus verglichen. Beim Cytotox-CALUX wird durch konstante Luciferase-Genexpression ständig Licht emittiert und eine Reduktion liefert einen Hinweis auf eine zytotoxische Wirkung.

An der TU Wien wurde ein Probenvolumen von $1.000 \text{ mL} \pm 120 \text{ mL}$ (Median über alle Probenahmen) mittels Festphasenextraktion (OASIS HLB SPE-Kartuschen) angereichert und für die Analyse an BioDetection Systems gesendet. Details zur Festphasenextraktion und zur Durchführung der Biotests sind in Alygizakis et al. (2019) beschrieben.

Im Mai 2018 wurde in einem ersten Schritt ein Screening mit acht in Tabelle 14 aufgelisteten Tests durchgeführt. Ein zweites Screening mit einem zusätzlichen Test für die Ermittlung der Anti-Estrogenität erfolgte im Oktober 2018. Aufgrund der Unterschreitung des LOQ wurde die Anti-Estrogenität nicht in das Routinemonitoring aufgenommen und insgesamt nur zweimal analysiert.

Tabelle 14: Angewendete CALUX-Biotestbatterie (alphabetisch geordnet)

Biotest	Parameter	Endpunkt
anti-AR	Anti-Androgenität	Anti-Androgene Aktivität, Hemmung des Androgenrezeptors
anti-ER	Anti-Estrogenität	Anti-Estrogene Aktivität, Hemmung des Estrogenrezeptors
Cytotox	Zelltoxizität	Zytotoxische Aktivität
ERα	Estrogenität	Aktivierung des Estrogenrezeptors
Nrf2	Nrf2 – oxidativer Stress	Induktion von oxidativem Stress
p53 - S99	Gentoxizität ohne Aktivierungsgemisch S9 (p53 Transkriptions-Aktivatoren)	Gentoxische Aktivität ohne Aktivierungsgemisch (-S9)
p53 + S9	Gentoxizität mit Aktivierungsgemisch S9 (p53 Transkriptions-Aktivatoren)	Gentoxische Aktivität mit Aktivierungsgemisch (+S9)
PAH	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	Aktivierung des Aryl-Hydrocarbon-Rezeptors
PXR	Xenobiotika-Detektion	Aktivierung des Pregnan-X-Rezeptors (PXR)

Die Auswahl basierte zum einen auf Ergebnissen einer Kläranlagenuntersuchung, die im Rahmen der Joint Danube Survey 3 im Donaueinzugsgebiet durchgeführt wurde (Alygizakis et al. 2019) und zum anderen auf der Expertise der Firma BioDetection Systems.

Aufgrund ihrer Relevanz als Endpunkte für hormonelle Aktivität wurden der ER α und der anti-AR in die Testbatterie für das monatliche Routinemonitoring aufgenommen. Die Zytotoxizität wurde ebenso monatlich getestet. Die Biotests PAH, Nrf2 und p53 (+S9 und -S9) wurden nicht monatlich, sondern alternierend analysiert.

Die Auswertung erfolgte auf Basis der in Tabelle 15 aufgelisteten bioanalytischen Äquivalenzkonzentration der biotestspezifischen Referenzchemikalien (z.B. Estradioläquivalent für den ER α -Test). Bioanalytische Äquivalenzkonzentrationen ermöglichen einen Vergleich von unterschiedlichen Biotests mit demselben Wirkmechanismus und eine Gegenüberstellung mit effektbasierten Triggerwerten, EBT (Escher et al. 2018). In Tabelle 15 sind EBT aus dem Positionspapier von NORMAN und Water Europe über „*Contaminants of Emerging Concern in Urban Wastewater*“ (2019) dargestellt.

Tabelle 15: Referenzchemikalien und derzeit diskutierte effektbasierte Triggerwerte nach NORMAN und Water Europe (2019)

Biotest	Referenzchemikalie	Effektbasierter Triggerwert (EBT)
anti-AR	Flutamid (Flu)	14 µg Flu-EQ/L
Cytotox	Tributylzinnacetat (TBT)	-
Erα	17β-Estradiol (E)	0,1 ng EEQ/L
Nrf2	Curcumin (Cur)	10 µg Cur-EQ/L
p53 - S9	Actinomycin (ACTD)	-
p53 + S9	Cyclophosphamid (Cpm)	-
PAH	Benzo(a)pyren (BaP)	6,2 ng BaP-EQ/L
PXR	Nicardipin (Nic)	3 µg Nic-EQ/L
anti-ER	Tamoxifen (Tam)	-

Da in den Ozonabklingbehältern N keine wesentlichen Änderungen im Vergleich zum O3-OUT erwartet wurden, wurden diese nicht bei jedem Routinemonitoring beprobt. In den Ergebnissen sind somit nur die Ozonung (O3-OUT) und GAK-N als Ablauf des GAK-Filters, gleichbedeutend mit Ablauf des Multibarrierensystems dargestellt.

Die Bestimmungsgrenze wurde prinzipiell für jede Probe individuell bestimmt, weshalb hier keine Angaben erfolgen.

3.6.2 Ergebnisse der effektbasierten Biotests

Die folgenden Boxplot-Diagramme zeigen die Ergebnisse der Routinebeprobungen für die untersuchten Biotests lt. Tabelle 14. Für Messwerte, die unter der Bestimmungsgrenze lagen, wurde zur Darstellung der Ergebnisse die halbe Bestimmungsgrenze als Messwert eingesetzt.

Die Ergebnisse der **Zytotoxizität** (Zelltoxizität) sowie die Probenanzahl n für die einzelnen Verfahrensschritte sind in Abbildung 60 dargestellt. Bei den Routinebeprobungen schwankte die Zytotoxizität im FK-AB zwischen 0,19 ng/L (minimale Bestimmungsgrenze) und 2,00 ng TBT-EQ/L. Der Median lag bei $0,47 \pm 0,65$ ng/L. Die Ozonung führte zu einer deutlichen Reduktion im O3-OUT bis unter die Bestimmungsgrenze mit einem Median bei $0,26 \pm 0,04$ ng/L (ebenso im Ozonabklingbehälter N, nicht grafisch dargestellt). Auch im Ablauf des Multibarrierensystems (GAK-N) lag der Median unter der Bestimmungsgrenze ($0,28 \pm 0,05$ ng/L), sodass eine etwaige weitere Reduktion nicht festgestellt werden konnte.

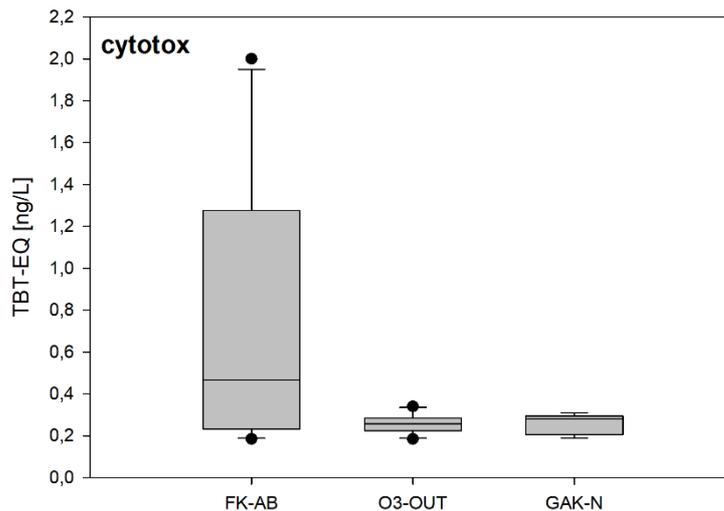


Abbildung 60: Boxplot der zytotoxischen Aktivität als Tributylzinn-Äquivalenzkonzentration in den einzelnen Verfahrensschritten ($n_{\text{FK-AB}} = n_{\text{O3-OUT}} = 10$, $n_{\text{GAK-N}} = 7$)

Die Ergebnisse für **Estrogenität** sowie die Probenanzahl für die einzelnen Verfahrensschritte sind in Abbildung 61 dargestellt und schwanken im Ablauf der konventionellen Anlage zwischen 0,09 und 1,2 ng EEQ/L (Median: $0,55 \pm 0,31$ ng/L). Der effektbasierte Triggerwert EBT von 0,1 ng EEQ/L wurde mit Ausnahme einer Probe, die unter der Bestimmungsgrenze lag, in allen Proben überschritten. Die Ozonung führte aufgrund der hohen Reaktivität von Estrogenen mit Ozon zu einer deutlichen Reduktion, zumeist bis unter die Bestimmungsgrenze (ebenso im Ozonabklingbehälter, nicht grafisch dargestellt). Der Median betrug im Ablauf der Ozonung $0,03 \pm 0,03$ ng/L und im Ablauf des Multibarrierensystems (GAK-N) bei $0,06 \pm 0,05$ ng/L (geringere Probenanzahl). Damit wurde der EBT von 0,1 ng EEQ/L sowohl im Ablauf des Multibarrierensystems als auch bereits nach der Ozonung unterschritten.

Die **anti-androgene Aktivität** sowie die Probenanzahl für die einzelnen Verfahrensschritte sind in Abbildung 62 dargestellt. Sie schwankte im Kläranlagenablauf zwischen 0,28 und 18 ng Flu-EQ/L (Median: $2,65 \pm 6,48$ ng/L), wobei über die Hälfte der Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze lag. Zwei von 10 Messwerten überschritten den EBT von 14 ng Flu-EQ/L. Nach allen weitergehenden Verfahrensschritten lagen die Äquivalenzkonzentrationen unter der Bestimmungsgrenze und unterhalb des EBT (Median O3-OUT: $2,30 \pm 9,20$ ng/L, Median GAK-N: $2,20 \pm 1,00$ ng/L).

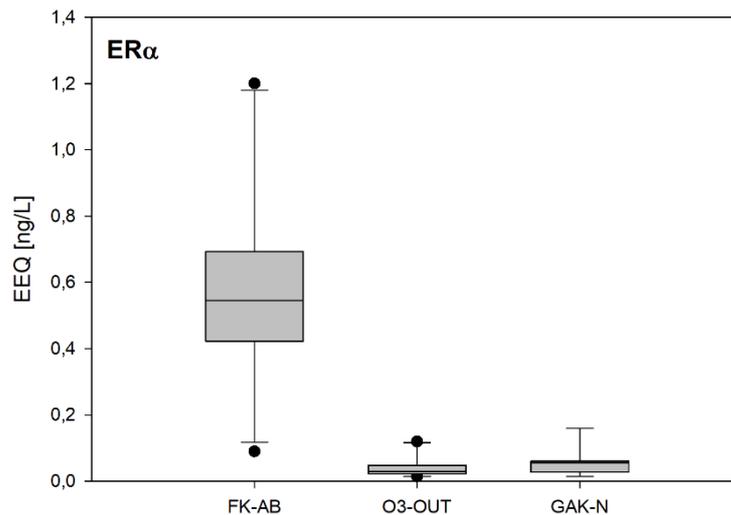


Abbildung 61: Boxplot der estrogenen Aktivität als Estradiol-Äquivalenzkonzentration in den einzelnen Verfahrensschritten ($n_{\text{FK-AB}} = n_{\text{O3-OUT}} = 10$, $n_{\text{GAK-N}} = 7$)

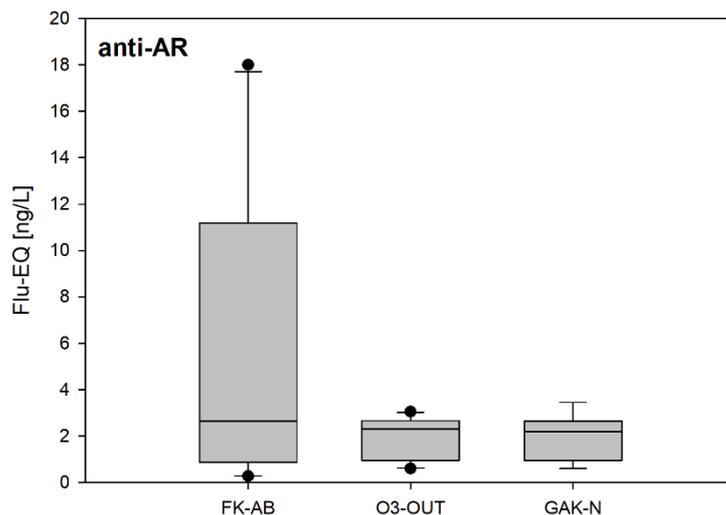


Abbildung 62: Boxplot der anti-androgenen Aktivität als Flutamid-Äquivalenzkonzentration in den einzelnen Verfahrensschritten ($n_{\text{FK-AB}} = n_{\text{O3-OUT}} = 10$, $n_{\text{GAK-N}} = 7$)

Die bioanalytischen Äquivalenzkonzentrationen für die Induktion von **oxidativem Stress**, Nrf2 (Abbildung 63) schwankten im Ablauf der konventionellen Kläranlage zwischen 36,5 und 160 ng Cur-EQ/L mit einem Median von $120,00 \pm 45,12$ ng/L (siehe Abbildung 63). Alle Messwerte lagen somit zumindest um mehr als Dreifache über dem EBT von 10 ng/L. Nach der weitergehenden Behandlung erfolgte ein Rückgang und der Median betrug $79,00 \pm 51,70$ ng/L (O3-OUT) bzw. $88,00 \pm 43,82$ ng/L (GAK-N). Trotz des Rückgangs der Induktion von oxidativem Stress kam, wurde der EBT auch nach der weitergehenden Abwasserreinigung in keiner der Proben unterschritten.

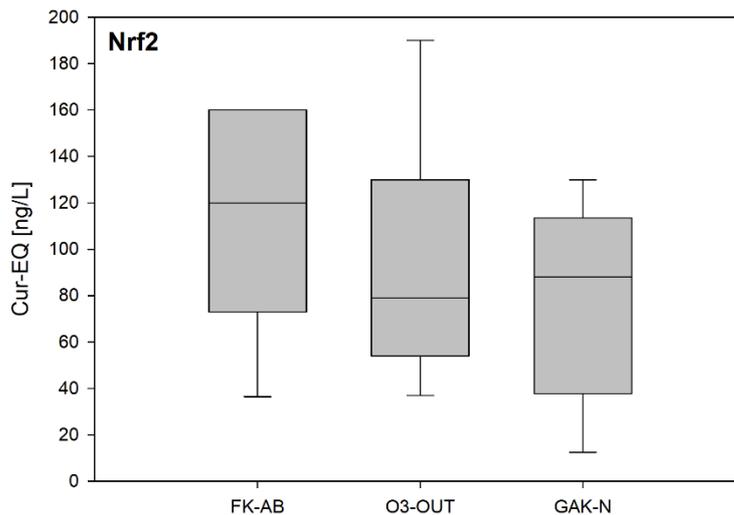


Abbildung 63: Boxplot der Induktion von oxidativem Stress als Curcumin-Äquivalenzkonzentration in den einzelnen Verfahrensschritten ($n_{FK-AB} = n_{O3-OUT} = 7$, $n_{GAK-N} = 5$)

Beim **PAH**-Calux (Abbildung 64) wurde für FK-AB ein Median von $200,00 \pm 62,61$ ng BaP-EQ/L ermittelt. Die Ozonung führte zu einem Rückgang des Effekts auf $99,00 \pm 55,33$ ng/L. Im GAK-N wurde kein weiterer signifikanter Rückgang mehr erreicht, in einzelnen Fällen kam es sogar zu einem Anstieg gegenüber der Ozonung. Der Median betrug $84,50 \pm 85,43$ ng/L. In allen untersuchten Proben wurde der EBT von 6,2 ng BaP-EQ/L überschritten.

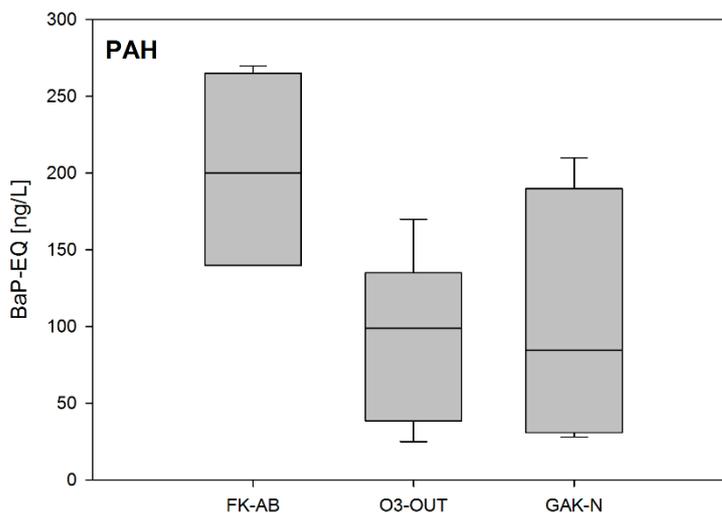


Abbildung 64: Boxplot der polyaromatischen Kohlenwasserstoffe als Benzo(a)pyren-Äquivalenzkonzentration in den einzelnen Verfahrensschritten ($n_{FK-AB} = n_{O3-OUT} = 5$, $n_{GAK-N} = 4$)

Die Aktivierung des Pregnan-X-Rezeptors, **PXR** (Abbildung 65), wurde bei drei Beprobungen analysiert. Bei einer der drei Beprobungen waren alle Messwerte unter der Bestimmungsgrenze, was im Fall der Ozonung bzw. des Multibarrierensystems zu einer Unterschreitung des EBT von 3 ng Nic-EQ/L führt. Bei den anderen Beprobungen wurde der EBT in allen

Proben überschritten. Der Median lag im FK-AB bei $40,00 \pm 2,30$ ng Nic-EQ/L, im O3-OUT bei $18,00 \pm 10,61$ ng/L und im GAK-N bei $1500 \pm 33,57$ ng/L. Dies entsprach einem Rückgang durch die Ozonung von $> 50\%$. Im GAK-Filter kam es bei einer Beprobung zu einem Wiederanstieg, sodass der Messwert im FK-AB überschritten wurde. Aufgrund der geringen Stichprobe sollte dieses Ergebnis jedoch nicht überbewertet werden.

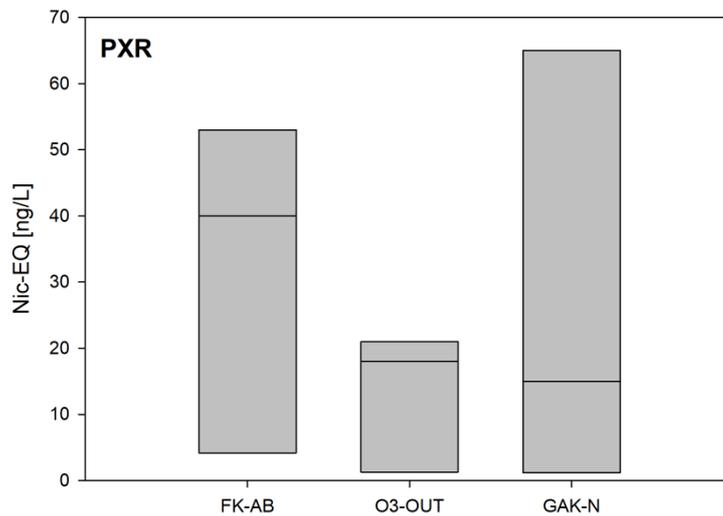


Abbildung 65: Boxplot der Xenobiotika-Detektion als Nicardipin-Äquivalenzkonzentration in den einzelnen Verfahrensschritten (n=3)

Die Ergebnisse der drei Messreihen, an denen die **gentoxische Aktivität** analysiert wurde, wurden nicht ausgewertet, da alle Messwerte (mit und ohne Aktivierungsmix) unter der Bestimmungsgrenze lagen.

Das Screening-Ergebnis der **Anti-Estrogenität** lag unter der Bestimmungsgrenze. Bei der zweiten Messreihe wurden $0,51$ ng Tamoxifen-Äquivalent/L im FK-AB analysiert und im Ablauf der folgenden Verfahrensschritte lagen die Äquivalentkonzentrationen jeweils unter der Bestimmungsgrenze von $0,35$ bzw. $0,40$ ng/L.

3.7 Mikrobiologisch-hygienische Untersuchungen

Als mikrobiologisch-hygienische Parameter wurden Fäkalindikatoren (bakteriologisch und virologisch), Protozoen (parasitologische Untersuchung) und im Grundwasser auch heterotrophe Bakterien untersucht. Das Untersuchungsprogramm ist in Tabelle 16 zusammengefasst und in den folgenden Unterkapiteln beschrieben.

Tabelle 16: Untersuchungsprogramm der mikrobiologisch-hygienischen Parameter

Probestelle	Monatliches Routinemonitoring	Kampagnen- betrieb	Parasitologische Untersuchung	Grundwasser- untersuchung
<i>E. coli</i> und intestinale Enterokokken	FK-AB / O3-OUT / GAK-N	FK-AB / O3-OUT		
Sporen von <i>Clostridium perfringens</i>	FK-AB / O3-OUT / GAK-N	FK-AB / O3-OUT		
Gesamtcoliforme und <i>E. coli</i> (Colilert)**	FK-AB / O3-OUT / N / GAK-N	FK-AB / O3-OUT		
Heterotrophe Bakterien, Fäkalcoliforme, <i>E. coli</i>**	-	-	-	FSR2 / FSR3 / Gemeinde- brunnen
Somatische Coliphagen	FK-AB / O3-OUT / GAK-N			
Zysten von <i>Giardia spp.</i>, Oozysten von <i>Cryptosporidium spp.</i>	-	-	FK-ZU* / FK-AB / O3-OUT / GAK-N	

* FK-ZU: Tagesmischprobe des Zulaufs der ARA Frauenkirchen

** Untersuchungen an der TU Wien

3.7.1 Veränderung der mikrobiologisch-hygienischen Parameter (Keimreduktion) über die Verfahrensstufen

Bei diesem Kapitel handelt es sich um eine Kurzzusammenfassung des Berichts der mikrobiologisch-hygienischen Untersuchungen, die unter der Leitung von Regina Sommer am Institut für Hygiene und Angewandte Immunologie der Medizinischen Universität durchgeführt wurden.

In den Untersuchungen kamen drei bakteriologische Fäkalindikatoren und ein virologischer Fäkalindikator zum Einsatz. Aufgrund des Vorkommens von Protozoen im Abwasser, der hohen Persistenz der Dauerformen der Protozoen (Zysten und Oozysten) sowie ihrer Resistenz gegenüber Aufbereitungsmaßnahmen wurden *Giardia spp.* und *Cryptosporidium spp.* als Vertreter der Krankheitserreger (Referenzpathogene) in die Untersuchung miteinbezogen und an drei Terminen bestimmt. Ziel der Untersuchung war es, eine Abschätzung über die Reduktionsleistung der einzelnen Verfahren des Multibarrierensystems für mikrobiologisch-hygienische Parameter im Kläranlagenablauf zu gewinnen.

Die mikrobiologischen Methoden für die Fäkalindikatororganismen sind in Tabelle 17 aufgelistet.

Tabelle 17: Mikrobiologische Methoden für Fäkalindikatororganismen (ISO, 2000; 2001; 2013)

Parameter	Norm	Messprinzip	Erläuterung
<i>E. coli</i>	ISO 16649-1	Membranfiltration Koloniezahlbestimmung	Fäkalbakterium Modell für humanpathogene Enterobakterien
intestinale Enterokokken	ISO 7899-2	Membranfiltration Koloniezahlbestimmung	Fäkalbakterium
Sporen von <i>Clostridium perfringens</i>	ISO 14189	Pasteurisierte Probe; Membranfiltration anaerobe Kultivierung Koloniezahlbestimmung	anaerobes Fäkalbakterium Dauerform (Sporen) Modell für humanpathogene Protozoen
Somatische Coliphagen	ISO 10705-2	Anzucht auf Wirtszellen Detektion von Plaque bildenden Einheiten (PFU)	Modell für humanpathogene Viren

Die Aufkonzentrierung zur quantitativen Bestimmung der Zysten von *Giardia* spp. und Oozysten von *Cryptosporidium* spp. wurde mittels Membranfiltration in Anlehnung an die Methode ISO 15553 durchgeführt. Es erfolgte eine Resuspension in 50 mL 1M Glycin-Lösung (pH 5,5) und anschließende Zentrifugierung (15 min/ 1.550 × g). Die abzentrifugierten Feststoffe wurden in Reinstwasser (2 mL) aufgenommen und 1 mL wurde für die immunomagnetische Separierung der Parasiten eingesetzt. Nach einer Färbung der Konzentrate erfolgte eine Quantifizierung mittels Festphasen-Zytometer nach Stevenson et al. (2015). Für jede Analyse wurde, abhängig vom eingesetzten Probenvolumen, eine eigene Nachweisgrenze ermittelt (vgl. Tabelle 18).

Die Ergebnisse der bakteriologischen und virologischen Fäkalindikatoren sind in Abbildung 66 bis Abbildung 69 dargestellt. Bei den bakteriologischen Fäkalindikatoren *E. coli* und Enterokokken sowie bei den Coliphagen als virologischer Indikator ist die keimreduzierende Wirkung durch die Ozonung mit 2 bis 3 Logstufen deutlich sichtbar. *E. coli* (Abbildung 66) werden von $1,40 \times 10^4$ KBE/100 mL (Median FK-AB) auf $5,45 \times 10^1$ KBE/100 mL (Median O3-OUT) reduziert, was einer Logreduktion von 2,41 entspricht. Der Median des GAK-N liegt bei $2,50 \times 10^1$ KBE/100 mL in derselben Größenordnung wie O3-OUT. Die Maximalwerte traten sowohl im O3-OUT als auch im GAK-N bei der spezifischen Ozondosis von 0,25 g O₃/g DOC auf.

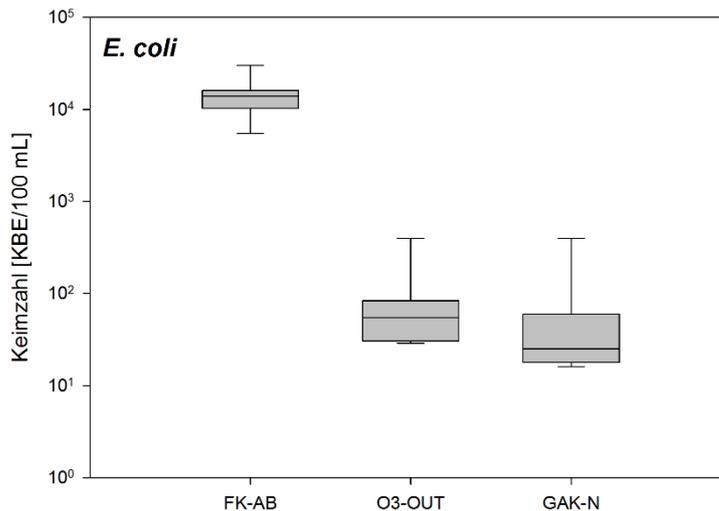


Abbildung 66: *E. coli* in den einzelnen Verfahrensschritten der weitergehenden Abwasserreinigung bei Routinebeprobungen zwischen 0,25 und 0,89 g O₃/g DOC als Boxplot (n=8)

Enterokokken (Abbildung 67) werden von 1,75 × 10³ KBE/100 mL (Median FK-AB) auf 9,00 × 10⁰ KBE/100 mL (Median O3-OUT) reduziert. Dies entspricht einer Logreduktion von 2,29. Der Median des GAK-N liegt bei 3,00 × 10⁰ KBE/100 mL und damit um etwa eine halbe Logstufe unter dem Median im O3-OUT. Die Maximalwerte traten sowohl im O3-OUT als auch im GAK-N bei der spezifischen Ozondosis von 0,25 g O₃/g DOC auf.

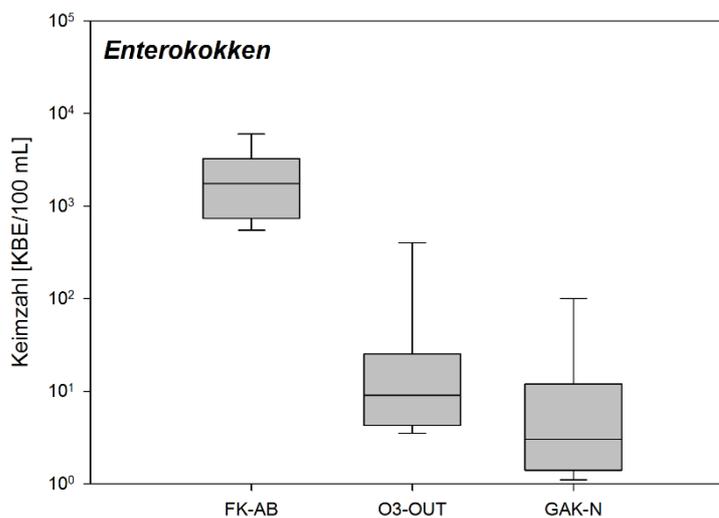


Abbildung 67: Enterokokken in den einzelnen Verfahrensschritten der weitergehenden Abwasserreinigung bei Routinebeprobungen zwischen 0,25 und 0,89 g O₃/g DOC als Boxplot (n=8)

Die Keimzahlen von Clostridien und *Clostridium perfringens* sind in Abbildung 68 dargestellt. In der Ozonung kommt es zu keiner Reduktion der Keimzahlen (Median von *Clostridium perfringens*: 4,70 × 10² im FK-AB und 4,80 × 10² KBE/100 mL im O3-OUT), was an der höheren Ozonresistenz der Bakteriensporen liegt. Im GAK-N lag der Median bei

$2,80 \times 10^2$ KBE/100 mL, damit kam es in dieser letzten Verfahrensstufe zu einer Logreduktion von 1,23.

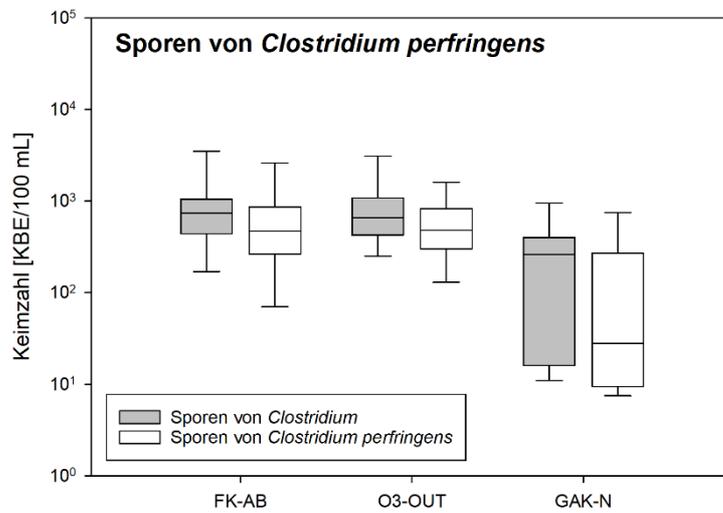


Abbildung 68: Sporen von *Chlostridium* und *Chlostridium perfringens* in den einzelnen Verfahrensschritten der weitergehenden Abwasserreinigung bei Routinebeprobungen zwischen 0,25 und 0,89 g O₃/g DOC als Boxplot (n=8)

Somatische Coliphagen traten im FK-AB im Median mit $6,40 \times 10^3$ KBE/100 mL auf. Nach der Ozonung wurde eine Keimzahl von $2,00 \times 10^1$ KBE/100 mL bestimmt, was einer Logreduktion von 2,51 entspricht. Der Median im GAK-N betrug $3,00 \times 10^1$ KBE/100 mL. Die Maximalwerte traten sowohl im O3-OUT als auch im GAK-N bei der spezifischen Ozondosis von 0,25 g O₃/g DOC auf.

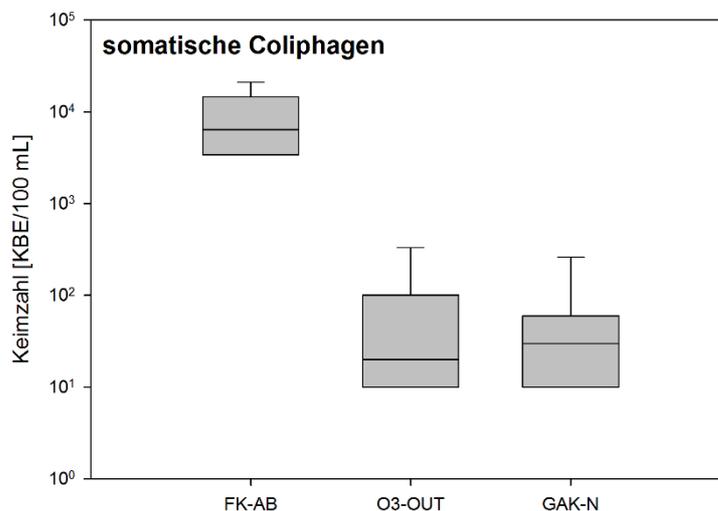


Abbildung 69: Somatische Coliphagen in den einzelnen Verfahrensschritten der weitergehenden Abwasserreinigung bei Routinebeprobungen zwischen 0,25 und 0,89 g O₃/g DOC als Boxplot (n=8)

Die parasitologische Untersuchung zeigte, dass bei allen drei Probenahmen Oozysten von *Cryptosporidium* spp. und Zysten von *Giardia* spp. im Zulauf der Kläranlage vorhanden waren (Tabelle 18). Die maximalen Konzentrationen im Zulauf der Kläranlage betragen für *Cryptosporidium* spp. 1.077 Oozysten und für *Giardia* spp. 4.923 Zysten pro Liter. Die konventionelle Abwasserreinigung reduzierte die Konzentrationen auf < 10 Protozoen pro Liter. In der Ozonung wurde kein weiterer Rückgang festgestellt, wohingegen im GAK-N eine Reduktion auf < 10 Protozoen pro Liter erfolgte. Die Reduktion im GAK-N ist dem Feststoffrückhalt im Filter zuzuordnen.

Tabelle 18: Konzentrationen an *Cryptosporidium* spp. (Oozysten) und *Giardia* spp. (Zysten) in den Zulaufproben der ARA (FK-ZU, Tagesmischproben), den Ablaufproben der konventionellen Abwasserreinigung (FK-AB) und den Proben der weitergehenden Abwasserreinigung

<i>Cryptosporidium</i> spp. Oozysten/Liter	FK-ZU	FK-AB	O3-OUT	GAK-N
Juni 2018	< 308	4	8	<8
Juli 2018	1.077	3	1	<1
Oktober 2018	1.384	<3	<1	<1
<i>Giardia</i> spp. Zysten/Liter	FK-ZU	FK-AB	O3-OUT	GAK-N
Juni 2018	923	9	<8	<8
Juli 2018	4.923	4	1	<1
Oktober 2018	769	3	<1	<1

< Die Nachweisgrenze ist vom maximal einsetzbaren Probenvolumen abhängig

3.7.2 Colilert-Untersuchungen

An der TU Wien wurde die Keimreduktion während der Routinebeprobungen und dem Kampagnenbetrieb mittels Colilert-Methode (Defined Substrate Technology®) bestimmt. Bei dieser Methode erfolgt ein gleichzeitiger Nachweis von gesamtcoliformen Bakterien (kurz Gesamtcoliforme) und *E. coli*. Die Methodik ist im KomOzAk I-Endbericht (Kreuzinger et al. 2015) beschrieben.

Abbildung 70 und Abbildung 71 stellen den Verlauf der Keimzahlen für Gesamtcoliforme und *E. coli* bei den Routinebeprobungen in Form von Boxplots dar. Der Median der Gesamtcoliformen liegt im FK-AB bei $4,97 \times 10^4$ MPN/100 mL und in O3-Out bei $5,75 \times 10^2$ MPN/100 mL. Dies entspricht einer Reduktion von ca. 2 Logstufen (1,94). In den darauffolgenden Verfahrensschritten erfolgte kein weiterer Rückgang mehr. Die Medianwerte lagen mit $5,23 \times 10^2$ MPN/100mL im Nachklingbehälter und $8,08 \times 10^2$ MPN/100mL im GAK-N in derselben Größenordnung.

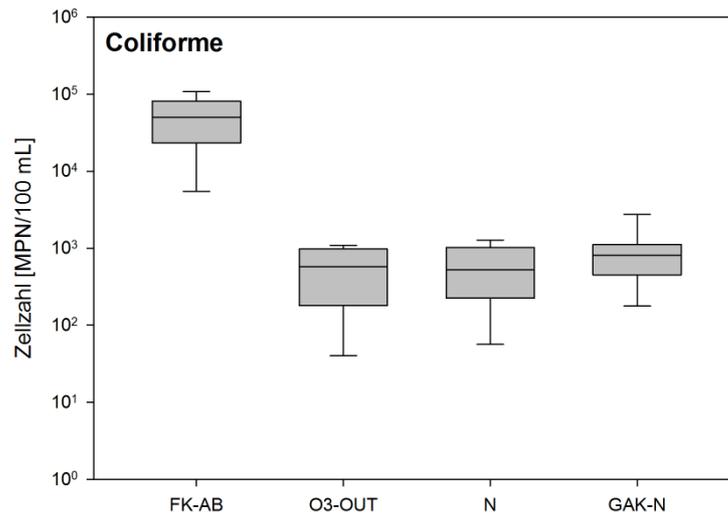


Abbildung 70: Gesamtcoliforme Bakterien in den einzelnen Verfahrensschritten der weitergehenden Abwasserreinigung bei Routinebeprobungen zwischen 0,43 und 0,89 g O₃/g DOC als Boxplot (n=8)

Bei *E. coli* lag der Median vor der weitergehenden Behandlung im FK-AB bei $1,60 \times 10^4$ MPN/100 mL. In der Ozonung erfolgte eine Logreduktion von 2,57 auf $4,33 \times 10^1$ MPN/100mL (Median). Im Nachklingbehälter und im GAK-N kam es zu keiner weiteren Reduktion mehr und die Medianwerte lagen bei $4,88 \times 10^1$ und $3,78 \times 10^1$ MPN/100mL.

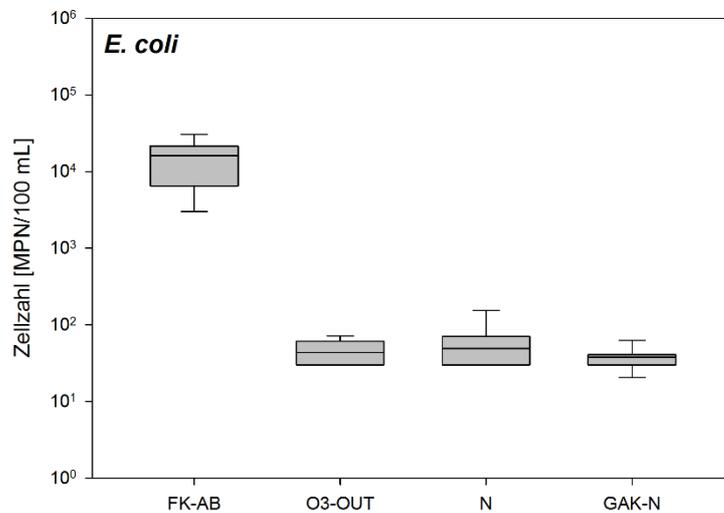


Abbildung 71: *E. coli* in den einzelnen Verfahrensschritten der weitergehenden Abwasserreinigung bei Routinebeprobungen zwischen 0,43 und 0,89 g O₃/g DOC als Boxplot (n=8)

3.7.3 Grundwasseruntersuchung

Grundwasser (FSR2, FSR3 und Gemeindebrunnen) wurde in drei Messkampagnen (März, April und Juni 2018) auf heterotrophe Bakterien, Fäkalcoliforme und *E. coli* untersucht.

Die Auszählung der kultivierbaren Bakterien basierte auf der Membranfiltrationsmethode (beschrieben in Novo und Manaia (2010) bzw. Novo et al. (2013) mit geringfügigen Modifikationen). Als Nährmedium für heterotrophe Bakterien wurde R2A-Agar (VWR) verwendet. Dieses Medium wird für die Kultivierung von aeroben und fakultativ anaeroben heterotrophen Bakterien in Wasserproben mit geringer Keimzahl empfohlen, wie es für Grundwasser zu erwarten ist. R2A enthält reduzierte Gehalte an Pepton, Hefeextrakt und Dextrose, wodurch die Kultivierbarkeit von langsam wachsenden Bakterien erhöht wird. 10 mL Grundwasser (adäquate Verdünnungen) wurden membranfiltriert (0,45 µm, Pall Laboratory) und die Membranfilter wurden auf das Nährmedium transferiert. Die Platten wurden bei 37 °C inkubiert und nach fünf Tagen erfolgte die Auszählung von koloniebildenden Einheiten (KBE). Für die Quantifizierung wurden Ergebnisse zwischen zehn und zweihundert Kolonien ausgewertet. Als Nährmedium für Fäkalcoliforme und *E. coli* wurde Chromogenic Coliform-Agar CCA (VWR) verwendet.

In den Grundwasserproben (Gemeindebrunnen, FSR2 und FSR3) wurden weder Fäkalcoliforme noch *E. coli* als bakteriologische Fäkalindikatormikroorganismen nachgewiesen. Eine Quantifizierung war lediglich für heterotrophe Bakterien möglich. Dies stellt jedoch keine Diskrepanz dar, da die heterotrophen Bakterien eine deutlich höhere Abundanz als die bakterielle Fäkalindikatoren aufweisen.

4 Diskussion

Im folgenden Kapitel werden allgemeine, wissenschaftliche, aber auch betriebstechnische Fragestellungen zur Behandlung von Kläranlagenabläufen durch Ozonung und Aktivkohle diskutiert. Durch eine Verschränkung der gesammelten Betriebserfahrungen in den Projekten „KomOzAk I“ und „KomOzAk II“ mit weiteren wissenschaftlichen Arbeiten zum Pilot- oder Full-Scale-Betrieb von Ozonung-Aktivkohleverfahren, können Empfehlungen zur Dimensionierung und zum Betrieb der nachgeschalteten Reinigungsstufe abgegeben werden. Vorwegnehmend wird jedoch angemerkt, dass die Bemessung einer weitergehenden Behandlung stark von der jeweiligen lokalen Abwassermatrix und den örtlichen Bedingungen auf der Kläranlage beeinflusst wird, und die Festlegung eines Prozessschemas sowie einer konkreten Dimensionierung somit immer einen Kompromiss zwischen technischen und ökonomischen Faktoren darstellt.

Die folgenden Punkte werden im Weiteren diskutiert:

- Eignung der Ozonung zur weitergehenden Abwasserbehandlung
- Charakterisierung der Ablaufmatrix
- Empfehlungen zur Dimensionierung und zum Betrieb
- Steuer- und Regelungsstrategien
- Einbindung in den Routinebetrieb
- Konventionelle chemische Parameter in der Ozonung und im granulierten Aktivkohle-druckfilter
- Organische Spurenstoffe in der Ozonung und im granulierten Aktivkohle-druckfilter
- Genotoxizität
- Effektbasiertes Monitoring
- Mikrobiologische Parameter
- Auswirkungen der weitergehenden Behandlung auf die Qualität des Grundwassers

Die projektspezifischen Fragestellungen sind ebenfalls Inhalt dieser Diskussion und werden zusätzlich im abschließenden Kapitel 6 „Synopsis im Hinblick auf die Projektfragestellungen“ behandelt.

Die Kernaussagen aus den einzelnen Diskussionsbereichen werden prägnant in Layout mäßig hervorgehobenen Bereichen zusammengefasst.

4.1 Eignung der Ozonung zur weitergehenden Abwasserbehandlung

Die Eignung der Ozonung als Verfahren zur Entfernung von organischen Spurenstoffen hängt vorwiegend von der generellen Abwassermatrix (u.a: Anteil und Art von Indirekteinleitern) ab. Bevor mit der Planung und Dimensionierung einer weitergehenden Behandlung durch Ozon begonnen wird, muss grundsätzlich geklärt werden, ob sich das jeweilige Abwasser für eine Behandlung mit Ozon eignet. In der Abhandlung „Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon“ (Wunderlin et al. 2015) wird ein vier- bis fünfstufiges Testverfahren vorgeschlagen, das sich aus insgesamt fünf Modulen zusammensetzt und im Folgenden kurz beschrieben sind. In diesem Zusammenhang ist auch eine Analyse von Kohlenstoffparametern (TOC, DOC), pH, Alkalinität, Gesamtstickstoff, Ammonium, Nitrit, Bromid /Bromat, UV₂₅₄ und NDMA einer 5-Tages-Mischprobe aus dem Ablauf Nachklärbecken vorgesehen. Die vorgeschlagenen Module beinhalten folgende Fragestellungen:

- **Test der Matrixeffekte auf die Ozonstabilität:** Untersuchung der O₃⁻ und •OH-Exposition bei verschiedenen Ozondosen in Laborversuchen
- **Abbaueffizienz von ozonresistenten Mikroverunreinigungen:** Untersuchung des Abbaus der organischen Spurenstoffe in Laborversuchen
- **Bildung von bekannten Oxidationsnebenprodukten:** Untersuchungen zur Bildung von bekannten unerwünschten Oxidationsnebenprodukten wie Bromat und NDMA
- **Biotests:** Bewertung der Veränderung der Toxizität anhand von Laborversuchen und Biotests, wie Algen-Test, Ames
- **Tests im Pilotmaßstab:** wenn möglich, um ein umfassendes Bild der Effekte der Ozonung zu erhalten

Für eine detaillierte Beschreibung der Module wird auf das soeben genannte Dokument verwiesen, welches auf der Homepage des „Verbands Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute“ <https://www.micropoll.ch/aktuell/> frei verfügbar ist. Sollten diese Voruntersuchungen ergeben, dass das jeweilige Abwasser nicht für die Behandlung mit Ozon geeignet ist, müssen alternative Verfahren wie Pulveraktivkohle oder eine dichte Membranfiltration im Sinne einer Lösungs-Diffusions-Membran angewendet werden.

Für den Ablauf der konventionellen Anlage in Frauenkirchen wurden während des gesamten Projektzeitraums umfassende Untersuchungen zur Anwendbarkeit von Ozon durchgeführt. Zusätzlich zur Charakterisierung der Abwassermatrix, welche in Kapitel 3.3.2 beschrieben ist, wurden Expositionsversuche im Labormaßstab durchgeführt, die jedoch kein Teil dieses Projekts sind und daher im Weiteren nicht genauer beschrieben werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten kein unerwartetes Verhalten. Biotests wurden während des gesamten Versuchszeitraums begleitend zu den Messkampagnen

durchgeführt. Auch hier konnten keine Anomalien festgestellt werden. Die Ergebnisse werden im Folgenden (siehe Kapitel 4.8 und 4.9) diskutiert.

Bevor mit der Planung und Dimensionierung einer Ozonung begonnen wird, muss in Vortests abgeklärt werden, ob sich das jeweilige Abwasser zur Behandlung mit Ozon eignet.

4.2 Charakterisierung der Abwassermatrix im Zulauf zur weitergehenden Abwasserreinigung

Ist die Ozonung für die weitergehende Behandlung des Kläranlagenablaufs geeignet, sollte eine ausreichende Charakterisierung des Kläranlagenablaufs über einen Zeitraum von einem Jahr vorgenommen werden, um saisonale Schwankungen der Abwassermatrix (z.B. Auftreten von Nitrit, vorwiegend in den Wintermonaten) miterfassen zu können, da daraus ein wesentlicher Einfluss auf Bemessung und Verfahrensführung resultiert. Diese Daten stellen somit eine zentrale Grundlage für die technisch und ökonomisch sinnvolle Bemessung der weitergehenden Abwasserbehandlungen dar.

Auf Basis der Erfahrungen in den Projekten „KomOzAk“ und „KomOzAk II“ sollten folgende chemisch-physikalischen Parameter, welche maßgeblich die Dimensionierung und den Betrieb der Anlage beeinflussen oder entscheidend für die Auswahl der Steuer- und Regelungsstrategie sind, über einen längeren Zeitraum analysiert werden, um repräsentative Messwerte zu erhalten:

- pH-Wert und Temperatur beeinflussen die Stabilität des Ozons.
- Der DOC-Gehalt und dessen Tagesgang hat maßgebenden Einfluss auf die Ozonung. Treten starke Spitzen auf, sollten die durch ein vorgeschaltetes Pufferbecken abfangen und vergleichmäßig werden. Während bei einem konstanten DOC-Gehalt im einfachsten Fall eine durchflussproportionale Dosierung des Ozons in Kombination mit einer versuchstechnisch eruierten optimalen Dosis ausreicht, muss die Ozondosierung bei stark schwankenden DOC-Konzentrationen dynamisch gesteuert werden.
- Besonders während der Wintermonate muss der Nitritgehalt des Ablaufs in Betracht gezogen werden, da Nitrit stöchiometrisch zusätzliches Ozon zehrt. Tritt Nitrit im Ablauf regelmäßig auf, sollte eine Δ SAK-Regelung auf Basis von UV- oder UV/VIS-Messungen angedacht werden, um die Ozonzehrung durch Nitrit zu kompensieren.

- Zusätzlich müssen mögliche abwasserspezifische Inhaltsstoffe (z.B. durch Indirekteileiter) berücksichtigt werden und in die Materialauswahl einfließen (z.B. Chlorid durch Thermen oder Schwimmbäder, bzw. Straßenabwasser im Winter).
- Ein erhöhter Gehalt an Schwebstoffen kann zu einem schnelleren Verlegen des granulierten Aktivkohle-Druckfilters und zu vermehrter Biofilmbildung im Gesamtsystem der weitergehenden Abwasserreinigung führen. Eine Beeinträchtigung der Betriebsstabilität der Ozonung ist jedoch bei üblichen Schwebstoffkonzentrationen gut funktionierender konventioneller Kläranlagen ($< 10 \text{ mg/L}$) nicht zu erwarten. Es wird jedoch in jedem Fall eine einfache technische Vorfiltration (Mikrosieb oder Tuchfilter) mit Selbstreinigung empfohlen, da sich diese generell auf die Betriebsstabilität und die Effizienz der weitergehenden Abwasserreinigung auswirkt.
- Der spektrale Absorptionskoeffizient bei 254 nm (SAK_{254}) gilt als geeigneter Surrogatparameter für den gelösten organischen Anteil des Abwassers und kann zur Steuerung- oder Regelung des Kläranlagenablaufs verwendet werden. Ausreichende Messwerte zur Modellierung des DOC-Gehalts bieten die Grundlage für die frachtproportionale Dosierung des Ozons (siehe Abschnitt „Steuer- und Regelungsstrategien“).

Am Standort Frauenkirchen zeichnete sich der Zulauf zur weitergehenden Behandlung durch einen konstanten, niedrigen DOC-Gehalt zwischen $3,5 \text{ mg/L}$ bis 5 mg/L (im Mittel: $4,26 \pm 0,49 \text{ mg/L}$) aus. Nitrit-Konzentrationen über $0,15 \text{ mg/L}$ (max. $0,31 \text{ mg/L}$) in Stichproben konnten vor allem während der Wintermonate, verursacht durch eine temperaturbedingte verminderte Aktivität der Nitritoxidierer (NOB), beobachtet werden. Die Konzentration der organischen Spurenstoffe zeigte keine ausgeprägte saisonale Variabilität. Die höchsten Konzentrationen im Zulauf wurden immer für Benzotriazol, Acesulfam K und Diclofenac gemessen. Das Antiepileptikum Carbamazepin und das Antibiotika Sulfamethoxazol zeigten die höchsten Konzentrationen im Juni und Juli 2018.

Da sich die Abwassermatrix aus einer Vielzahl an Einzelstoffen zusammensetzt, können verringerte Eliminationsleistung auch bei ähnlichen spezifischen Ozondosen nicht ausgeschlossen werden (siehe Abbildung 73).

Während für den Betrieb der Ozonung der DOC- und Nitritgehalt die maßgebenden beeinflussenden Faktoren sind, ist die Eliminationsleistung von organischen Spurenstoffen im granulierten Aktivkohle-Druckfilter vom DOC-Gehalt und den Konzentrationen an organischen Spurenstoffen im Zulauf des Filters abhängig. Sind diese niedriger als die korrespondierende Beladung der Aktivkohle, so kommt es zu Desorptionsprozessen. Besonders stark kann dieser Effekt für Acesulfam K beobachtet werden, wo in den Monaten Juni, Juli,

September, November 2018 und Januar 2019 die Ablaufkonzentrationen des granulierten Aktivkohle-Druckfilters über den Zulaufkonzentrationen lagen.

Für die Planung einer weitergehenden Abwasserreinigung ist die Charakterisierung des Kläranlagenablaufs über ein Jahr für pH, Temperatur, DOC/TOC, Nitrit, Schwebstoffe, SAK und ausgewählte organische Spurenstoffe empfohlen.

4.3 Dimensionierung und Betrieb der weitergehenden Abwasserreinigung mit Ozonung und Aktivkohle

Die Dimensionierung und Planung der weitergehenden Behandlungsstufe ist vor allem von der jeweiligen Abwassermatrix sowie den örtlichen Rahmenbedingungen abhängig. Dennoch können auf Basis der Betriebserfahrungen der „KomOzAk“ Pilotanlage folgende grundlegenden, allgemeingültigen Empfehlungen getroffen werden:

Pufferbecken

Da kleinere Kläranlagen < 10.000 EW (wie die Kläranlage Frauenkirchen) mit einem hohen Anteil an kommunalen Abwasser üblicher Weise einen ausgeprägten Tagesgang aufweisen, wird ein der weitergehenden Abwasserreinigung **vorgeschaltetes Pufferbecken** empfohlen, um hydraulische Spitzen im Tagesgang auszugleichen und somit den Regelungsaufwand der weitergehenden Behandlung zu minimieren.

Im Fall der Kläranlage Frauenkirchen trägt die Mitbehandlung des zwischengespeicherten Regenwetterabflusses, bei geringem Zulauf aus dem Kanal, zur Vergleichmäßigung des Kläranlagenablaufs bei und hat somit einen positiven Einfluss auf die Anlagenstabilität. Die Auswirkungen auf Steuer- und Regelungsstrategie werden im Abschnitt „Steuer- und Regelungsstrategien“ näher erörtert.

Ein vorgeschaltetes Pufferbecken gleicht Schwankungen in Hydraulik und DOC aus, minimiert den Regelungsaufwand speziell für den Ozoneintrag und trägt somit zu einem stabilen Betrieb bei.

Vorfiltration des Kläranlagenablaufs

Basierend auf den Ergebnissen des Vorprojekts „KomOzAk I“ sowie des aktuellen Projekts „KomOzAK II“ wird eine **Vorfiltration des Kläranlagenablaufs** vorgeschlagen, um eine Beeinträchtigung der Ozonung und des nachgeschalteten Aktivkohle-Druckfilters durch Schwebstoffe und Partikel zu vermeiden. Im Dauerbetrieb konnte vor allem in den Frühling- und Sommermonaten ein verstärktes Algenwachstum im Nachklärbecken sowie im Pufferbecken, in dem das Abwasser zwischengespeichert wurde, beobachtet werden. Mit dem Verlegen des installierten Saugkorbes stieg die benötigte Pumpenleistung an, sodass eine aufwendige Reinigung am Saugkorb in kurzen Intervallen notwendig wurde. Zudem führten die Schwebstoffe zu einer vermehrten Biofilmbildung im hydraulischen System der Versuchsanlage und zur Verlegung von Ventilen, was eingangs zu vermehrten Abschaltungen der Anlage führte. Erst durch eine Verbesserung der Schwebstoffentfernung aus dem Pufferbecken konnte ein durchgehend stabiler Betrieb erreicht werden.

Um einen reibungslosen Betrieb der Anlage zu gewährleisten, wird für eine weitergehende Abwasserreinigung eine technische Vorfiltration des Kläranlagenablaufs mittels eines feinen Trommelsiebs oder Tuchfilters empfohlen. Dies bewirkt u.a. eine Reduktion der Rückspülintervalle. Weitere Vorteile liegen in einer damit verbundenen weitergehenden Entfernung von Mikroplastik und einer Aufwertung der Ablaufqualität für interne Wiederverwendung (Spül- und Kühlwasser). Konkret bieten sich Tuchfilteranlagen (z.B. mit Polstoffen) an, in denen der Schwebstoffgehalt um bis zu 80 % reduziert wird.

Durch eine Vorfiltration kann die Anlagenstabilität erhöht werden und eine zusätzliche Entfernung von Mikroplastik erfolgen.

Materialauswahl

Obwohl die Anwendung von Ozon bereits erhöhte Kriterien an die Auswahl des Materials stellt- *Edelstahl Typ 1.4571*- (hohe Beständigkeit gegen Rost und Säure) wurden in der Versuchsanlage bereits nach wenigen Wochen **Korrosionserscheinungen**, genauer ein „Rost-Schleier“, an den Sonden entdeckt. Dies verstärkte sich mit zunehmender Projektdauer und bereits nach wenigen Monaten im Dauerbetrieb kam es schließlich zu Lochfraß an den Ozonreaktoren und dem granulierten Aktivkohle-Druckfilter. Die Anlage musste in Folge außer Betrieb genommen werden, um die Schäden beheben zu können. Der Lochfraß wird durch die erhöhten Chlorid Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage Frauenkirchen (im Mittel 300 mg/L), die weit über den Konzentrationen die normalerweise im kommunalen Abwasser erwartet werden (ca. 100 mg/L), induziert. Um Korrosionsschäden vorzubeugen

ist bei der Wahl der Werkstoffqualität, eine Analyse und Miteinbeziehung der Anionen- und Kationen sowie der Leitfähigkeit über einen längeren Zeitraum, unbedingt erforderlich. Zudem können die Korrosionserscheinungen durch eine geeignete Beschichtung der Reaktoren verhindert werden, was jedoch für den Großteil der Rohrleitungen und Einbauten (Ventile; Schieber; Drosselklappen usw.) nicht möglich ist.

Eine Analyse der Ionenzusammensetzung im zu behandelnden Abwasser stellt die Grundlage für eine geeignete Materialwahl dar und hilft gemeinsam mit den planerischen Aspekten dem Vorbeugen von Korrosionsschäden.

Frostschutz

Da einige Anlagenteile der Pilotanlage außerhalb der beheizten Container angebracht waren (z.B. Offgasleitung, Wasserfalle, Ventile, Abfluss der Spektrometersonden), musste eine Begleitheizung installiert werden, um ein Einfrieren dieser zu vermeiden. Vieler dieser Bauteile führen nur sehr geringe Wassermengen bzw. sind kaum oder nicht durchflossen und sind deshalb besonders anfällig gegenüber Einfrieren. Gleichzeitig sind sie jedoch essenziell für den Betrieb der Anlage (Teilströme für Messungen, Probenahme, Rückspülungen). Eine weitere Herausforderung war es, die isolierten Anlagenteile weiterhin für Reinigung und Wartung zugänglich zu machen.

Es sollte daher bereits bei der Planung auf geschickte Rohrführung geachtet werden bzw. eine Einhausung kritischer Anlagenteile erfolgen. Im Gegensatz zur Versuchsanlage werden in einem Full-Scale Betrieb die Reaktoren oder Becken ohnehin eingehaust bzw. die Leitungen frostfest verlegt, weshalb ein zusätzlicher **Frostschutz** nicht zwingend notwendig ist.

Alle Anlagenteile müssen vor Frost geschützt sein und ein Einfrieren verhindert werden.

Reinigung der UV/VIS-Sonden

Da das Steuer- und Regelungskonzept des Ozoneintrages in der Versuchsanlage auf UV-Absorptionsspektroskopie beruht, ist die Reinigung der Sonden zur Gewährleistung eines stabilen Betriebs essenziell. Auf der „KomOzAk“ Pilotanlage kamen zwei unterschiedliche Sonden-Reinigungsstrategien zum Einsatz. Einerseits eine Druckluftreinigung durch die vom Hersteller der Sonden eingebauten Düsen und zum anderen eine intervallgesteuerte Bürstenreinigung. Da sich die Sonden des Ablaufs der ARA (FK-AB) in der Druckleitung zur

KomOzAk-Anlage befinden, musste zusätzlich ein besonderes Augenmerk auf die Entlüftung des Zulaufs zu den Sonden gelegt werden. Luftblasen würden massiv das Absorptionsspektrum beeinflussen und die Messwerte für die Steuer- oder Regelung unbrauchbar machen (Schachtler and Hubaux 2016). Beide der eingesetzten Methoden zur Reinigung konnten jedoch eine regelmäßige, manuelle Reinigung durch das Personal der ARA nicht ersetzen. Das manuelle Reinigungsintervall der Zulaufsonden hängt vom Wachstum des organischen Bewuchses ab, welcher vermehrt in den wärmen Perioden auftritt und zudem durch den Schwebstoffanteil gefördert wird. Besonders die im Ablauf der Ozonung eingebaute Sonde (für die Δ SAK-Regelung) zeigte nach nur 48 h nach Reinigung bereits wieder einen deutlichen Drift im Messsignal, was zum einen auf Korrosionserscheinungen und zum anderen auf biologische Aktivität zurückzuführen ist (siehe Kapitel 3.2.4.2, Sondendrift). Um die Notwendigkeit einer manuellen Reinigung feststellen zu können, muss vom Kläranlagenpersonal oder mittels geeigneter Software der Verlauf des Messsignals überwacht werden um eine Drift zu erkennen. Zudem ist darauf hinzuweisen, dass die vom Hersteller empfohlene Anströmgeschwindigkeit sowie Durchfluss und Anströmungsrichtung der Sonden eingehalten werden, um aussagekräftige Messwerte zu erhalten (Schachtler and Hubaux 2016).

Eine geeignete Durchströmung der Messzelle, das Verhindern von Luftblasen und eine automatische Reinigung der Sonden ist unabdingbar für eine funktionierende Steuerung oder Regelung. Zusätzliche manuelle Wartungen können durch die automatische Reinigung jedoch nicht ersetzt werden.

Energiesparpotentiale

Die im Versuchsbetrieb während der Projektdauer erhobene spezifische Energieverbrauch liegt mit $0,23 - 0,35 \text{ kWh/m}^3$ im oberen Bereich der von Bolle und Pinnekamp (2015) erhobenen Literaturdaten für den Energieverbrauch von Ozonungsstufen, der mit $0,04$ bis $0,3 \text{ kWh/m}^3$ bzw. $3,6-27 \text{ kWh/E/a}$ angegeben wird.

Eine Berechnung des Energieverbrauchs für die Ozonproduktion unter Heranziehen von üblichen Literaturwerten (15 kWh/kg O_3) ergibt im Projekt einen theoretischen Anteil der Ozonung am aufgezeichneten Energieverbrauch der Versuchsanlage in Frauenkirchen von etwa 10 bis 20% (Berechnungsbasis: Medianwerte). Basierend auf dem tatsächlichen Energieverbrauch des Ozongenerators (berechnet aus Leistungskurve des Ozonerzeugers ohne Kühlung, Restozonvernichtung und Ozoneintrag über die Injektorpumpen) ergeben sich nur halb so hohe Werte. Beide Zahlen veranschaulichen deutlich, dass der Energieverbrauch im Fall der Anlage in Frauenkirchen primär und dominant von der Pumpenergie verursacht

wird. Bei zwei weitergehenden Abwasserreinigungsanlagen (Duisburg-Vierlinden und Schwerte) belief sich der Anteil der Pumpenergie ebenso auf 50 bis 63 % (ARGE 2014). Damit nimmt eine Optimierung der hydraulischen Planung unter Berücksichtigung der standortspezifischen Gegebenheiten einen wesentlichen Stellenwert bei der Implementierung einer weitergehenden Reinigungsstufe und im Energiebedarf ein.

Multipliziert mit dem einwohnerspezifischen Abwasseranfall von 73 m³/EW/a ergibt sich für die KomOzAk-Versuchsanlage ein elektrischer Energieverbrauch für die weitergehende Abwasserreinigung von 17,1 bis 25,4 kWh/EW/a. Der elektrische Energieverbrauch von österreichischen Kläranlagen, die beim ÖWAV-Abwasserbenchmarking teilgenommen haben, liegt im Median über alle Größenklassen bei 37 kWh/EW/a bzw. für Gruppe 2 (5.000-20.000 EW), der die ARA Frauenkirchen zugeordnet werden kann, bei 48 kWh/EW/a. Stellt man die theoretisch berechnete Schwankungsbreite von 17,1 bis 25,4 kWh/EW/a dem Energieverbrauch für Kläranlagen der Gruppe 2 gegenüber, ergibt sich aus den Projektergebnissen ein zusätzlicher Energiebedarf für die weitergehende Abwasserreinigung von 36 – 53 %, die jedoch, wie oben ausgeführt, primär aus dem (projektspezifischen) hohen Anteil der Pumpenergie resultiert. Wird ausschließlich der Energiebedarf für die Ozonung, d.h. ohne Pumpenergie berechnet, so liegt der zusätzliche Energiebedarf bei etwa 10 %, bezogen auf Größenklasse 2.

Der Energieverbrauch des granulierten Aktivkohle-Druckfilters wurden in diesem Projekt nicht separat erfasst, ist jedoch ausschließlich von maßgeblichen Volumenstrom und dem Rückspülintervall abhängig. Im Abschlussbericht des Projekts „Energiebedarf von Verfahren zur Elimination von organischen Spurenstoffen/Phase I“ wurde der Verbrauch mit 0,01 – 0,06 kWh/m³ (entsprechend 0,7 bis 4,4 kWh/EW/a, umgerechnet mit 200 L/EW/d) angegeben (Bolle and Pinnekamp 2011).

Durch eine optimierte hydraulische Planung kann der Energiebedarf von Ozonungs-Aktivkohle-Anlagen maßgeblich reduziert werden.

Auslegung und Betrieb der Ozonung

Die Dimensionierung einer Ozonung ist im Wesentlichen von folgenden bestimmenden Betriebsgrößen abhängig:

- (spezifische) Ozondosis
- Zu behandelnder Volumenstrom
- Matrix (qualitative Abwasserzusammensetzung)

Die Auswahl des Setpoints für die spezifische Ozondosis ist auch abhängig vom Steuer- und Regelungskonzept des Ozoneintrags: während eine Δ SAK-Regelung, den DOC- und Nitritgehalt des Abwassers in der Ozonzugabe berücksichtigt, sollten bei DOC-Frachtproportionaler Dosierung die Auswirkungen von Nitrit auf die Ozondosis berücksichtigt werden. Bei einer durchflussproportionalen Dosierung des Ozons, sollte eine Berechnung der Schwankungsbreite der gewählten spezifischen Ozondosis, auf Basis der maximalen DOC- und Nitritkonzentrationen erfolgen. Nitrit reagiert mit Ozon mit einer Stöchiometrie von 1:1, d.h. 1,0 mg $\text{NO}_2\text{-N}$ verbraucht 3,43 mg O_3 .

Im Ablauf der Kläranlage Frauenkirchen betrug der mittlere DOC-Gehalt $4,53 \pm 0,73$ mg/L und die mittlere Nitrit Konzentration $0,14 \pm 0,18$ mg/L. In Abbildung 72 ist der Einfluss von Nitrit auf die spezifische Ozondosis bei maximalem (MW + σ), mittlerem und minimalem (MW - σ) DOC-Gehalt für die ausgewählten Dosen von 0,5 und 0,7 g O_3 / g DOC dargestellt.

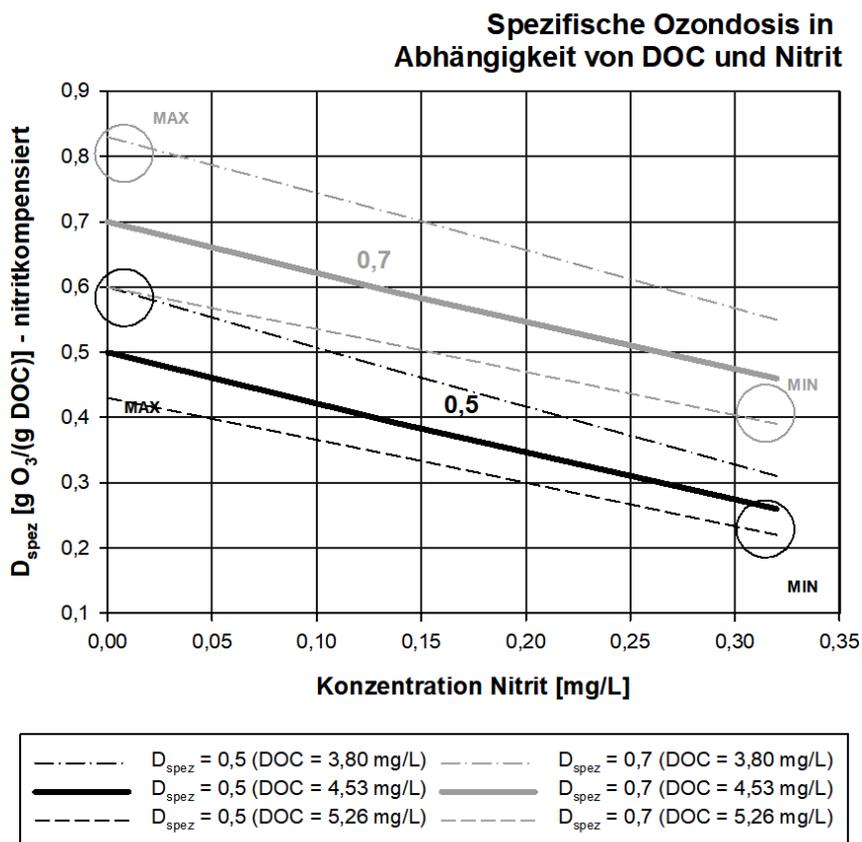


Abbildung 72: Auswirkungen von schwankenden DOC- und Nitrit-Gehalten des Ablaufs der Kläranlage Frauenkirchen auf die spezifische Ozondosis (nitritkompensiert)

Bei einer gewählten spezifischen Ozondosis von $0,7 \text{ g O}_3 / \text{g DOC}$ ergibt sich basierend auf den Schwankungen der DOC- und Nitrit Konzentrationen bei DOC-Frachtproportionaler Dosierung eine Schwankungsbreite der effektiven Ozondosis von $0,38 - 0,83 \text{ g O}_3 / \text{g DOC}$. Bei einer spezifischen Ozondosis von $0,5 \text{ g O}_3 / \text{g DOC}$, liegt der Schwankungsbereich zwischen $0,22$ und $0,60 \text{ g O}_3 / \text{g DOC}$.

Die organische Hintergrundmatrix des Abwassers und Nitrit haben einen wesentlichen Einfluss auf die effektive Ozondosis, weshalb diese beiden Parameter bei der Auslegung der Ozonung berücksichtigt werden müssen.

Eine höhere Ozondosis resultiert zwar in einer besseren Entfernung von Spurenstoffen, gleichzeitig steigt jedoch das Potential zur Bildung von Bromat (Soltermann et al. 2016) und anderen Oxidationsnebenprodukten (Völker et al. 2019).

Die Reaktionszeit als Funktion des Volumenstroms und des Reaktionsvolumens hängt im Wesentlichen von der Ozonzehrung des Abwassers ab, da aus ökonomischen, wie sicherheitstechnischen Gründen angestrebt werden sollte, dass das Ozon im Reaktor völlig abreagiert. Ein völliges Abreagieren des Ozons kann bei 20 min angenommen werden, wobei eine Optimierung in Hinblick auf Minimierung der Reaktionszeit (und damit des benötigten Reaktionsvolumens) durch Labortests mit dem zu behandelnden Abwasser erfolgen kann.

Wesentlich für einen funktionierenden Betrieb einer Ozonung ist die Steuerung und Regelung der Ozondosis, die aufgrund der Relevanz in einem eigenen Kapitel (4.4) behandelt wird.

Eine wesentliche Optimierung sowohl auf die Spurenstoffentfernung als auch auf toxikologische Endpunkte (z.B. Gentoxizität) wird mit Kombination einer Ozonung und einer biologischen Nachbehandlung erreicht. Im gegenständlichen Projekt gemäß der KomOzAk-Technologie ist dies ein aus Ozonung und biologisch aktiviertem Aktivkohlefilter bestehendes Multibarrierensystem. Auf Basis der Ergebnisse zur Spurenstoffentfernung und Gentoxizität (Kap. 4.7-4.8) wird diese Kombination generelle für die Konzeptionierung weitergehender Abwasserreinigung empfohlen. Die Auslegung der Aktivkohlestufe wird im folgenden Kapitel erläutert.

Auslegung und Betrieb des granulierten Aktivkohle-Druckfilters

Die Dimensionierung von granulierten Aktivkohlefiltern ist im Wesentlichen von drei bestimmenden Betriebsgrößen abhängig: der Kontaktzeit **-empty bed contact time- (EBCT)** des behandelten Abwassers mit der Aktivkohle, dem Volumenstrom und der Matrix des zu behandelnden Wassers. Eine erhöhte EBCT resultiert in einer höheren Elimination der organischen Spurenstoffe, hat jedoch einen höheren Raumbedarf zur Folge. Generell hängt die Wahl der optimalen EBCT stark von der jeweiligen Abwassermatrix und Vorbehandlung ab. Obwohl Literaturstudien (Benstoem et al. 2017, Fundneider T. 2018) über eine gesteigerte Reinigungsleistung bei einer EBCT von > 20 Minuten berichten, wurde im vorliegenden Projekt eine vergleichsweise geringe EBCT von 13,5 Minuten gewählt, da das biologisch gereinigte Abwasser in Frauenkirchen einen vergleichsweise geringen DOC-Gehalt, welcher als Hauptkompetitor für Adsorptionsplätze an der Kohle fungiert (Summers et al. 2013, Zietzschmann et al. 2014), aufweist und ein Großteil der organischen Spurenstoffe bereits in der Ozonung entfernt wurden und somit nicht mehr adsorptiv zu entfernen waren. Die in Kapitel 3 dargestellten Vergleiche zeigen, dass trotz der geringen EBCT von 13,5 Minuten, auch bei hohen Bettvolumina über 25.000 BV, die meisten Indikatorsubstanzen (alle, außer Acesulfam K) zu > 80 % entfernt wurden und niedrigere Eliminationsleistungen der Ozonung (z.B. infolge Nitrit im Ablauf der Kläranlage) durch den granulierten Aktivkohle-Druckfilter im Sinne eines Multibarrieren Systems effektiv ausgeglichen werden konnten.

Die Wahl der EBCT hängt maßgeblich vom DOC-Gehalt des Abwassers ab, kann aber beim Einsatz des Aktivkohlefilters als biologische Nachbehandlung (BAC) geringer gewählt werden als bei Betrieb des Filters als Stand-Alone.

Im vorliegenden Pilotprojekt musste die **Rückspülung** manuell durch das Kläranlagenpersonal durchgeführt werden. Die vorhandenen Einrichtungen (max. Volumenstrom < 30 m³/h) konnten die gepackte Schüttung jedoch nach etwa 6-monatiger Betriebszeit nicht wieder lockern, wodurch es zu vermehrten Betriebsausfällen aufgrund eines zu hohen Betriebsdruck kam. Erst der Einsatz einer Hochdruckkranze führten zu einer erneuten Verlängerung des Rückspülintervalls auf 1 x pro Woche (davor 1 x Tag). Im Full-Scale Betrieb sollte die Rückspülung des (Druck)filters auf jeden Fall automatisiert durch ein Luft-Wasser Gemisch durchgeführt werden. Eine Vorfiltration des Kläranlagenablaufs, wie oben angeregt, resultiert zudem in einer geringeren Schwebstoffbeladung des Filters und somit verlängerten Rückspülintervallen (siehe Abschnitt „Vorfiltration des Kläranlagenablaufs“).

Eine automatische Rückspülung des granulierten Aktivkohlefilters mit Wasser-Luft ist unabdingbar für einen stabilen Betrieb.

Die biologische Aktivierung des granulierten Aktivkohlefilters erfolgt infolge der Verfügbarkeit von Sauerstoff (ozoniertes Abwasser weist eine Sauerstoffübersättigung auf) und Nährstoffen und kann etwa anhand der beobachteten Stickstoffumsätze (Bildung von Nitrit) oder BSB₅ Entfernung abgeschätzt werden. Da die höchsten Stickstoffumsätze im BAC Filter in den Monaten August und Dezember aufgetreten sind, ist eine Hemmung der Bakterien durch tiefe Temperaturen nicht zu beobachten. Durch das verringerte Porenvolumen aufgrund des Biofilmwachstums ist eine Erhöhung der Filterwirkung zu beobachten, was allerdings zu erhöhten Rückspülintervallen führt. Nach Einsatz der Hochdrucklanze (ab Februar 2019) konnten keine ausgeprägten Stickstoffumsätze mehr beobachtet werden. Durch die erhöhte Spülkraft der Lanzenspülung wurde offensichtlich ein großer Teil des aufgewachsenen Biofilms abgetragen (Fundneider T. 2018, Gibert et al. 2013). Im Projekt wurde ebenfalls überprüft, ob sich ein Druckanstieg im Filter nach Trockenfallen und Aufbrechen der Kolmation hintanhaltend lässt. Da es allerdings nur 10 Tage nach Beginn der Bearbeitung dieser Fragestellung zu einem längeren Ausfall der gesamten Anlage kam, konnten keine eindeutigen Schlüsse gezogen werden. Das Wachstum des Biofilms wurde in jedem Fall negativ durch das Trockenfallen beeinflusst und der GAC Filter zeigte in Zeiträumen nach längeren Anlagenausfällen > 24 h wesentlich geringere biologische Aktivitäten.

Die biologische Aktivierung des Aktivkohlefilters kann aus den Stickstoffumsätzen abgeleitet werden.

Der granulierten Aktivkohlefilter zeigte auch nach > 30.000 BV **Standzeit** genügend adsorptive Restkapazität, um organische Spurenstoffe zu eliminieren, obwohl er bereits ab etwa 2.000 BV als BAC zu bezeichnen ist. Beim am 09.04.2019 durchgeführten Arzneimittelscreening (28.854 BV), wurden im Ablauf des AK-Filters nur bei 3 von 26 noch nach der Ozonung enthaltenen organischen Spurenstoffe Desorptionvorgänge beobachtet (Acesulfam K, Koffein, Gabapentin). Bei den restlichen 23 Stoffen konnte trotz der hohen BV eine weitere Entfernung beobachtet werden. Der granulierten Aktivkohlefilter im Multibarrierenprinzip in Frauenkirchen wies bei über 30.000 BV noch die nötige Kapazität auf, um die Indikatorsubstanzen zusätzlich zu reduzieren. Da die Standzeit des granulierten Aktivkohlefilters stark von der jeweiligen Abwassermatrix (vor allem vom DOC-Gehalt) und der jeweiligen

Vorbehandlung (Membranfiltration, Ozonung) abhängt, sind generelle Aussagen schwer zu treffen.

Bei Einsatz des AK-Filters als Nachbehandlungstufe einer Ozonung können in einem Multibarriersystem Standzeiten $\gg 30.000$ BV realisiert werden.

4.4 Steuerungs- und Regelungsstrategien

Die Ozondosis sollte gemäß dem Durchfluss und der vorhandenen DOC- sowie Nitrit- Konzentration erfolgen, um eine Überdosierung (gelöstes Ozon im Ablauf vorhanden) oder Unterdosierung (geringere Eliminationsleistung) zu vermeiden. Dafür sind folgende Steuer- und Regelungskonzepte möglich, die in weiterer Folge diskutiert werden. Während die „durchflussproportionale“ und „DOC-Frachtproportionale“ Dosierung des Ozons dem Konzept einer „Steuerung“ entsprechen und allein von den Eingangsparametern Durchfluss und DOC-Konzentration abhängen, werden bei der Δ SAK-Regelung neben Eingangs- auch Ausgangsparameter im Ablauf der Ozonung betrachtet.

- **Durchflussproportionale Ozondosierung:** Die Steuerung der Ozondosis erfolgt proportional zum aktuellen Volumenstrom des zu behandelnden Abwassers. Der Vorteil dieser Strategie ist der einfache und robuste Eingangsparameter, da der Durchfluss mittels magnetisch-induktiven Durchflussmessung (MID) sehr genau gemessen werden kann. Aufgrund von Schwankungen im DOC-Gehalt des Abwassers sowie dem Vorhandensein von Nitrit kann es jedoch zu einer Über- oder Unterdosierung der Ozonmenge kommen, da diese Aspekte in der Steuerung nicht berücksichtigt werden. Für beide Parameter (DOC und Nitrit) wird basierend auf durchgeführten Voruntersuchungen bzw. der laufenden Eigenüberwachung ein fixer Wert festgelegt, der manuell angepasst werden muss.
- **DOC-Frachtproportionale Ozondosierung:** Zusätzlich zum Durchfluss wird der aktuelle DOC-Gehalt des Abwassers durch DOC-Analysatoren gemessen oder aus den Spektren von UV-Sonden modelliert. Daraus wird die aktuelle DOC-Fracht berechnet und basierend darauf die Ozondosierung gesteuert. Durch die dynamische Regelung der Ozondosis, kann eine Über- oder Unterdosierung des Ozons weitestgehend vermieden werden. Nitrit wird jedoch auch in diesem Fall nicht erfasst, wodurch bei Auftreten von Nitrit eine Ozon-Unterdosierung erfolgt. Die Online-Bestimmung des DOC-Gehalts

gestaltet sich nicht unaufwändig, da sowohl Autoanalyser als auch UV-Sonden einen erhöhten Personaleinsatz, Betriebskosten und Anschaffungskosten mit sich ziehen, was sich somit nur bei „größeren“ Anlagen rechnet.

- **ΔSAK-Regelung:** Bei der ΔSAK-Regelung werden die Zu- und Ablaufspektren der Ozonung gemessen und die Ozondosierung anhand einer vorgegebenen prozentuellen Entfernung des spektralen Absorptionskoeffizienten regelt. Die Regelung kann anhand des SAK₂₅₄ erfolgen. Vorteil dieser Regelungsstrategie ist, dass durch Nitrit verursachte erhöhte Ozonzehrungen automatisch ausgeglichen werden. Der Nachteil dieser Regelungsstrategie ist der zeitliche Aspekt des ΔSAK. Bei Schwankungen des Zulaufes muss das zu behandelnde Wasser erst die Ozonung passieren, um in weiterer Folge die Auswirkungen der Schwankungen im Ablauf der Ozonung erfassen und darauf reagieren zu können, was einen erhöhten Regelungsaufwand bedeutet um das Auftreten von Rückkoppelungen (Schwingkreisen) zu vermeiden. Ein weiterer Nachteil kann darin gesehen werden, dass (mindestens) zwei UV-Sonden dafür benötigt werden und sich somit auch der Wartungsaufwand und die Anschaffungskosten verdoppeln.

Die unterschiedlichen Steuer- und Regelungsstrategien wurden am Standort Frauenkirchen verglichen und evaluiert. Die Ozondosierung im Dauerbetrieb erfolgte „DOC-Frachtproportional“ anhand des aus den Spektren der UV-Sonde modellierten DOC-Gehalts. Trotz automatischer Druckluftreinigung hing die Qualität der Modellierung stark vom manuellen Reinigungsintervall der Sonden ab. Im Zulauf zur Ozonung wurde parallel die Reinigung durch eine Bürste und durch Druckluft untersucht. Beide automatischen Reinigungssysteme konnten jedoch eine Drift der Sondenmesswerte nach circa einer Woche nicht vermeiden (siehe Abschnitt „Reinigung der Sonden“, Kap. 4.3). Da vor Beprobungen die Sonden immer manuell gereinigt wurden, stimmten die modellierten Werte mit den im Labor gemessenen gut überein. Nur bei vereinzelt Messkampagnen (v.a. Jänner 2019) traten erhöhte Nitrit-Konzentrationen in der Größenordnung von 0,3 mg NO₂-N/L im Ablauf der Nachklärung auf, welche in der Modellierung nicht erfasst wurden, was eine Unterdosierung des Ozons zur Folge hatte.

Wurde das Wartungsintervall der UV-Sonden überschritten und wurden deshalb zu geringe oder hohe DOC-Gehalte modelliert, die außerhalb der Plausibilitätsgrenzen lagen, wurde auf durchflussproportionale Ozondosierung als „Fall-Back“ Steuerung umgeschaltet und die Anlage mit einem konstanten DOC-Gehalt als Ersatzwert (4 mg/L) betrieben. Dieser Wert wurde durch paralleles Monitoring bestimmt. Da das biologisch gereinigte Abwasser in Frauenkirchen durch die Mitbehandlung von Regenwasser und die Pufferung im UV-Becken einen sehr konstanten DOC aufwies, konnte eine Unter- bzw. Überdosierung i.d.R.

vermieden werden. Schwankungen des DOC-Gehalts und damit Schwankungen der spezifischen Ozondosis nach unten konnten durch den nachgeschalteten granulierten Aktivkohle-druckfilter ausgeglichen und somit eine ausreichende Eliminationsleistung gewährleistet werden.

Die Regelung der Ozondosis anhand des Δ SAK konnte in Frauenkirchen nicht über einen längeren Zeitraum untersucht werden, da sich die vorhandene Reinigung (Druckluftspülung bzw. alternativ eine Bürstenreinigung) der Sonde im Zulauf zur Ozonung sowie die Druckluftreinigung der Sonde im Ablauf der Ozonung als unzureichend erwiesen. Im Ablauf der Ozonung konnte eine Drift des Messsignals innerhalb von 48 h beobachtet werden und hätte somit zu einem erhöhten Wartungsintervall (tägliche Wartung) geführt. Während der Kampagnen wurden die SAK_{254} -Werte im Labor ermittelt und die nitritkompensierte Ozondosis wurde a posteriori berechnet. Der Vergleich der nominalen (nicht nitritkompensierten) und nitritkompensierten spezifischen Ozondosis in Abhängigkeit der Nitritkonzentration ist in Abbildung 73 veranschaulicht.

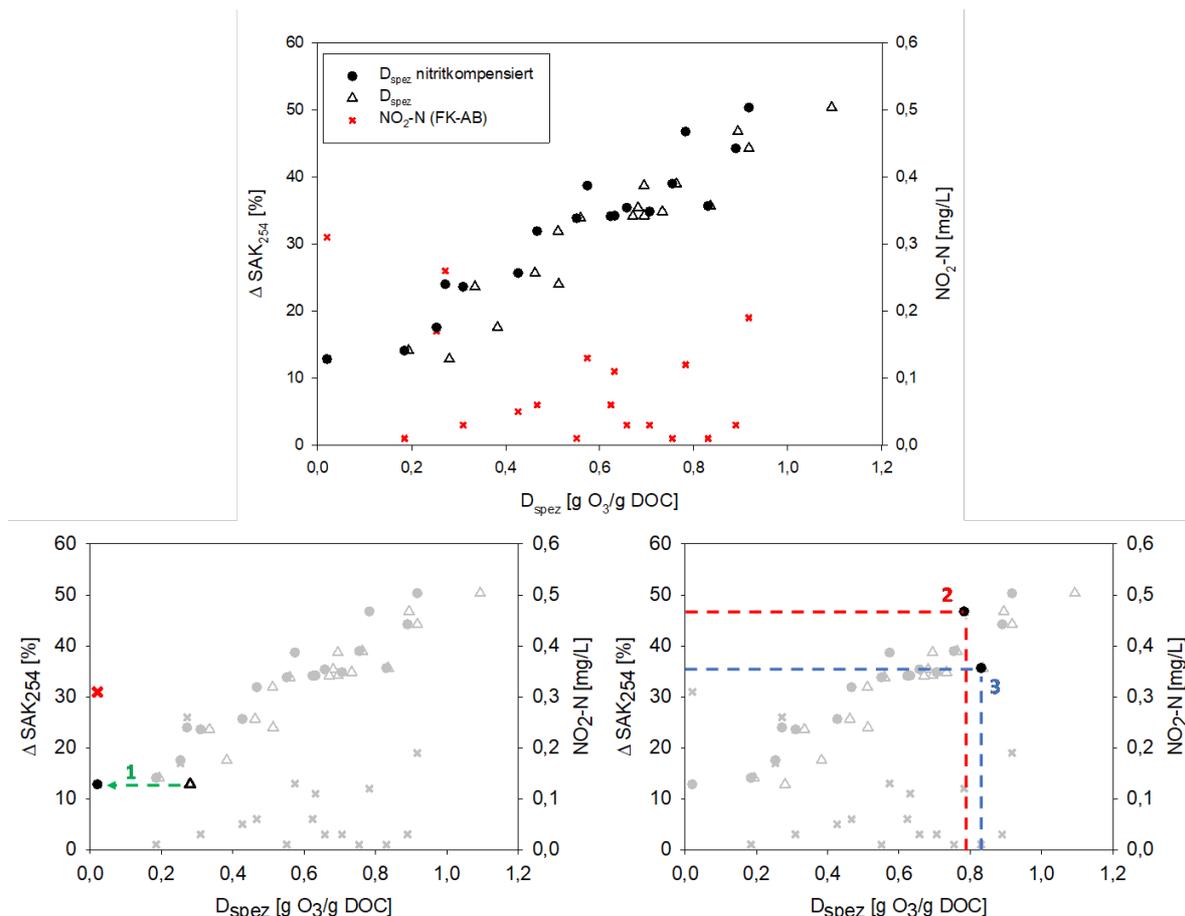


Abbildung 73: Auswirkungen von Nitrit auf eine DOC-Frachtproportionale Steuerung und eine Δ SAK-Regelung

In Abbildung 73 (unten links) wird für ein hervorgehobenes Beispiel (grüner Pfeil) aus dem Routinebetrieb verdeutlicht, dass die mittels DOC-Frachtproportionaler Dosierung gesteuerte spezifische Ozondosis von nominal etwa 0,3 g O₃/g DOC tatsächlich in einer deutlich niedrigeren effektiven Ozondosis von etwa 0,02 g O₃/g DOC resultierte, da zu diesem Zeitpunkt eine signifikante Ozonzehrung durch Nitrit erfolgte. Wäre die Dosierung anhand des ΔSAK_{254} geregelt worden, wäre die zusätzliche Ozonzehrung durch Nitrit automatisch ausgeglichen worden. Doch selbst wenn kein Nitrit vorhanden ist, kommt es aufgrund der Diversität der Abwassermatrix (organische Bestandteile) bei derselben effektiven Ozondosis zu unterschiedlichen ΔSAK -Reduktionen (siehe rote und blaue Linien in Abbildung 73). Die Korrelationen der Entfernung von organischen Spurenstoffen mit dem SAK_{254} werden in Kap. 4.7.1 erörtert.

Die Wahl der geeigneten Steuer- und Regelungsstrategie hängt im Wesentlichen von den Fluktuationen der Abwassermatrix (Zusammensetzung des Abwassers) und der Sensibilität des Vorfluters (Toleranz gegenüber Spitzen) ab. Während für Anlagen mit geringen DOC-Schwankungen im Ablauf und einem eventuellen Pufferbecken eine „durchflussproportionale“ Steuerung als ausreichend erachtet wird, erfordern schwankende Zusammensetzungen eine aufwändigere Regelungsstrategie. Grundvoraussetzung für eine ausreichende Qualität der Modellierung sind richtige und repräsentative Onlinemesswerte. Daher ist, insbesondere im Kläranlagenablauf, ein automatisiertes und effektives Sonden Reinigungssystem (siehe Kapitel 3.2.4.2) eine Grundvoraussetzung für die Dosierung des Ozons auf Basis von Spektren aus UV-Messungen, wie auch von Schachtler und Hubaux (2019) beschrieben. Soll die Dosierung des Ozons „durchflussproportional“ erfolgen, sollte eine regelmäßige Analyse des DOC im Zuge der Eigenüberwachung (monatlich) erfolgen und der entsprechende Fixwert im PLS gegebenenfalls nachjustiert werden, um zumindest saisonale Schwankungen in der Matrix zu berücksichtigen. Zudem sollte mindestens 2 x pro Woche zusätzlich Nitrit durch Küvettentests analysiert werden und ein entsprechender Korrekturfaktor für die durch Nitrit auftretende Ozonzehrung berücksichtigt werden.

Die Auswahl der Steuer- oder Regelungsstrategie hängt von der jeweiligen Anlagengröße, der Zusammensetzung des Abwassers und der Sensibilität des Vorfluters ab.

Für kleinere Anlagen mit gleichmäßiger Abwassermatrix und unsensiblen Vorflutern kann die Steuerung des Ozons durchflussproportional erfolgen. Bei einer schwankenden Abwassermatrix müssen aufwendigere Konzepte wie DOC-Frachtproportionale Steuerung oder eine Δ SAK-Regelung angedacht werden.

4.5 Einbindung in den Routinebetrieb

Eine vierte Reinigungsstufe ist ein komplexerer Verfahrensschritt und bringt neue Aufgaben, Herausforderungen aber auch Gefahrenquellen für das Kläranlagenpersonal mit sich. Um diesen begegnen bzw. diese erkennen zu können, muss ein sicherer, aber auch richtiger Umgang mit eingesetzten Stoffen und Anlagenteilen geschult werden. Aus den Erfahrungen des Vorgängerprojektes KomOzAk I sowie des gegenwärtigen Projektes KomOzAk II sind folgende Punkte zu beachten wobei sich zeigte, dass eine Einbindung in den Routinebetrieb bestehender Kläranlagen bei beiden Projekten kein Problem darstellte.

Sicherheitsaspekte

Die vierte Reinigungsstufe bringt diverse Gefahrenquellen für das Anlagenpersonal mit sich. Das Kläranlagenpersonal muss im sicheren Umgang mit Ozon, Sauerstoff und der eingesetzten Aktivkohle geschult werden. Entsprechende Schutzausrüstung ist bereit zu stellen und auf Funktionstüchtigkeit zu überprüfen. Das Personal sollte zudem die verfahrenstechnische Konzeption der Anlage „verstehen“, um Gefahrenquellen zu erkennen bzw. auf Gebrechen richtig zu reagieren. Weiters ist es notwendig, ein ausführliches Betriebshandbuch bereitzustellen, damit alle Informationen gesammelt und jederzeit verfügbar sind.

Der Betrieb der weitergehenden Behandlung durch Ozon / Aktivkohle erfordert eine ausreichende Betriebseinschulung und sicherheitstechnische Berücksichtigung.

Rundgänge

Eine Ozonung weist zahlreiche Zu- und Ableitungen des Ozon- /Sauerstoffgemisches auf, die regelmäßige optische und olfaktorische (Ozon hat einen stechenden Geruch) Überprüfungen erfordern, um eventuelle Lecks schnell zu erkennen und ein Austreten des Ozon-Sauerstoffgemisches in die Umwelt zu verhindern. Es können auch Schäden an den Reaktoren/Becken sowie an der Verrohrung durch die Ozonung bzw. Abwasserzusammensetzung entstehen (siehe Kap. 3.2.4), die schnellstmöglich erkannt und behoben werden müssen, um einen sicheren und stabilen Betrieb gewährleisten zu können. Falls eine DOC bzw. Δ SAK-Regelung im Einsatz ist, sollten auch die Sonden, Reinigungs- und ggf. andere Messeinrichtungen optisch überprüft werden. Eine erhöhte Aufmerksamkeit in der Prozessleitzentrale ist aufgrund der zusätzlichen Messungen zur Garantie eines stabilen Betriebs erforderlich.

Optische und olfaktorische Überprüfungen müssen täglich durchgeführt werden.

Wartung

Eine Stufe zur weitergehenden Abwasserreinigung erhöht natürlich auch den Wartungsaufwand für das Kläranlagenpersonal. Es hat sich gezeigt, dass ein geeigneter Wartungsplan hilft, den Wartungsaufwand zu minimieren und die Betriebsstabilität zu erhöhen. Werden erst im Gebrechensfall Maßnahmen gesetzt und Instandhaltungsarbeiten durchgeführt, so führt dies zu einem höheren Zeit- und Finanzaufwand sowie längeren Standzeiten. Ein Wartungsplan hilft auch, Verschleißteile bzw. Verbrauchsmaterialien rechtzeitig zu bestellen, da diese oftmals längere Lieferzeiten haben. Dies betrifft insbesondere sicherheitstechnisch relevante Anlagenteile. Bei einer DOC bzw. Δ SAK-Regelung müssen die Sonden je nach Verschmutzungsgrad mehrmals die Woche gereinigt werden.

Ein geeigneter Wartungsplan ist unumgänglich und hilft, einen stabilen Betrieb aufrecht zu erhalten.

Überwachung

Welche Parameter für den Betrieb notwendig sind bzw. herangezogen werden, ist abhängig von der Steuer- und Regelungsstrategie der Anlage, welche die Basis für die Dosierung des Ozons darstellt. Welche Messungen auf der Kläranlage empfohlen werden, ist in Tabelle 19 dargestellt und im folgenden Abschnitt beschrieben.

Tabelle 19: Parameter als Basis für den Betrieb von weitergehenden Abwasserreinigungsanlagen im Rahmen der Eigenüberwachung

Art der Steuerung- oder Regelung	DOC / CSB	Nitrit	ΔSAK_{254}
Durchflussproportional	x	x	x
DOC- Frachtproportional		x	x
DOC- / Nitrit- Frachtproportional			x
ΔSAK_{254}			
Ziel	Anpassung der spezifischen Ozondosis	Anpassung der spezifischen Ozondosis	Elimination der organischen Spurenstoffe

DOC/CSB

Alle Ergebnisse von Forschungsarbeiten zur weitergehenden Abwasserreinigung mit Ozon beziehen sich auf eine spezifische Ozondosis bezogen auf den DOC des zu behandelnden Abwassers, mit oder ohne Berücksichtigung der Nitrit-Zehrung. In der Praxis verfügen Kläranlagen, besonders kleinere kommunale Anlagen, jedoch über keine Laborausstattung zur Bestimmung des DOC-Gehalts. Daher wird für Abwässer mit Schwebstoffgehalten ≤ 5 mg/L alternativ eine Bestimmung des CSB-Gehalts in der Tagesmischprobe des Kläranlagenablaufs (analog der etablierten Eigenüberwachung) und Umrechnung der dadurch ermittelten spezifischen CSB-Ozondosis $D_{\text{spez,CSB}}$ in $D_{\text{spez,DOC}}$ empfohlen. Dieser in Abbildung 74 dargestellte Zusammenhang muss je nach Abwassermatrix individuell erhoben werden. Anhand dieser Berechnung sollte bei jeder CSB Messung kontrolliert werden, inwieweit die aktuell eingestellte Ozondosis der gewünschten Ozondosierung entspricht bzw. ob diese gegebenenfalls angepasst / justiert werden muss.

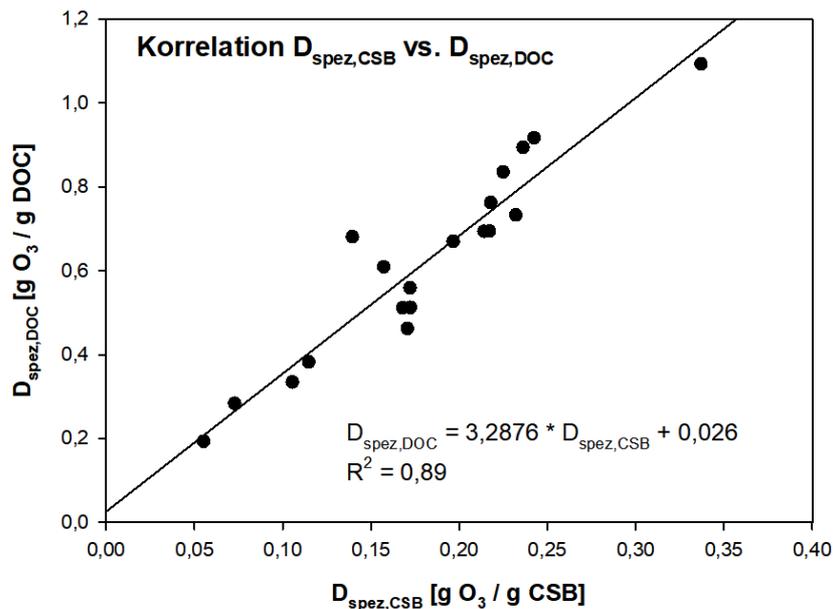


Abbildung 74: Zusammenhang zwischen spezifischer Ozondosis bezogen auf den CSB- und DOC-Gehalt des Abwassers (Beispiel Frauenkirchen)

Nitrit

Da Nitrit ebenfalls mit Ozon reagiert (3,43 g O₃/g NO₂-N), muss dieses für die Ozon-Dosierung unbedingt berücksichtigt werden. Deshalb empfehlen wir eine tägliche Bestimmung des Nitritgehalts im Ablauf der biologischen Stufe, bzw. immer dann, wenn auch die CSB-Messung erfolgt (siehe oben). Tritt Nitrit auf, muss die spezifische Ozondosis entsprechend der stöchiometrischen Ozonzehrung für Nitrit angepasst und entsprechend erhöht werden, um die gewünschte Eliminationsleistung für organische Spurenstoffe gewährleisten zu können. Bei einem Absinken der Nitrit-Werte im Ablauf der konventionellen Anlage muss die Dosis entsprechend wieder nach unten korrigiert werden.

Δ SAK₂₅₄

Um die Elimination von organischen Spurenstoffen ohne aufwändige Analytik überwachen zu können, eignet sich die photometrische Messung des Δ SAK₂₅₄ im Zu- und Ablauf der weitergehenden Abwasserreinigungsanlage. Aus der Entfernung des SAK bei 254 nm kann auf eine prozentuelle Elimination von moderat reagierenden organischen Spurenstoffen (z.B. Benzotriazol) und somit einer Entfernung eines Großteils der organischen Spurenstoffe geschlossen werden (siehe Kapitel 4.7).

Abhängig von der Art der Steuerung/Reglung sollten der SAK₂₅₄ im Zu- und Ablauf bzw. der DOC/CSB- und Nitrit-Gehalt des Zulaufs zur weitergehenden Behandlung im Zuge der betrieblichen Eigenüberwachung erhoben werden.

Überwachung Reinigungseffizienz

Für den Nachweis der technischen Funktionsfähigkeit der weitergehenden Abwasserbehandlungsanlagen sollten ausgewählte organische Spurenstoffe als „technische Indikatormaterialien“ definiert werden und deren Elimination im Multibarriersystem, bestehend aus Ozonung und biologisch aktivierter Aktivkohle, in regelmäßigen Abständen extern überprüft werden. Zusätzlich müssen die jeweiligen Zählerstände der Betriebsmittel (Strom, Sauerstoff) sowie die behandelten Wassermengen permanent aufgezeichnet und dokumentiert werden.

Die im Vollbetrieb erreichte Eliminationsleistung von organischen Spurenstoffen sollte anhand von definierten Indikatormaterialien überprüft werden. Zudem sind die Betriebsmittelverbräuche und die behandelten Wassermengen zu dokumentieren.

4.6 Konventionelle Parameter

4.6.1 Ozonung

Da es bei den üblichen spezifischen Ozondosen für die weitergehende Abwasserreinigung im Bereich von 0,3 bis 0,7 g O₃/g DOC zu keiner maßgeblichen Mineralisierung organischer Verbindungen, sondern zu einem Umbau der organischen Matrix kommt, kann bei der DOC-Ablaufkonzentration keine signifikante Veränderung durch die Ozonung erwartet werden (siehe Abbildung 32). Dem entsprechend wurde im Projekt gemittelt über alle Beprobungen ein DOC-Rückgang durch die Ozonung von 5 % ermittelt. Diese geringe Änderung stimmt mit den Daten überein, die im Bericht von Stapf et al. (2017) für unterschiedliche Ozonanlagen, u.a. Bad Sassendorf (mittlerer DOC: 5,5 ± 1,3 mg/L) und Berlin Ruhleben (DOC-Median: 12,5 mg/L), veröffentlicht sind. Die Transformation der nach der konventionellen Abwasserreinigung biologisch nahezu refraktären Organik resultiert, gemittelt über alle Beprobungen, zum einen in einer Verringerung der CSB-Konzentration um 7 % (Mittelwert) und zum anderen in einer Erhöhung des BSB₅ um 70 % (Mittelwert, siehe Abbildung 31). Ein CSB-Anstieg in einer ähnlichen Größenordnung von 4 - 8 % bei einer mittleren spezifischen Ozonzehrung von 0,7 g O₃/g DOC wurde von Schaar (2017) berichtet. In Stapf et al. (2017) liegt die CSB-Reduktion in Abhängigkeit vom Standort und der spezifischen Ozondosis zwischen 5 und 15 %. In Schaar (2017) lag der ermittelte BSB₅-Anstieg mit 13 und 65 % (0,6-1,1 g O₃/g DOC) teilweise etwas niedriger, während Margot et al. (2011) ebenso einen

mittleren Anstieg von ca. 50 % ermittelte. Der signifikante BSB₅-Anstieg wäre dann bei Grenzwertbetrachtungen zu berücksichtigen, wenn die weitergehende Behandlung allein aus einer Ozonung ohne biologische Nachbehandlung in einem Filtersystem bestehen würde. Basierend auf den Erfahrungen im gegenständlichen Projekt und den Erkenntnissen aus anderen Anlagen, die im DACH-Raum realisiert wurden bzw. werden, ist jedoch von einer Ozonung ohne biologische Nachbehandlung abzusehen.

Selbst bei störungsfreiem Betrieb der biologischen Stufe konventioneller Kläranlagen kann es fallweise zu Nitritkonzentrationen im Ablauf in der Größenordnung von 0,3 bis 0,5 mg/L kommen. Da Nitrit rasch mit Ozon reagiert, ist im Ablauf der Ozonung nicht mehr mit Nitrit zu rechnen. Umgekehrt sollte die Nitritkonzentration jedoch aufgrund seiner Ozonzehrung bei der Ozondosierung berücksichtigt werden. Dies unterstreicht die Bedeutung eines stabilen Kläranlagenbetriebs und einer hohen Reinigungsleistung mit Nitrifikation und Denitrifikation als Voraussetzung für eine Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung. Ammonium hingegen spielt für die Ozonung keine Rolle, da es nicht mit Ozon reagiert.

Ein Teil des refraktären CSB wird durch die Ozonung biologisch verfügbar und führt zu einem Anstieg des BSB₅.

Nitrit reagiert sehr gut mit Ozon und wird somit quantitativ entfernt.

4.6.2 Nachgeschalteter granulierter Aktivkohlefilter

Im granulierten Aktivkohlefilter kann die Elimination von organischen Kohlenstoffverbindungen (DOC) durch Adsorptionsprozesse an der Aktivkohle (vorwiegend niedermolekulare organische Säuren (Zietzschmann et al. 2014)) oder als Folge eines biologischen Abbaus durch den auf der Kohle aufgewachsenen Biofilms (biologisch aktivierter Aktivkohlefilter – BAC) erfolgen. Die Entfernung des DOC nach Ozonung sinkt mit laufender Betriebszeit (steigender Beladung der Aktivkohle) und pendelt sich bei einer stabilen Entfernung von etwa 20 % durch aerobe biologische Abbauprozesse ein. Zusätzlich kann der in der Ozonung gebildete biologisch verfügbare Kohlenstoff (BSB₅) auf das Niveau vor Ozonung reduziert werden.

Die biologische Aktivierung des granulierten Aktivkohlefilters lässt sich aus der Veränderung der Kohlenstoff- und Stickstofffrachten (Abbildung 75) ableiten. Die maximalen Entfernungen von Kohlenstoffverbindungen (vor allem BSB₅, der durch die Oxidation von CSB biologisch verfügbar wird) korrelieren mit den maximalen Stickstoffumsätzen (Ammonium wird

durch Nitrifikanten in Nitrit und Nitrat umgewandelt). Während gelöster BSB₅ auch durch Adsorption an der Aktivkohle und als partikulärer CSB durch Schwebstoffe eliminiert werden kann, ist die Entfernung von Ammonium mit gleichzeitiger Umsetzung zu Nitrat und Nitrit ausschließlich auf biologische Prozesse zurückzuführen.

Zusätzliche Vorteile sind die Filterwirkung des biologisch aktivierten Aktivkohle-Druckfilters, die eine Reduktion der Schwebstoffe und damit des partikulären CSB ermöglicht. Dies wirkt sich positiv auf die Ablaufqualität aus, kann jedoch zu schnellerem Verlegen des Filters führen (siehe Kapitel 4.3).

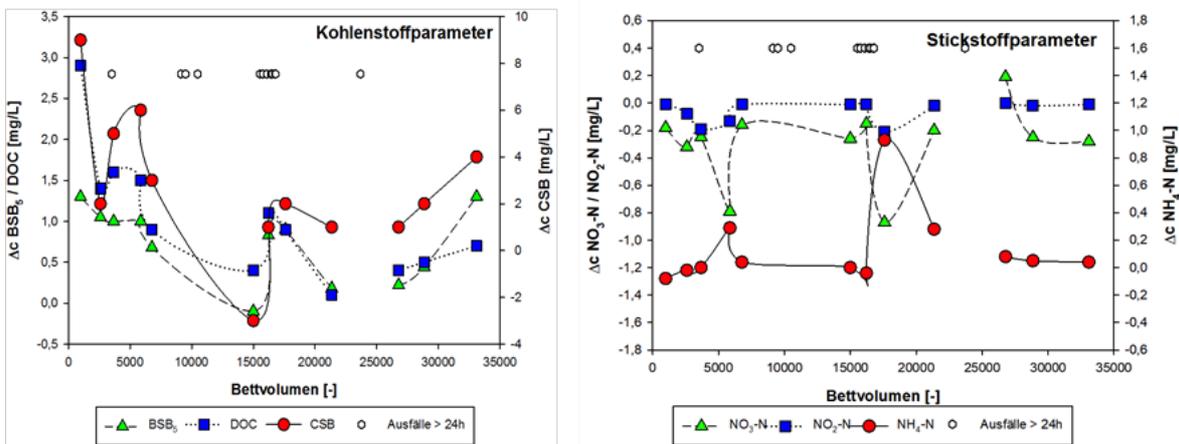


Abbildung 75: Darstellung der absoluten Kohlenstoffumsätze (links) und Stickstoffumsätze (rechts) in Abhängigkeit von den Bettvolumen im granulierten Aktivkohle-Druckfilter

Im granulierten Aktivkohlefilter werden Kohlenstoffverbindungen adsorptiv oder biologisch entfernt. Zusätzlich findet eine weitere Reduktion des Ammoniumgehalts durch Nitrifikation statt.

4.6.3 Multibarrierensystem

Wird das gesamte Multibarrierensystem aus Ozonung und granuliertem Aktivkohle-Druckfilter betrachtet, zeigt sich eine weitergehende Reduktion des BSB₅, des CSB- und des Ammoniumgehalts. Daher wird die Qualität des Ablaufs betreffend der konventionellen physikalisch-chemischen Parameter zusätzlich verbessert.

Im Multibarrierensystem wird der BSB₅-Anstieg durch die Ozonung wieder kompensiert. Zusätzlich erfolgt eine Reduktion des CSB, der Schwebstoffe sowie der Ammonium- und Nitrit-Verbindungen aus dem behandelten Abwasser.

4.7 Organische Spurenstoffe

4.7.1 Ozonung

Die Entfernung organischer Spurenstoffe basiert bei der Ozonung auf den Reaktionen mit Ozon- und Hydroxylradikalen. Hydroxylradikale (AOP – Advanced Oxidation Process) werden bei der Behandlung von Abwasser immer auch im Zuge der direkten Reaktion bestimmter funktioneller chemischer Gruppen der organischen Matrix mit Ozon gebildet und spielen speziell für die Entfernung ozonrefraktärer Substanzen, die durch die Ozonierung des Abwasser gebildet werden, eine entscheidende Rolle bei der weitergehenden Abwasserbehandlung mit Ozon.

Eine erste Abschätzung des Entfernungspotentials von Spurenstoffen kann anhand der Reaktivität mit Ozon erfolgen (Tabelle 9 in Kapitel 3.4.1).

Abbildung 76 zeigt die Entfernung von drei ausgewählten Indikatorsubstanzen durch die Ozonung in Abhängigkeit der nitritkompensierten spezifischen Ozondosis, die innerhalb eines Tages variiert wurde (Kampagnenbetrieb). Diese Daten haben den Vorteil, dass die Matrixschwankungen über den kurzen Untersuchungszeitraum innerhalb eines Tages vernachlässigbar gering sind und der Unterschied in den Entfernungen im Wesentlichen auf die variierte Ozondosis zurückgeführt werden kann. Von den drei Indikatorsubstanzen gilt Diclofenac als Vertreter der Gruppe von Spurenstoffen, die rasch mit Ozon reagieren (wie z.B. auch Carbamazepin oder Sulfamethoxazol). Diclofenac wird bereits ab einer spezifischen Ozondosis von 0,25 g O₃/g DOC fast vollständig entfernt. Bei Metoprolol und Benzotriazol hingegen handelt es sich um Vertreter von Spurenstoffen, die moderat mit Ozon reagieren.

Dies zeigt sich in der typischen Korrelation zwischen prozentueller Entfernung und spezifischer Ozondosis (Abbildung 76). Vor allem bei Benzotriazol, das eine geringere Reaktionskonstante mit Ozon ($k_{O_3} = 190 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) aufweist als Metoprolol ($k_{O_3} = 2,0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), ist ein linearer Anstieg bis zur höchsten untersuchten Ozondosis von $0,92 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$ zu beobachten. Im Gegensatz dazu nähert sich Metoprolol bereits zwischen $0,7 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$ und $0,8 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$ einer nahezu vollständigen Entfernung. Bei der Kampagne im März 2019 (Abbildung 76 rechts) liegt bei $0,78 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$ die berechnete Entfernung bei 95% und steigt bei der höchsten untersuchten Ozondosis von $0,92 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$ nur mehr geringfügig auf 97% an. Im September 2018 wird bei $0,75 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$ eine Entfernung von 98% ermittelt.

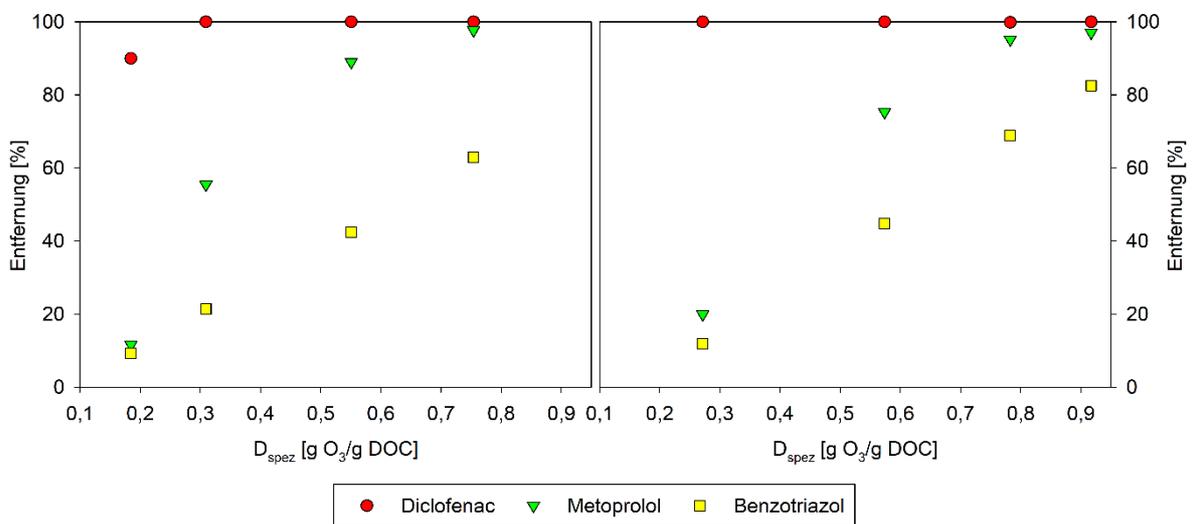


Abbildung 76: Spurenstoffentfernung ausgewählter Indikatorsubstanzen bei zwei Kampagnen, bei denen die Ozondosis im Laufe eines Beprobungstages variiert wurde (links: September 2018, rechts März 2019)

Werden diese Ergebnisse aus dem Kampagnenbetrieb mit den Ergebnissen des gesamten Untersuchungszeitraums (Routinebetrieb Mai 2018 - Mai 2019) verglichen (Abbildung 77, links), so zeigt sich im Routinebetrieb trotz spezifischer, nitritkompensierter Ozondosis eine wesentlich stärkere Streuung der Ergebnisse. Die Schwankungen sind auf Matrixeffekte, wie z.B. Unterschiede in der Zusammensetzung der Organik aufgrund der variierenden Abwasserzusammensetzung (saisonale oder wetterbedingte Schwankungen) zurückzuführen.

Während Spurenstoffe mit hoher Ozonreaktivität bereits ab $0,25 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$ nahezu vollständig entfernt werden, zeigt sich bei moderat reagierenden Substanzen eine deutliche Abhängigkeit von der Ozondosis und der Zusammensetzung der organischen Matrix.

Aufgrund des Zusammenhangs zwischen der spezifischen nitritkompensierten Ozondosis und dem ΔSAK_{254} (vgl. Abbildung 73) wurde die prozentuelle Spurenstoffentfernung zusätzlich über die prozentuelle Entfernung des SAK_{254} (ΔSAK_{254}) aufgetragen. Auch hier zeigt sich das Muster für die moderat reagierenden Spurenstoffe (Abbildung 77, rechts). Aufgrund dieser Korrelation kann der Parameter ΔSAK_{254} in [%] sowohl als Überwachungsparameter (im Sinne eines Surrogatparameters für die Spurenstoffentfernung) als auch als Regelparameter für die Ozondosierung herangezogen werden, bei dem zudem eine automatische Nitritkompensation erfolgt. Diese Vorteile kompensieren den höheren Wartungs- und Investitionsaufwand für die benötigten Online-Sonden und wird speziell für größere Anlagen empfohlen.

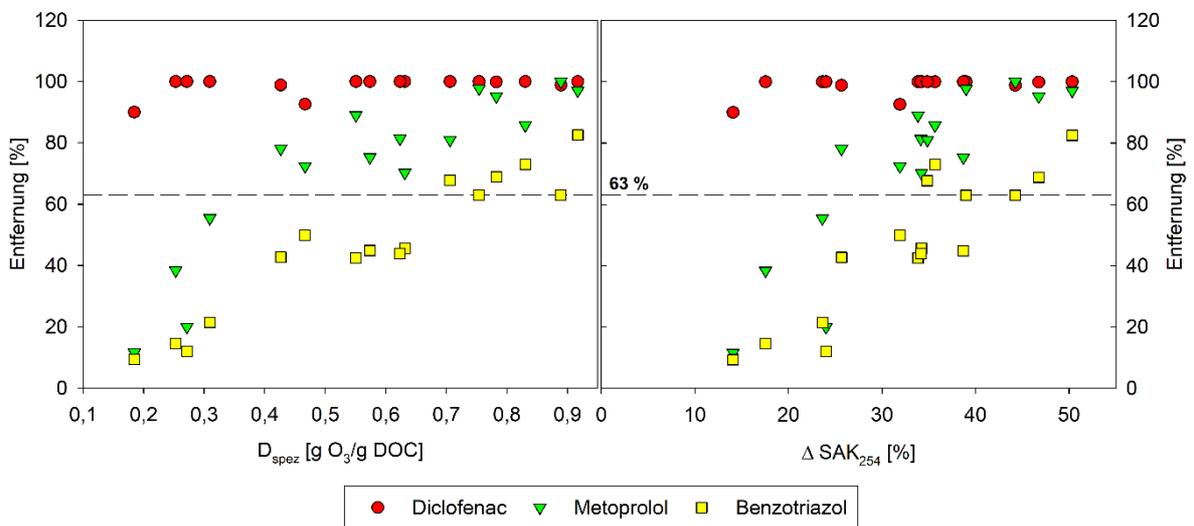


Abbildung 77: Spurenstoffentfernung ausgewählter Indikatorsubstanzen bei Routinebeprobungen mit unterschiedlicher spezifischer Ozondosis (links) und ΔSAK_{254} (rechts)

In Abbildung 77 wurde exemplarisch eine Spurenstoffentfernung von 63 % markiert, die jeweils Datenpunkte für Benzotriazol bei zwei spezifischen Ozondosen bzw. ΔSAK_{254} Werte bezeichnen, wobei sich diese Punkte deutlich voneinander unterscheiden (0,75 vs. 0,89 g O_3/g DOC bzw. 39 vs. 44 % ΔSAK_{254}). Diese Punkte veranschaulichen, dass in einem Routinebetrieb für dieselbe Entfernung von 63 % Benzotriazol unterschiedliche spezifische Ozondosen erforderlich sind. Diese Unterschiede sind in der Abwassermatrix begründet, auch wenn die nitritkompensierte spezifische Ozondosis bzw. ΔSAK_{254} -Regelung Ansätze sind, diese Matrixunterschiede zu kompensieren. Deshalb sind auch die geringeren Schwankungen bzw. Abweichungen von einer Korrelationsgerade bei einer Kampagne, die innerhalb eines Tages und somit geringer Varianz der Abwasserzusammensetzung durchgeführt wird (vgl. Abbildung 76), geringer als in einer größeren Stichprobe über einen längeren Zeitraum.

Abbildung 78 zeigt die Spurenstoffentfernung ausgewählter Indikatorsubstanzen innerhalb von zwei Ozon-Dosisbereichen. Einem, basierend auf heutigen Bemessungsgrundlagen, niedrigen Bereich von 0,25 – 0,45 g O₃/g DOC und einem standardmäßig kolportierten, häufig in der Praxis angewendeten Dosisbereich von 0,55 – 0,65 g O₃/g DOC (vgl. Bourgin et al. 2018). Das Projektziel, zwei Dosis-Bereiche hinsichtlich ihrer Spurenstoffentfernung zu evaluieren, führt bei der alleinigen Betrachtung der Ozonungsstufe zu dem Schluss, dass der höhere Bereich für einen Betrieb zur Spurenstoffentfernung empfohlen wird. Bei schnell reagierenden Substanzen wie Diclofenac ergibt sich bei den beiden Bereichen zwar kein Unterschied in der Entfernung, moderat mit Ozon reagierende Spurenstoffe werden jedoch bei höherer Dosis besser entfernt. Werden jedoch die Ergebnisse aus dem Multibarrierensystem (Ozon und GAK) betrachtet, lässt sich aufgrund der additiven Wirkung ein anderer Schluss ziehen (siehe Kap. 4.7.3).

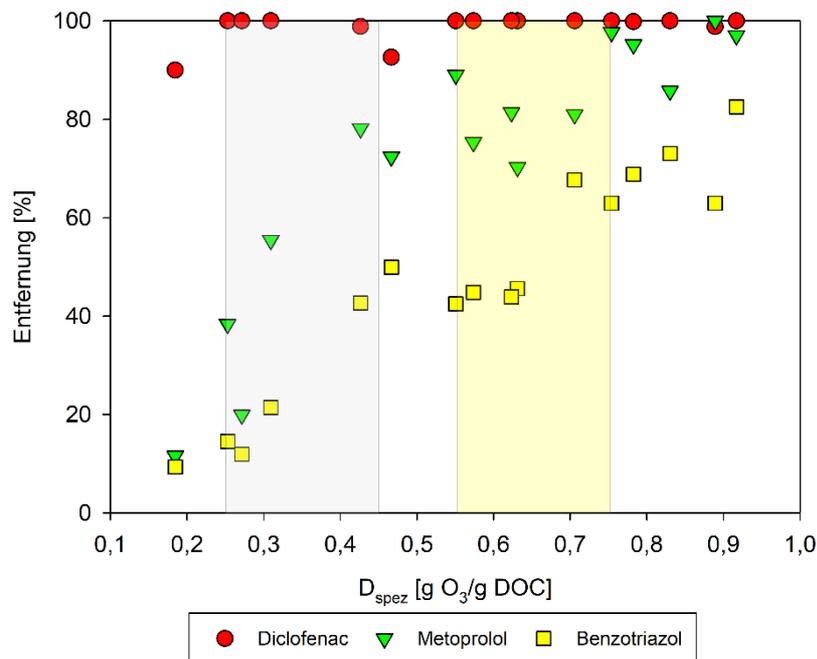


Abbildung 78: Spurenstoffentfernung ausgewählter Indikatorsubstanzen in der Ozonung bei zwei unterschiedlichen Dosisbereichen (niedrig: 0,25-0,45 g O₃/g DOC vs. Standard: 0,55-0,75 g O₃/g DOC)

Auf Basis der Entfernung von moderat mit Ozon reagierenden Spurenstoffen führt die derzeit standardmäßig eingesetzte spezifische Ozondosis zwischen 0,55 und 0,75 g O₃/g DOC gegenüber 0,25 bis 0,45 g O₃/g DOC zu höheren Entfernungen.

4.7.2 Nachgeschalteter granulierter Aktivkohlefilter

Der granulierten Aktivkohlefilter dient als zusätzliche Barriere für organische Spurenstoffe, die adsorptiv entfernt werden können (GAC) und zur biologischen Nachbehandlung des ozonierten Abwassers (BAC), in dem unerwünschte Oxidationsnebenprodukte vorhanden sein können. Bei fortschreitender Betriebszeit bildet sich aufgrund der Verfügbarkeit von Kohlenstoff und Nährstoffen ein Biofilm, der zum einen die Filterwirkung für Partikel erhöht und zum anderen einen biologischen Abbau von konventionellen Parametern und organischen Spurenstoffen bewirkt. So kann die Konzentration des BSB₅ aus jenem CSB, der in der Ozonung biologisch verfügbar wurde, wieder gesenkt werden und liegt nach dem Aktivkohlefilter sogar unter dem Zulaufswert zur Ozonung (siehe Abbildung 75). Das Wachstum des Biofilms und dessen Einfluss auf den Rückhalt von unerwünschten Stoffen wurde vorwiegend für Trinkwasseraufbereitungsprozesse untersucht, deren Matrix sich jedoch vom Kläranlagenablauf grundlegend unterscheidet. Sbardella et al. (2018) haben den Einfluss des Biofilms auf die Elimination von organischen Spurenstoffen systematisch im Labormaßstab untersucht und berichteten von gesteigerten Eliminationsraten von gewissen Stoffen (unter anderem Bezafibrat und Sulfamethoxazol) in Filtersäulen, in denen eine biologische Aktivierung stattgefunden hat (Sbardella et al. 2018). Andere Pilotprojekte berichteten ebenfalls über eine gesteigerte Elimination von organischen Spurenstoffen bei einer biologischen Aktivierung des Filters (Fundneider T. 2018, Paredes et al. 2016, Rattier et al. 2012).

Die Entfernung von organischen Spurenstoffen zeigt maximale Werte unmittelbar nach Inbetriebnahme und während jener Betriebsphasen, in denen auch eine hohe biologische Aktivität festgestellt wurde (Abbildung 79). Während zu Beginn vor allem adsorptive Prozesse den Rückhalt von organischen Spurenstoffen beeinflussen, zeigt sich während des Betriebs der positive Einfluss der biologischen Aktivierung auf die Elimination von organischen Spurenstoffen. Wie groß der Einfluss der biologischen Aktivität auf die Elimination von Spurenstoffen ist, kann anhand der vorliegenden Datenlage jedoch nicht herausgearbeitet werden. In der Literatur verfügbare Ergebnisse zeigen, dass die Elimination durch die biologischen Prozesse substanzspezifisch ist (Sbardella et al. 2018).

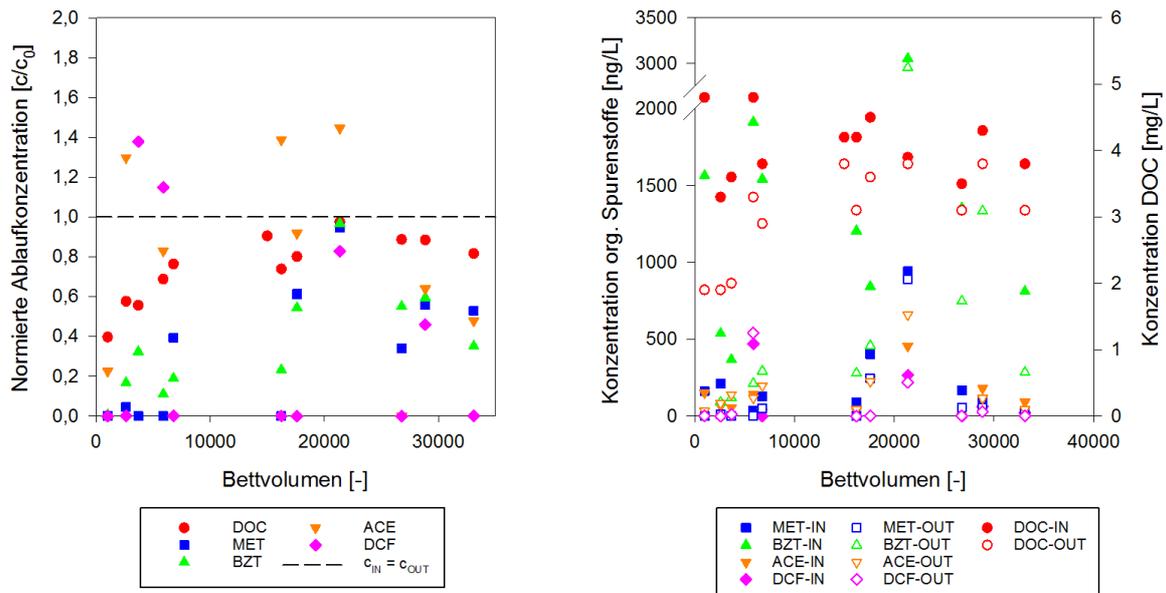


Abbildung 79: Normierte Ablaufkonzentration der Aktivkohlefilterstufe, bezogen auf den Filterzulauf (rechts) und Zu- und Ablaufkonzentrationen zum Filter (links)

Um die adsorptive Entfernung besser beurteilen zu können sind in Abbildung 79 links die normierten Ablaufkonzentrationen (Ablaufkonzentrationen c bezogen auf Eingangskonzentration c_0) dargestellt. Mit steigenden Bettvolumina steigt die normierte Ablaufkonzentration an, die Eliminationsleistung wird dadurch niedriger, und pendelt sich für den DOC bei 0,8 (20 % Entfernung) ein. Die normierten Ablaufkonzentrationen der Indikatorsubstanzen Metoprolol, Benzotriazol und Diclofenac steigen auf 1 (Ablaufkonzentration = Zulaufkonzentration) an und konnten später ab Februar (23.000 BV; Einsatz der Hockdruckklanze zum Rückspülen) wieder auf 0,4 – 0,6 (entsprechend 60 – 40 % Entfernung) gesenkt werden. Die Ablaufkonzentrationen von Acesulfam K schwanken stark. Geringe Zulaufkonzentrationen verursachen hier Desorptionsprozesse, die Ablaufkonzentrationen sinken jedoch mit der Verbesserung der Rückspülung wieder deutlich. Die maximale absolute Entfernung von Acesulfam K gegen Ende des Versuchsbetriebs kann mit hohen Stickstoffumsätzen im Filter in Verbindung gebracht werden.

Für die Elimination von organischen Spurenstoffen im granulierten Aktivkohle-Druckfilter sind sowohl Adsorption als auch biologischer Abbau verantwortlich.

Der Aktivkohle-Druckfilter wies gegen Ende der Versuche eine Standzeit von über 30.000 BV auf, weshalb davon auszugehen ist, dass die Adsorptionsplätze der Aktivkohle vollständig belegt sind und der Filter als BAC zu bezeichnen ist. Ein Vergleich mit den Ergebnissen vom

Vorprojekt KomOzAk I, in dem parallel zum granulierten Aktivkohlefilter ein Anthrazitfilter betrieben wurde, und Literaturergebnissen (Paredes et al. 2016) zeigt, dass bei hohen BV im granulierten Aktivkohlefilter eine deutlich höhere Entfernung organischer Spurenstoffe gegenüber einem Sandfilter auftritt. Während die sich Abbauprozesse für DOC im Sandfilter wie im AK-Filter bei circa 20 % Entfernung belaufen (und ausschließlich auf biologische Abbauprozesse zurückzuführen sind), liegen die Entfernungsraten für organische Spurenstoffe trotz angenommener voller Beladung deutlich über jenen eines Sandfilters. Daher kann vermutet werden, dass bei hohen BV (Stand Mai 2019: 33.098 BV) die Kombination aus Adsorptionsprozessen und biologischen Abbau in einem GAK-Filter zu deutlich höheren Eliminationsleistungen führt, als dies durch biologische oder adsorptive Prozesse allein erfolgen würde.

Auch nach 30.000 BV ist im nachgeschalteten GAK-Filter eine Reduktion der organischen Spurenstoffe zu beobachten, was auf eine Kombination adsorptiver und biologischer Prozesse zurückzuführen ist.

Der biologisch aktivierte Aktivkohle-Filter ist eine zentrale Notwendigkeit für den Abbau von Nebenprodukten (Abbauprodukte und Oxidationsnebenprodukte) bei der Ozonung. Obwohl bei den angewendeten Ozondosen $< 1 \text{ g O}_3 / \text{g DOC}$ die Bildung von bekannten Oxidationsprodukten (Bromat, NDMA) weitestgehend hintangehalten wird, treten auf Grund der komplexen Abwassermatrix unweigerlich auch andere Nebenreaktionen (z.B. Aldehydbildung) auf, die im AK-Filter wieder abgebaut werden.

4.7.3 Multibarrierensystem

Als Ergänzung zu Oxidationsstufen (Ozonung, AOP) stellen AK-Filter aus mehreren Gründen eine sinnvolle – und notwendige Ergänzung dar. Für zahlreiche Verbindungen dient die Kombination aus Ozonung und nachgeschaltetem GAK-Filter als Multibarrierensystem, in dem auch Substanzen und Verbindungen, die in der Ozonungs-Stufe nicht oder nur unvollständig entfernt werden, weitergehend entfernt werden. Zudem werden z.B. durch Nitrit auftretende Schwankungen in der Ozonexposition ausgeglichen und die bei der Ozonung entstehenden Oxidationsprodukte sowie BSB abgebaut und Ammonium weiter nitrifiziert.

Im Sinne eines Multibarrierenprinzips zeigen etwa die in Abbildung 80 abgebildeten Ergebnisse auch bei vorangegangener niedriger Ozondosis und unvollständiger Entfernung in der Ozonung eine weitestgehende Elimination von Indikatorsubstanzen. Wird das Ozon

volumenproportional oder DOC-Frachtproportional dosiert, können wie bereits des Öfteren ausgeführt Nitrit-Konzentrationen im Ablauf der biologischen Stufe die effektive Ozondosis senken. Durch den nachgeschalteten Aktivkohlefilter können die verringerten Eliminationsleistungen (bis zu einem gewissen Grad) jedoch ausgeglichen werden.

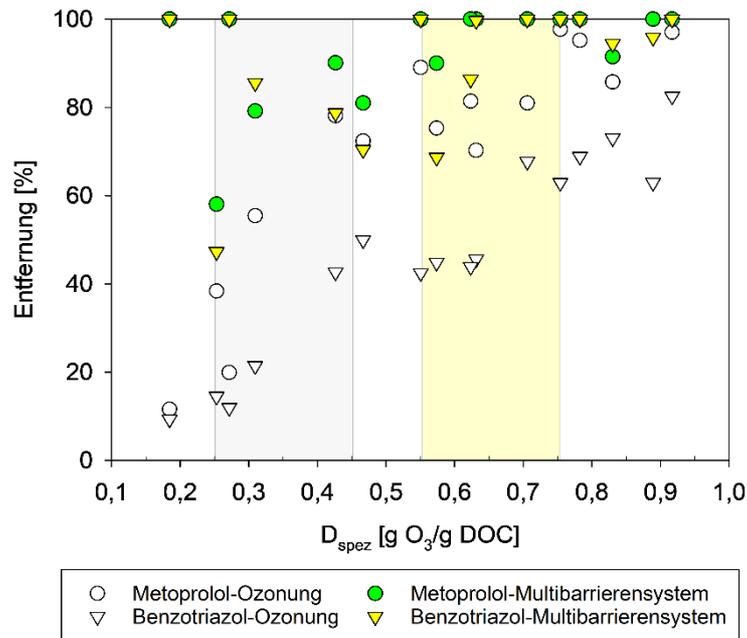


Abbildung 80: Entfernung von Metoprolol und Benzotriazol in der Ozonung und im Multibarrierensystem

Ein Multibarrierensystem aus Ozonung und nachgeschaltetem GAK-Filter bewirkt durch die additive Wirkung eine Erhöhung der Spurenstoffentfernung. Dadurch kann die Ozonung auch in einem niedrigen Ozondosisbereich ($< 0,7 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$) betrieben werden.

Der Vorteil eines Multibarrierensystems liegt damit in der additiven Wirkung der beiden Verfahren. Durch diese additive Wirkung kann selbst bei Standzeiten des Aktivkohlefilters von 30.000 Bettvolumen in Abhängigkeit der Substanzen noch eine zusätzliche Entfernung im Aktivkohlefilter erreicht werden. Für Spurenstoffe, wie z.B. Acesulfam K, die jedoch durch geringe Adsorptionskapazität gekennzeichnet sind, findet kaum mehr eine weitere Entfernung statt und es kommt zu Desorptionsvorgängen, wie im vorherigen Abschnitt dargestellt und letztendlich zu keiner adsorptiven Entfernung. Eine weitere Entfernung erfolgt dann gegebenenfalls durch die biologische Aktivität des Biofilms im BAC. Eine Differenzierung zwischen adsorptiven und biologischen Vorgängen ist jedoch schwer und war im gegenständlichen Projekt nicht durchführbar.

Während z. B. Benzotriazol als moderat ozonaffiner Spurenstoff in der Ozonung nicht vollständig entfernt wird, erfolgt im nachgeschalteten GAK Filter auch bei höheren BV eine zusätzliche Reduktion, was auch bei Metoprolol beobachtet werden kann (Abbildung 81). Anders verhält es sich bei dem moderat bis schlecht adsorbierbaren Spurenstoff Acesulfam. Durch Desorptions-/Verdrängungsvorgänge kommt es bei einem Bettvolumen von > 12.000 zum Ausschwemmen von Acesulfam und die Ablaufkonzentration des GAK-N überschreitet die Ausgangskonzentration im Kläranlagenablauf um das 4- bis 5-fache. Nach dem Ausschwemmen erfolgt bei Durchbruchkurven nach einer bestimmten Zeit üblicherweise das Einpendeln auf einen Gleichgewichtszustand ($c=c_0$), was bedeutet, dass der Stoff nicht mehr adsorbiert wird.

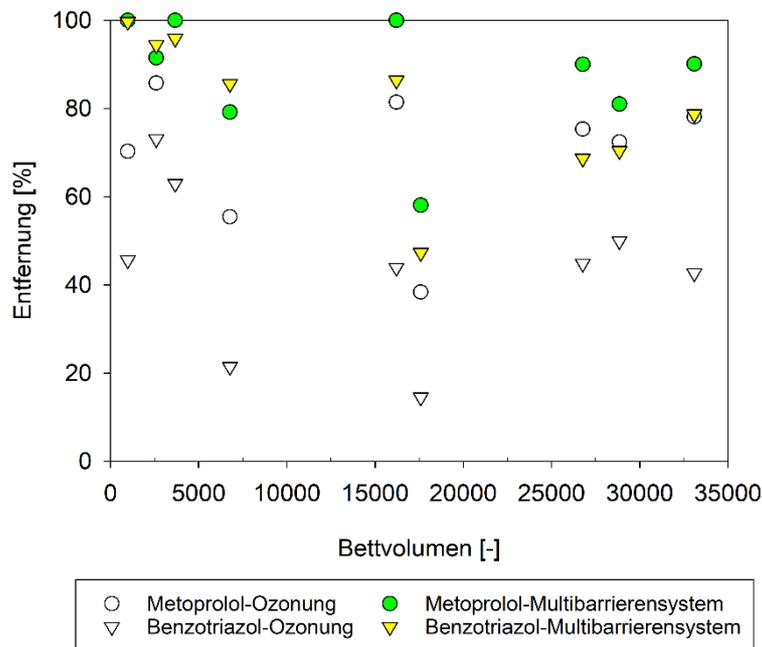


Abbildung 81: Entfernung von Metoprolol und Benzotriazol in der Ozonung und im Multibarrierensystem in Abhängigkeit vom durchgesetzten Bettvolumen

Selbst bei Bettvolumina über 30.000 zeigt sich noch die additive Wirkung des Multibarrierensystems.

Weiters erfordert der Betrieb eines Aktivkohlefilters mit automatisierter Rückspülung geringe Energiekosten und einen geringen Personalaufwand als, wenn die Reinigung gänzlich manuell erfolgen muss. Je geringer der DOC-Gehalt ist, desto höhere Standzeiten können realisiert werden, was sich weiter positiv auf die Betriebskosten des Filters auswirkt.

4.8 Gentoxizität

Im gegenständlichen Projekt wurden abgesehen von Bromat keine Oxidationsnebenprodukte und Transformationsprodukte direkt analytisch analysiert. Anstelle dessen wurden Mutagenitätstests eingesetzt, um eine potentielle summarische mutagene Wirkung aller Substanzen sowie Nebenprodukte zu bestimmen.

Um ein möglichst umfassendes Bild zu erhalten, wurde die mutagene Wirkung bzw. das gentoxische Potential auf mehreren trophischen Niveaus untersucht. Einerseits wurden Bakterientests mit mehreren *Salmonella*-Stämmen (Ames Test) angewendet und andererseits Tests mit Leberzellen durchgeführt, welche als Säugerzellen zudem deutlicher Rückschlüsse auf eine Wirkung auf den Menschen zulassen als bakterielle Testsysteme.

Bei den *Salmonella*-Stämmen TA98 und TA100 handelt es sich um Bakterienstämme, die standardmäßig zur Austestung von Wasserproben eingesetzt werden und die auch am häufigsten für die Untersuchung von Abwässern (Ohe et al. 2004) sowie von Verfahren zur weitergehenden Abwasserreinigung (Völker et al. 2019) angewendet werden. Zusätzlich wurde in Frauenkirchen der Bakterienstamm YG1024, der sensitive gegenüber aromatischen Aminen und Nitroarenen ist, untersucht. Mit diesen drei Stämmen war in Frauenkirchen in keiner der untersuchten Proben des konventionell und weitergehend gereinigten Abwassers ein mutagener Effekt nachweisbar. Diese Resultate stimmen mit jenen früherer Untersuchungen überein, die zu dem Schluss führten, dass Ozonung von Wässern keine mutagenen Effekte verursacht (Richardson et al. 2007). Auch Völker et al. (2019) kam in seiner Literaturstudie über die Entfernung toxischer Effekte während der weitergehenden Abwasserreinigung mittels Ozonung und Aktivkohleadsorption zu dem Ergebnis, dass in den Standardstämmen TA98 und TA100 sowohl vor als auch nach der Ozonung und der Aktivkohlefiltration kaum mutagene Effekte festgestellt wurden.

Mit den Standardstämmen TA98 und TA100, die am häufigsten für die Untersuchung von Abwässern eingesetzt werden, wurde in keiner der Proben eine mutagene Wirkung nachgewiesen.

Zusätzlich zu den Standardstämmen wurde der *Salmonella*-Stamm YG7108 eingesetzt, da laut Literatur die Ozonung in diesem Stamm zu einem Anstieg der gentoxischen Aktivität führt (Giebner et al. 2018, Magdeburg et al. 2014). Der Bakterienstamm YG7108 ist extrem empfindlich auf alkylierende Substanzen (Yamada et al. 1997), da der diesbezügliche Reparaturmechanismus aufgrund zweier defekter Gene ausgeschaltet ist. Auch in Frauenkirchen wurden mit diesem Stamm gentoxische Effekte nach der Ozonung festgestellt, die nach

Zugabe einer S9 Metabolisierung geringer ausfielen, was darauf hindeutet, dass es sich bei den Substanzen, die für die Effekte verantwortlich sind, um direkt aktive Mutagene handelt und Nitrosamine als Transformationsprodukte somit ausgeschlossen werden können (vgl. Magdeburg et al. 2014).

Die Abnahme der gentoxischen Aktivität durch die hydraulische Aufenthaltszeit im Ozonabklingbehälter, der als zusätzlicher Reaktionsbehälter fungiert, ist ein Hinweis darauf, dass die Mutagenität auf kurzlebige Substanzen zurückzuführen ist und der Effekt bei längeren Aufenthaltszeiten abnimmt, worüber auch in der Literatur berichtet wird (Völker et al. 2019). Nach dem GAK-N, d.h. im Ablauf des Multibarrierensystems, war der mutagene Effekt bei allen drei Beprobungen deutlich reduziert und in etwa 50 % der Proben überhaupt nicht mehr nachweisbar. Diesen Rückgang stellten Völker et al. (2019) sowohl für Sandfilter als auch Aktivkohlefilter fest.

Die Ozonung führte (ausschließlich) im hochempfindlichen, genetisch modifizierten Stamm YG7108 zur Entstehung einer mutagenen Wirkung, die jedoch im nachgeschalteten GAK Filter wieder reduziert wurde.

Säugerzellen wurden bisher nur selten für Wasserprüfungen eingesetzt (Details siehe Ohe et al. (2004), Richardson et al. (2007)) und es ist wahrscheinlich, dass sie die Verstoffwechslung von toxischen Substanzen im Menschen besser reflektieren als hochempfindliche, genetisch modifizierte Indikatorbakterien, wie z.B. der oben genannte YG7108. Im Gegensatz zu den bakteriellen Indikatororganismen besitzen die verwendeten Leberzellen (menschliche Leberzelllinie HepG2 und primäre Rattenleberzellen) aktive Phase I und II Enzyme, die die Aktivierung / Entgiftung von xenobiotischen Chemikalien katalysieren (Knasmüller et al. 1998, Mathijs et al. 2009). Im Gegensatz zu den Ergebnissen der bakteriellen Untersuchungen wurden mit den Säugerzellen bereits im konventionell gereinigten Kläranlagenablauf (vor Ozonung) eine gentoxische Wirkung detektiert, während die Ozonung zu einer Abnahme des Effekts führte. Nach Behandlung mit Aktivkohle wurden keine bzw. nur mehr schwache Effekte beobachtet. Das kann dadurch erklärt werden, dass der Bakterienstamm, der diese Wirkungen detektierte (YG7108) wesentlich empfindlicher auf alkylierende Agenzien anspricht, als die eingesetzten Leberzellen.

Das Auftreten gentoxischer Effekte im Ablauf der konventionellen Abwasserreinigung und die Abnahme des Effektes im Lauf der weitergehenden Verfahrensschritte untermauert die Relevanz eines Multibarrierensystems.

4.9 Effektbasierte Wirtktests

Kläranlagenablauf ist ein Gemisch aus einer Vielzahl von bekannten und unbekanntem Einzelsubstanzen. Die Ermittlung der Effizienz eines Abwasserreinigungsverfahrens erfolgt standardgemäß mithilfe der chemischen Analytik (Einzelstoff- bzw. Summenparameteranalytik wie DOC, CSB etc.). In einem komplexen Medium, wie es selbst gereinigtes Abwasser darstellt, ist die Einzelstoffanalytik jedoch dadurch limitiert, dass die Vielzahl an unbekanntem Substanzen (z.T. Transformations- oder Oxidationsnebenprodukte) sowie die Wirkung dieses Substanzgemisches im Sinne einer Mischungstoxizität nicht erfasst werden können. Daher gewinnt in letzter Zeit die Anwendung von effektbasiertem Monitoring, z.B. mit In-vitro Biotests an Bedeutung, weil diese auch Mischungseffekte bekannter und unbekannter Substanzen, welche denselben biologischen Wirkmechanismus aufweisen, erfassen. Zwar ist die Anwendung von Biotests heute noch weitestgehend auf die Forschung beschränkt, in letzter Zeit wird ihre Anwendung v.a. auch wegen der Thematik der Transformations- oder Oxidationsnebenprodukte auch auf die Untersuchung von Pilotanlagen zur weitergehenden Abwasserreinigung ausgeweitet und eine Implementierung in die EU-Gesetzgebung, wie z.B. die Wasserrahmenrichtlinie als Ergänzung zur chemischen Analytik diskutiert. Um zu beurteilen, ob die Ergebnisse der effektbasierten Biotests toxikologisch relevant sind, wurden sogenannte effektbasierte Triggerwerte (EBT) eingeführt (Escher et al. 2018, van der Oost et al. 2017), bei deren Unterschreitung ein potentielles Umweltrisiko ausgeschlossen werden kann.

Für die Beurteilung der weitergehenden Abwasserreinigung auf der Anlage in Frauenkirchen wurden mit der Anwendung von Biotests zwei parallele Ansätze verfolgt. Zum einen wurde die Änderung der biologischen Äquivalenzkonzentrationen über die einzelnen Verfahrensschritte untersucht und zum anderen erfolgte eine qualitative Bewertung durch die Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den derzeit diskutierten effektbasierten Triggerwerten (EBT) aus dem gemeinsamen Positionspapier von NORMAN und Water Europe über „*Contaminants of Emerging Concern in Urban Wastewater*“ (2019). So kann zum einen der Effekt der einzelnen Verfahrensschritte des Multibarrierensystems festgestellt werden und

zum anderen eine qualitative Einordnung der mit den Wirktests detektierten Äquivalenzkonzentrationen erfolgen.

Die Ergebnisse aller Routinebeprobungen und Kampagnen für die einzelnen Biotests sind in Abbildung 82 und Abbildung 83 sowohl als Einzelwerte bei den untersuchten spezifischen Ozondosen im Vergleich zum EBT als auch als Boxplotdiagramm dargestellt.

Auf Basis der derzeit diskutierten EBT kam es im Ablauf der konventionellen Kläranlage bei der östrogenen Wirkung, bei den polyaromatischen Kohlenwasserstoffen, beim oxidativen Stress und bei der Xenobiotika-Detektion fast durchgehend zu einer Überschreitung der EBT. Die Überschreitungen bewegen sich in einer ähnlichen Größenordnung wie bei den zwölf untersuchten europäischen Kläranlagen im Donaueinzugsgebiet (Alygizakis et al. 2019).

Die östrogene Wirkung wird bereits in der Ozonung zum überwiegenden Teil bis unter den EBT gesenkt. Da die meisten Messwerte der Biotests auch unter der Bestimmungsgrenze lagen, konnte eine weitere Entfernung in der Aktivkohleadsorption nicht abgeschätzt werden. Eine Korrelation bzw. ein Zusammenhang mit der spezifischen Ozondosis wurde nicht festgestellt, es zeigte sich lediglich, dass die geringste Effizienz (<70 %) bei $\leq 0,25$ g O₃/g DOC ermittelt wurde. Die fehlende Korrelation bei darüberliegenden Ozondosen rührt daher, dass Estrogene sehr gut mit Ozon reagieren und die Entfernung z.B. mit jener von Diclofenac verglichen werden kann, welches über 0,25 g O₃/g DOC nahezu vollständig entfernt wird. Ähnliche Ergebnisse werden von Völker et al. (2019) berichtet, der in seiner Literaturstudie sowohl für die Ozonung als auch für die Aktivkohle eine Entfernung von EEQ bis unter den EBT beschreibt.

Bei der anti-androgenen Wirkung lagen im Kläranlagenablauf nur zwei Überschreitungen vor und nach der Ozonung konnte der EBT gesichert in allen Proben eingehalten werden. Völker et al. (2019) berichtet über eine prozentuelle Entfernung (Median) von 81,5% in der Ozonung und 62,4% mit Aktivkohle.

Die Zytotoxizität erwies sich ebenso als sehr gut entfernbar und war im Ablauf der weitergehenden Verfahrensschritte unter der Bestimmungsgrenze, was einer prozentuellen Mindestentfernung von > 60 % entsprach.

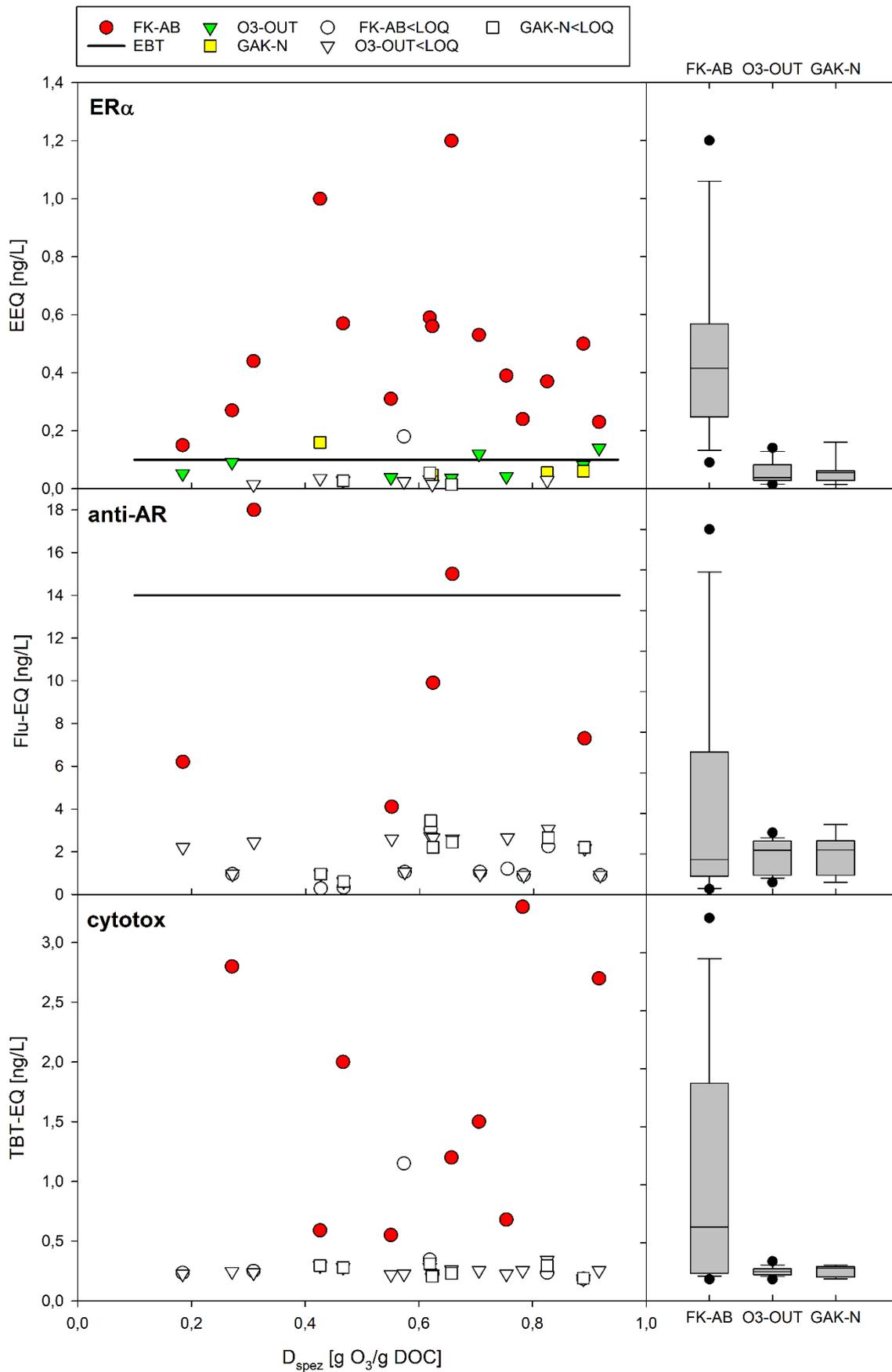


Abbildung 82: Effektbasierte Triggerwerte und biologische Äquivalenzkonzentrationen für die estrogenere ($ER\alpha$), anti-androgene (anti-AR) und zytotoxische (Cytotox) Aktivität als Einzelwerte und als Boxplots

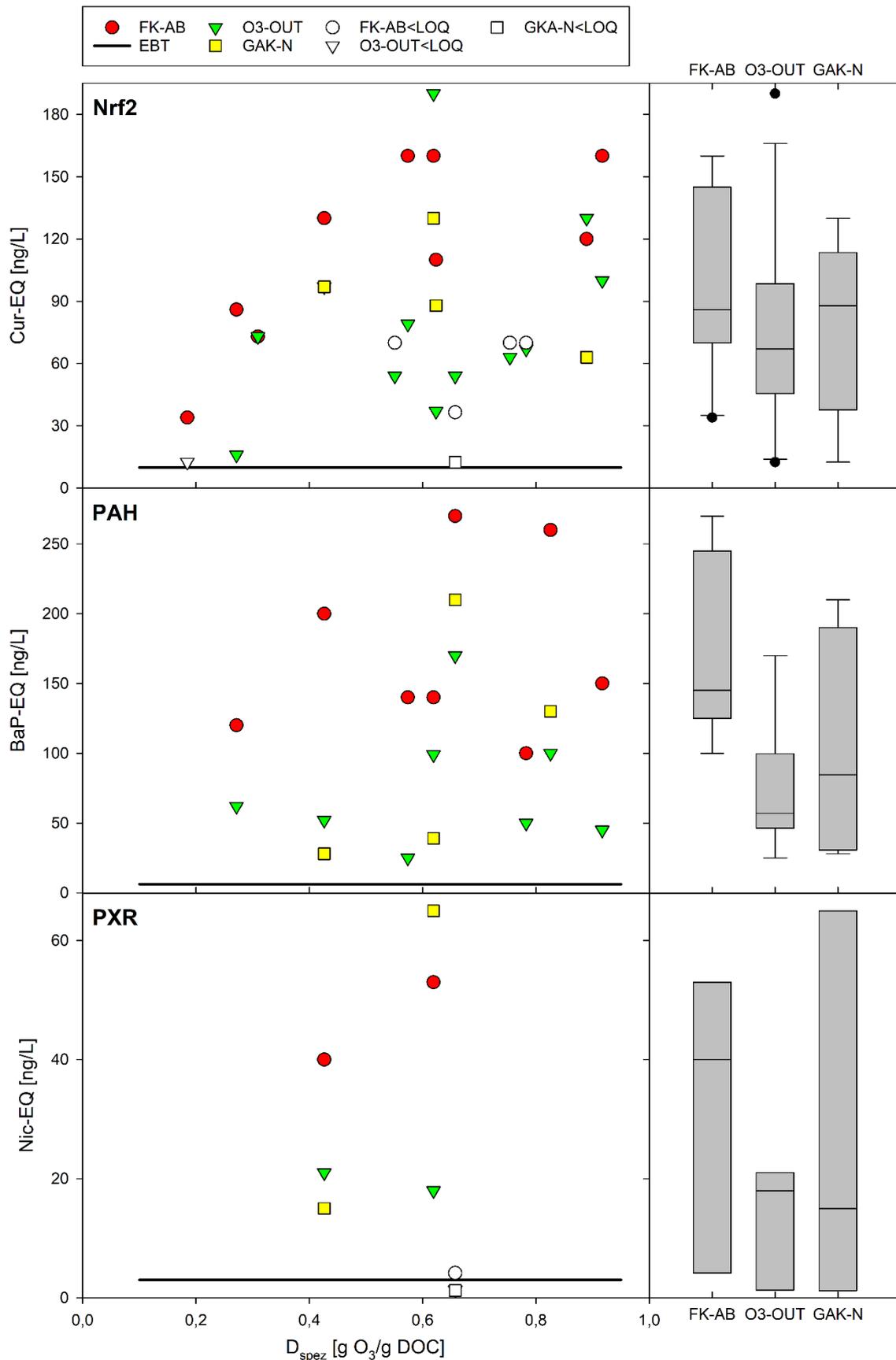


Abbildung 83: Effektbasierte Triggerwerte und biologische Äquivalenzkonzentrationen für oxidativen Stress (Nrf2), polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) und die Xenobiotika-Detektion (PXR) als Einzelwerte und als Boxplots

Bei der Induktion von oxidativem Stress war ein leichter Rückgang durch die Ozonung zu verzeichnen, im Aktivkohlefilter kam es zu einer weiteren Reduktion, bei einer Messung jedoch zu einem Anstieg, was aufgrund der geringen Stichprobenanzahl im GAK-N in einem höheren Median als in der Ozonung resultiert. In Summe bewirkte keines der Verfahren ein Unterschreiten des EBT. Völker et al. (2019) fand für den Endpunkt oxidativen Stress nur eine Messung nach der Ozonung und vier Messungen in Kombination von Ozonung und GAK, wobei letztere stark streuten und der Median der Entfernung 44% betrug.

Auch bei den polyaromatischen Kohlenwasserstoffen wurde in keiner der Proben der EBT unterschritten, wobei es durch die Ozonung zu einem Rückgang des BaP-EQ kam und im GAK-N zweimal eine weitere Reduktion und zweimal ein Anstieg verzeichnet wurden. Im Ablauf des Multibarrierensystem wurden jedoch durchgehend geringere Werte als im Zulauf ermittelt. Die Entfernung lag im Median im Multibarrierensystem mit ca. 61% trotzdem etwas über der Ozonung (56%).

Beim PXR, einem allgemeinen Indikator für Xenobiotika-Detektion kann aufgrund der geringen Stichprobenanzahl (n=3), wovon eine Messreihe durchgehend unter der Bestimmungsgrenze lag, zwar eine positive Wirkung der Ozonung festgestellt werden, für GAK-N war eine gesicherte Aussage jedoch nicht möglich. Ob der GAK-N-Ablaufwert, der über dem Ablaufwert der konventionellen Anlage lag auf desorptive Prozesse zurückzuführen ist oder einen Ausreißer darstellt, konnte nicht festgestellt werden. Eine EBT-Unterschreitung wurde jedoch in den zwei Messreihen > LOQ nicht verzeichnet. Völker et al. (2019) findet zum PXR nur eine Studie über ein Multibarrierensystem bestehend aus Ozonung und GAK, wobei eine Entfernung von über 77% berichtet wird.

Die Ergebnisse für die Wirkmechanismen, bei denen der EBT trotz Multibarrierensystem nicht unterschritten wurde, deuten auf ein potentiell Risiko für die Umwelt hin. An dieser Stelle muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass für diese Betrachtung die strengeren EBT des Positionspapiers (NORMAN and Water Europe 2019) angewendet wurden. Beim PAH und PXR divergieren die zwei angegebenen EBT mit 6,2 vs. 150 ng BaP-EQ/L bzw. 3 vs. 24 ng Nic-EQ/L deutlich. Im Sinne eines Vorsorgeprinzips wurden für die gegenständliche Studie die niedrigeren EBT angesetzt. Der EBT für die östrogene Wirkung hingegen gilt als gesichert und einsatzbereit, da diesem Wert aufgrund der Relevanz des Endpunktes eine umfangreiche Datenlage zugrunde liegt.

Bei allen Wirkmechanismen wird eine Reduktion durch die weitergehende Abwasserreinigung erreicht. Die zugehörigen EBT werden für die hormonellen Endpunkte Östrogenität und der Anti-Androgenität unterschritten.

In Tabelle 20 ist der Median der mittels Wirktest untersuchten Endpunkte für alle Beprobungen mit einer spezifischen Ozondosis zwischen 0,4 und 0,6 g O₃/g DOC dargestellt und den derzeit diskutierten EBT gegenübergestellt. Farbcodes geben Aufschluss über die Unter- bzw. Überschreitung des EBT. Während blaue Felder jene Werte markieren, bei denen der EBT unterschritten wurde, sind die Überschreitungen bis zum 3-, 10- bzw. 100-fachen in Grün, Gelb bzw. Orange gekennzeichnet. Rot markiert Überschreitungen um mehr als das 100-fache, wobei dieser Fall nur im Rohabwasser auftritt. Fett gedruckte Zahlen markieren Ergebnisse, bei denen zumindest 50 % der Messwerte unter der Bestimmungsgrenze lagen.

Während in der Stichprobe des Kläranlagenzulaufs teilweise Überschreitungen über das 100-fache der effektbasierten Triggerwerte vorliegen, treten im konventionellen Kläranlagenablauf mit Ausnahme der Anti-Androgenität nur noch Überschreitungen um das 3- bis 100-fache auf und werden durch die weitergehende Abwasserreinigung nochmals deutlich verringert. Der deutlichste Effekt des Multibarrierensystems wird bei der Östrogenität erreicht, der geringste bei den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Tabelle 20: Bioanalytische Äquivalenzkonzentrationen (BEQ) der untersuchten Biotests und Farbcodierung in Abhängigkeit der Überschreitung des EBT (0,4-0,6 g O₃/g DOC, Median, n=4-6)

CALUX-Biotest	EBT	BEQ FK-ZU	BEQ FK-AB	BEQ O3-OUT	BEQ N	BEQ GAK-N
Cytotox	-	34,4	0,6 *	0,3 *	0,3 *	0,3 *
ERα	0,1	21,9	0,57	0,03 *	0,02 *	0,05 *
anti-AR	14	37,0	2,1 *	1,8	4,2 *	1,6 *
Nrf2	10	2.820	130	79	76	97
PAH	6,2		140	52	75	34
PXR	3		47	20	20	40

* \geq 50 % der Messwerte < BG; blau < EBT, grün <3-facher EBT, gelb <10-facher EBT, orange <100-facher EBT, rot >100-facher EBT

Obwohl im Sinne einer holistischen Betrachtung eine Testbatterie für die Verfahrensevaluierung als sinnvoll erscheint um ein breiteres Spektrum an Wirkungen abzudecken, kann die Beschränkung auf einen relevanten Wirkmechanismus/Endpunkt die Umsetzung von diesbezüglichen gesetzlichen Vorgaben stark vereinfachen. Als geeignetster Parameter wird hier die Östrogenität erachtet. Für die Östrogenität gibt es standardisierte Testverfahren und der EBT wird in der konventionellen Abwasserreinigung gesichert überschritten. Wenn der Nachweis der Reduktion der Östrogenität bis unter den EBT erbracht wird, schließt dies die Reduktion einer Vielzahl weiterer Substanzen / organischer Spurenstoffe mit ein.

Der Vergleich der Ergebnisse effektbasierter Wirktests mit den korrespondierenden EBT stellt eine geeignete Herangehensweise für die Beurteilung der Effizienz des Multibarrierensystems dar.

Die Messung der Östrogenität wird für die Evaluierung einer weitergehenden Abwasserreinigung empfohlen.

4.10 Mikrobiologisch-hygienische Parameter

4.10.1 Ozonung

Der ursprüngliche Einsatz der Ozonung für die Trinkwasseraufbereitung lag in der Desinfektion. Eine der ersten Anlagen wurde 1906 in Nizza, Frankreich, erbaut (Langlais and Reckhow 1991). Während im Trinkwasser eine Restkonzentration an gelöstem Ozon als Voraussetzung für eine Keimreduktion gilt, ist dieses Kriterium auf die Ozonung von Kläranlagenablauf nicht anwendbar. Dort führt die im Vergleich zum Trinkwasser hohe Konzentration an Organik (Abwassermatrix) zu einer spontanen und umfassenden Ozonzehrung. Dadurch tritt nur eine geringe Menge bis kein gelöstes Ozon auf, wobei dennoch parallel zur spontanen Ozonzehrung durch die Abwassermatrix eine Reaktion mit mikrobiologischen Parametern erfolgt, die in einer Keimreduktion resultiert.

Über einer spezifischen Ozondosis von 0,3 g O₃/g DOC wurde bei den bakteriellen und viralen Indikatoren *E. coli*, Enterokokken und Coliphagen (mit einer Ausnahme bei den Enterokokken) eine Keimreduktion von mehr als 2 Logstufen erreicht. Bei den Kampagnen war zwar eine Zunahme der Logreduktion mit steigender Ozondosis zu beobachten, es konnte jedoch weder bei den Kampagnen noch bei den Routinebeprobungen diesbezüglich ein linearer Zusammenhang festgestellt werden (Abbildung 84 bis Abbildung 86). Dasselbe gilt für die Gesamcoliformen Bakterien (Abbildung 86). Ab einer Ozondosis von über 0,3 g O₃/g DOC streute die Keimreduktion für *E. coli*, Enterokokken und Coliphagen größtenteils zwischen 2 und 3 Logstufen, für Gesamcoliforme zwischen rund 1 bis 3 Logstufen. Die höchste Keimreduktion wurde für *E. coli* bei der maximalen Ozondosis von 0,9 g O₃/g DOC in Kampagne 2 erreicht und lag bei knapp 4 Logstufen (Abbildung 85). Auch wenn die Logreduktion zwischen unterschiedlichen Untersuchungen der Keimreduktion in der Ozonung variieren, wurde die fehlende Linearität der Keimreduktion, wie sie für die Spurenstoffentfernung üblich ist, in Abhängigkeit der Ozondosis auch bei anderen Studien beobachtet (Stapf et al. 2017).

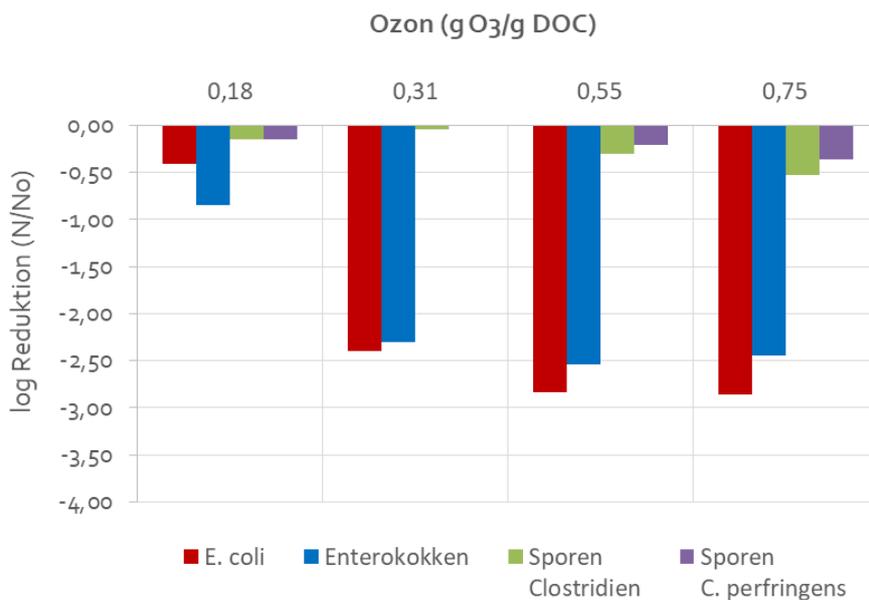


Abbildung 84: Log-Reduktionen der Fäkalindikatororganismen in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis (Kampagne 1)

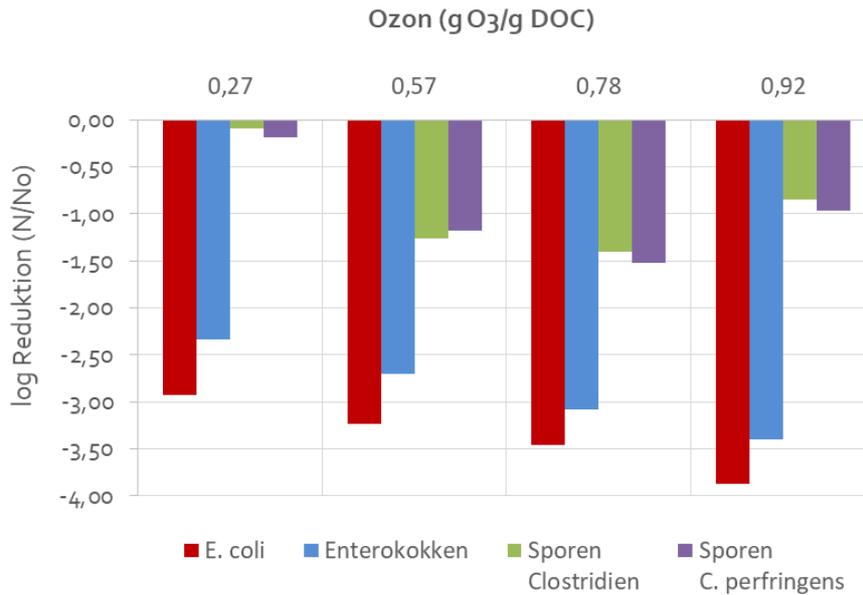


Abbildung 85: Log-Reduktionen der Fäkalindikatororganismen in Abhängigkeit der Ozonkonzentration (Kampagne 2)

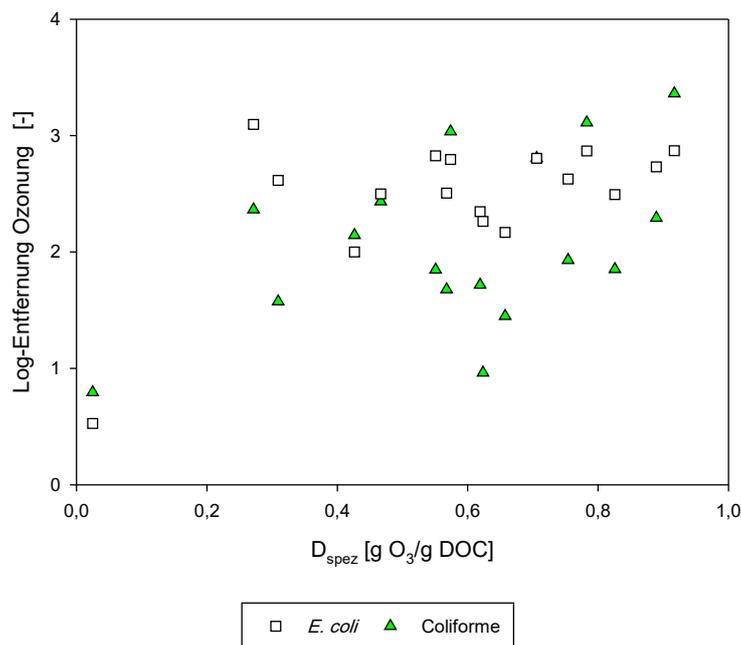


Abbildung 86: Entfernung von *E. coli* und Gesamtcoliformen in der Ozonung in Abhängigkeit der Ozondosis

Ab einer spezifischen Ozondosis von 0,3 g O₃/g DOC wurde bei den bakteriellen und viralen Indikatoren eine Keimreduktion von ≥ 2 bis 3 Logstufen erreicht.

Der nicht gesicherte lineare Zusammenhang zwischen der Log-Reduktion in Abhängigkeit der Ozondosis zwischen ca. 0,3 und 0,9 g O₃/g DOC kann auf die Schwebstoffe im Kläranlagenablauf zurückgeführt werden. Da Ozon die Schwebstoffe nicht penetriert, fungieren diese wie eine Art „Schutzschild“ für die Bakterien, wohingegen freischwebende Bakterien durch Ozon inaktiviert werden. Dies konnte in einem Vorgängerprojekt durch Lebend-Tot-Färbung festgestellt werden (Schaar 2017) bzw. wurden in den Vereinigten Staaten ähnliche Erfahrungen bei der Abwasserdesinfektion gemacht (Janex et al. 2000). Der Zusammenhang zwischen Logreduktion in der Ozonung und Schwebstoffgehalt im Kläranlagenablauf ist in der folgenden Abbildung 87 dargestellt. Obwohl Schwebstoffe im Kläranlagenablauf nicht unmittelbar einen Einfluss auf die Spurenstoffkonzentration haben, wird die Keimreduktion dadurch verschlechtert. Diesbezüglich kann sich eine Vorfiltration als positiv erweisen.

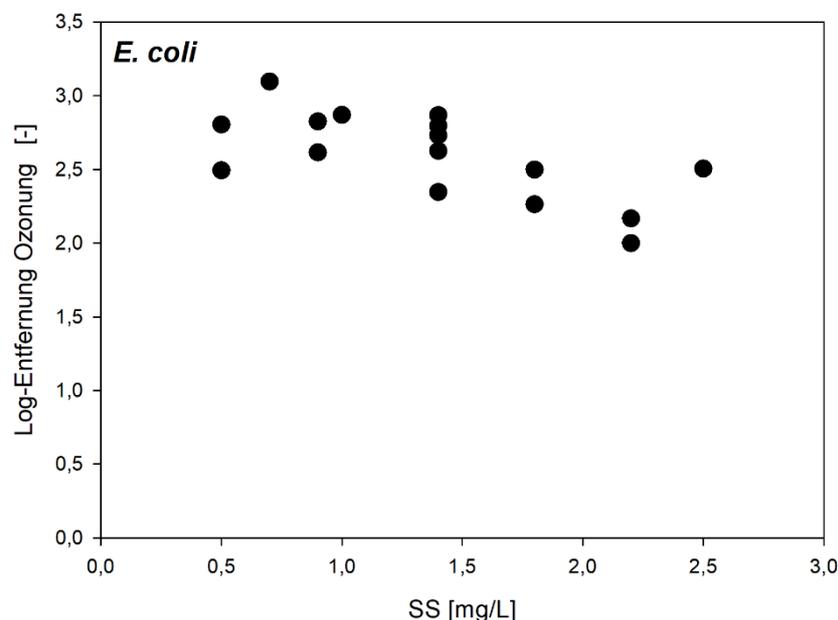


Abbildung 87: Zusammenhang zwischen Log-Entfernung für *E. coli* und Schwebstoffgehalt bei der Ozonung

Schwebstoffe im Kläranlagenablauf fungieren als Schutzschild gegen die keimreduzierende Wirkung von Ozon. Mit zunehmendem Schwebstoffgehalt im Kläranlagenablauf wird eine Abnahme der Logreduktion beobachtet.

Die Sporen von Clostridien und *C. perfringens* unterlagen unabhängig von der Ozondosis keiner wesentlichen Reduktion. Dies belegt die deutlich höhere Ozon-Resistenz von Bakteriensporen, wie sie bereits im Projekt KomOzon gezeigt wurde (Schaar et al. 2011).

Ebenso wenig werden Protozoen in der Ozonung entfernt (siehe Kapitel 3.7.1), was auch von Stapf et al. (2017) bestätigt wird.

Die Ozonung führte zu keiner Abnahme von Bakteriensporen und Protozoen.

4.10.2 Multibarrierensystem

In Abbildung 88 und Abbildung 89 sind exemplarisch die Keimzahlen von *E. coli* und gesamtcoliformen Bakterien über die Verfahrensstufen dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass es in der Ozonung nachgeschalteten Abklingbehälter N zu keiner zusätzlichen Reduktion kommt, im granulierten Aktivkohle-Druckfilter erfolgt zumindest eine geringe, jedoch keine maßgebliche Reduktion (*E. coli*). Für coliforme Bakterien konnte teilweise sogar ein geringer Anstieg der Keimzahl im GAK-N beobachtet werden (Abbildung 89 und Abbildung 93). Davon berichten auch (Gerrity et al. 2011). Die erhöhten Konzentrationen von gesamtcoliformen Bakterien im Ablauf des biologisch aktivierten Aktivkohlefilters sind auf ein Ablösen und den Austrag des Biofilms im Filter zurückzuführen.

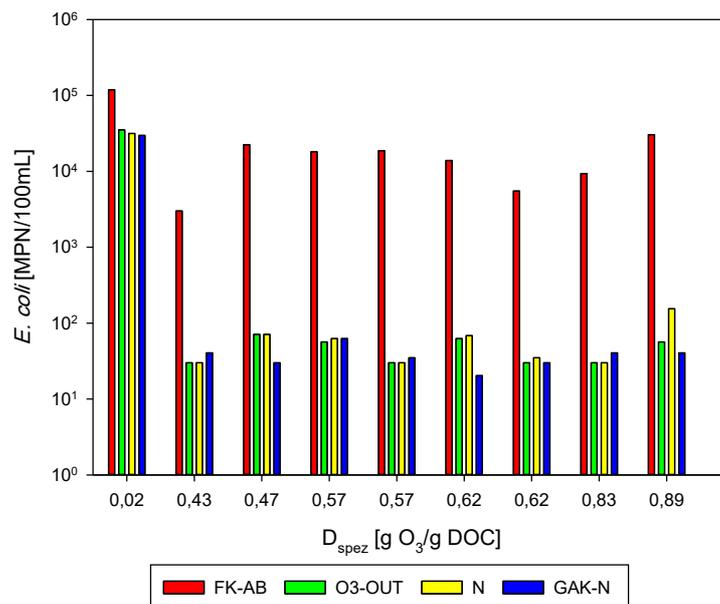


Abbildung 88: *E. coli* in den einzelnen Verfahrensschritten der weitergehenden Abwasserreinigung bei unterschiedlichen Beprobungen

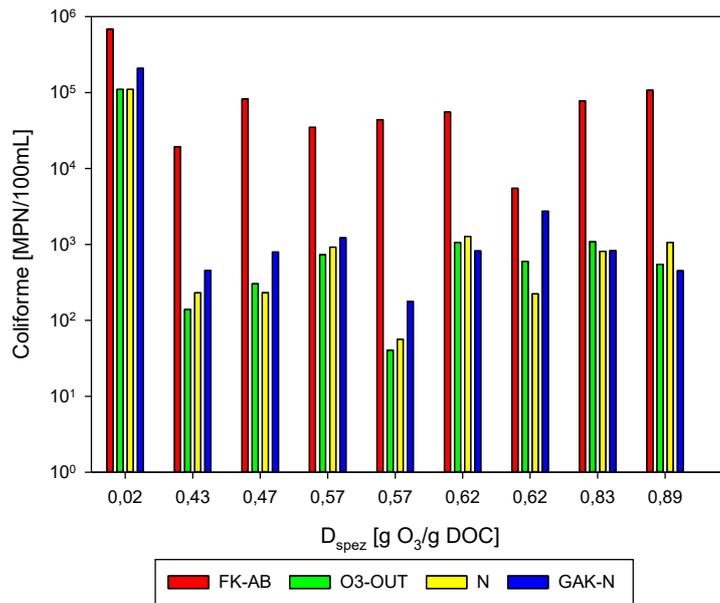


Abbildung 89: Gesamtcoliforme Bakterien in den einzelnen Verfahrensschritten der weitergehenden Abwasserreinigung bei unterschiedlichen Beprobungen

Bei den Sporen von *Clostridium perfringens* hingegen ist die erzielte Log-Reduktion nur auf den Aktivkohlefilter zurückzuführen (Abbildung 90).

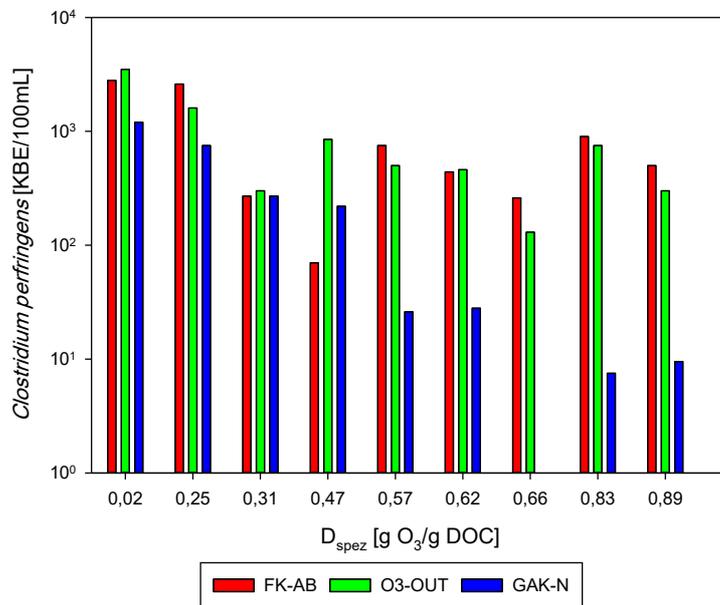


Abbildung 90: *Clostridium perfringens* in den einzelnen Verfahrensschritten der weitergehenden Abwasserreinigung bei unterschiedlichen Beprobungen

Abbildung 91 bis Abbildung 93 zeigen die Logreduktion für *E. coli*, Coliphage und Gesamtcoliforme in der Ozonung und im Multibarrierensystem (Ozonung + GAK-N). Die teilweise geringere Reduktion bei den Coliformen ist auf den bereits erwähnten Austrag des Biofilms zurückzuführen.

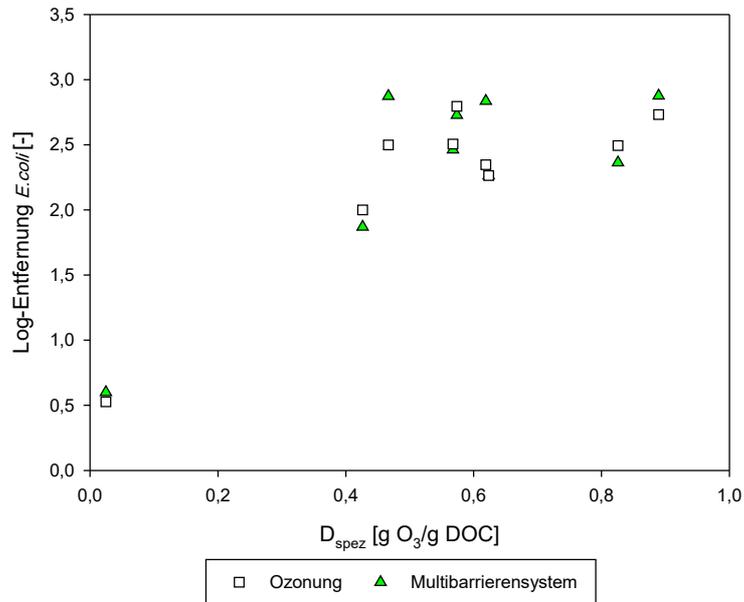


Abbildung 91: Entfernung der *E. coli* in der Ozonung und im Multibarrierensystem

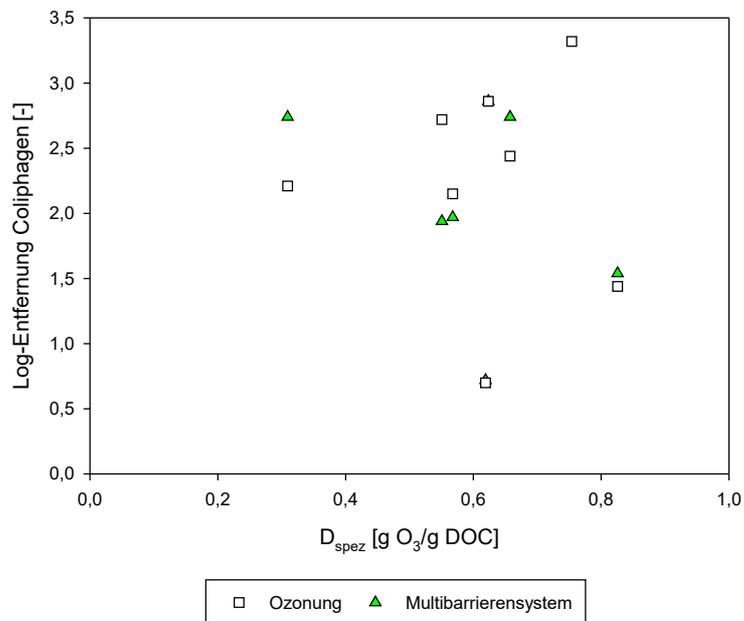


Abbildung 92: Entfernung der Coliphagen in der Ozonung und im Multibarrierensystem

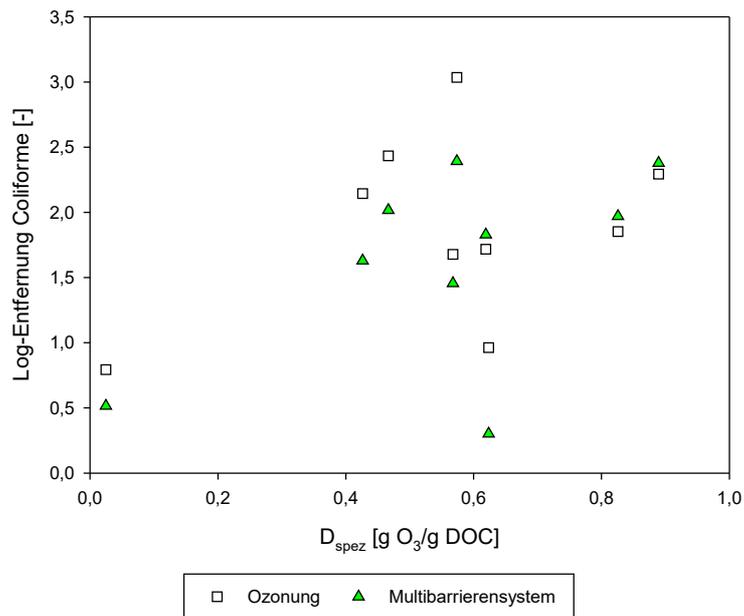


Abbildung 93: Entfernung der gesamtcoliformen Bakterien in der Ozonung und im Multibarrierensystem

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich der Ablauf des Multibarrierensystems (O3-OUT und GAK-N) für die klassischen Fäkalindikatoren nur geringfügig vom Ablauf nach Ozonung unterschied, wohingegen bei Sporen von Clostridien und von *C. perfringens* sowie bei Protozoen ein zusätzlicher Rückgang nach dem AK-Filter erzielt werden konnte. Dies ist auf den mechanischen Rückhalt / Filtereffekt durch den Aktivkohlefilter zurückzuführen und verdeutlicht auch bei diesen Parametern die Notwendigkeit eines kombinierten Ozonung-Aktivkohlefilter-Ansatzes.

Der granulierten Aktivkohlefilter hat keine reduzierende Wirkung für bakterielle und virale Indikatoren, wogegen bei Bakteriensporen und Protozoen eine weitere Reduktion erreicht wird.

4.10.3 Antibiotikaresistenzen

Obwohl nicht in den Fragestellungen des gegenständlichen Projekts enthalten, werden an dieser Stelle auszugsweise zentrale, relevante Ergebnisse zu Auswirkungen der KomOzAk-Anlage auf die Abundanzen von Antibiotikaresistenzgenen dargestellt, die im Zuge des EU-Projekts ANSWER (ANTibioticS and mobile resistance elements in WastEwater Reuse applications: risks and innovative solutions - Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 675530) erarbeitet wurden.

Neben zahlreichen Detailuntersuchungen wurde an einem Termin, an dem auch die in diesem Bericht ausgeführten Untersuchungen zur Auswirkung unterschiedlicher spezifischer Ozondosen auf den Abbau organischer Spurenstoffe durchgeführt wurden, mittels PCR-Chip Technologie eine Analyse auf 216 Antibiotika-Resistenzgene durchgeführt. Hierfür wurden der Zulauf der Kläranlage, der Ablauf der konventionellen Stufe sowie der Ablauf der Ozonung (bei unterschiedlichen spezifischen Ozondosen: 0,27; 0,57; 0,78 und 0,92 gO₃/g DOC) und der Ablauf des GAK-Filters untersucht.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Positivbefunde für die untersuchten Resistenzgene in der folgenden Abbildung 94 nach Antibiotikagruppen bzw. anderen mit der Thematik im Zusammenhang stehenden Kriterien gruppiert dargestellt und es erfolgt keine Quantifizierung. Von den in Summe 216 untersuchten Genen wurden im Zulauf der konventionellen Anlage 116 positiv befundet bzw. nachgewiesen. Im Ablauf reduziert sich die Anzahl der nachweisbaren unterschiedlichen Resistenzgene auf 91. Durch die Ozonung wird diese Zahl in Abhängigkeit der eingesetzten spezifischen Ozondosis weiter reduziert. Während bei 0,27 g O₃ / g DOC nur eine Reduktion auf 60 positive Nachweise erfolgt, kommt es ab etwa 0,5 g O₃ / g DOC zu einer weiteren deutlichen Reduktion auf im Mittel 32 unterschiedliche Resistenzgene. Im Ablauf des GAK-Filters wird wieder ein leichter Anstieg der Anzahl auf 48 nachweisbare Resistenzgene beobachtet.

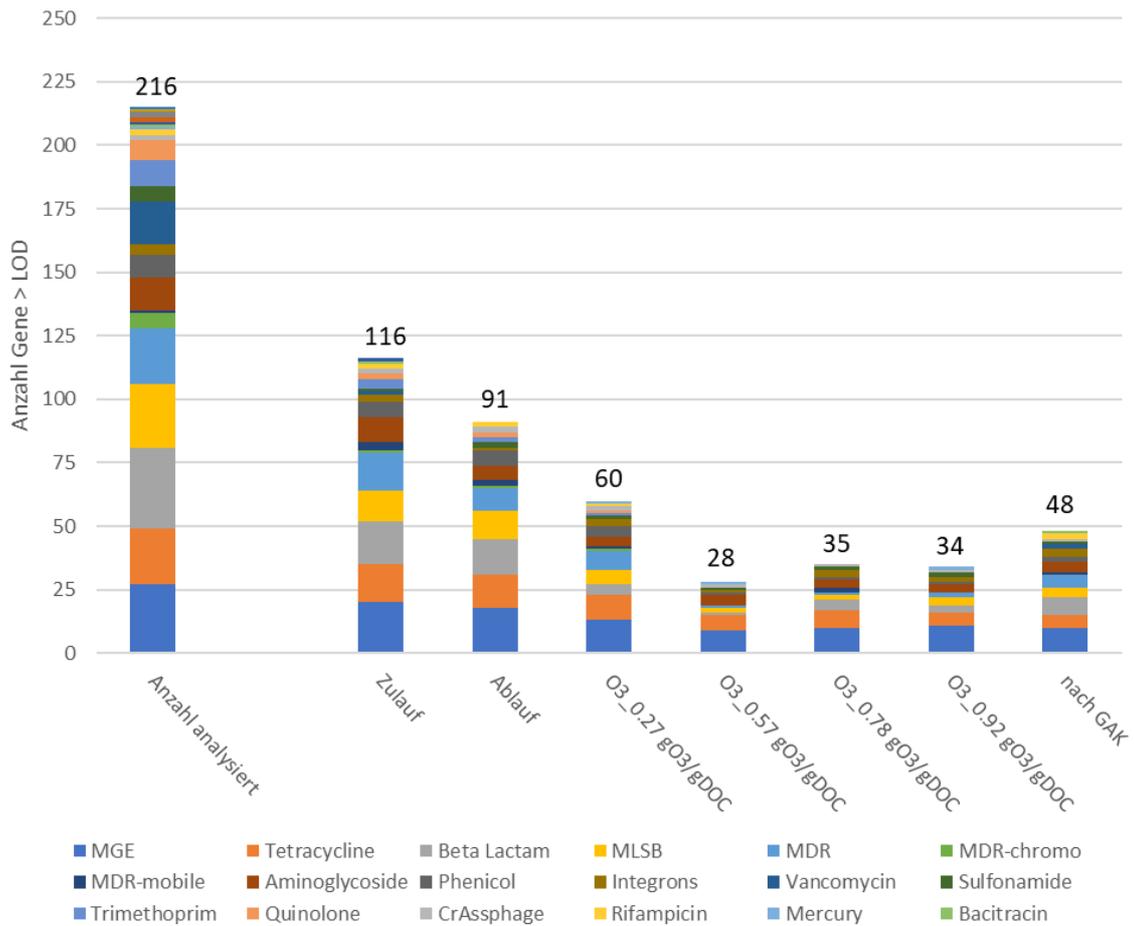


Abbildung 94: Übersicht über die untersuchten Antibiotikaresistenzgruppen und deren Auftreten an den einzelnen Probestellen bzw. bei unterschiedlichen Ozondosen (Zulauf/Ablauf entsprechen dem Zulauf und dem Ablauf der konventionellen Kläranlage)

Die Verfahrensstufen der weitergehenden Abwasserreinigung entfernen nicht nur die absoluten Konzentrationen unterschiedlicher Antibiotikaresistenzgene, sondern können insbesondere bei spezifischen Ozondosen ab 0,5 g O₃/g DOC zudem etwa 70 % der im Ablauf detektierten Resistenzgene weiter bis unter die Nachweisgrenze entfernen.

4.11 Grundwasserbeprobungen

Die Beprobungen des Grundwasserkörpers in Frauenkirchen an den Stellen FSR2, FSR3 und Gemeindebrunnen, nach einem halben Jahr Dauerbetrieb, zeigte für abwasserspezifische Indikatorparameter eine Senkung der mittleren Konzentration im Vergleich zu den Werten vor Aufnahme des Dauerbetriebs. Diese ausgewählten organischen Spurenstoffe sind vorwiegend im Kläranlagenablauf enthalten und werden mit diesem in den Grundwasserkörper versickert. Durch eine Elimination dieser Stoffe in der KomOzAk-Anlage wird der Eintrag ins Grundwasser verringert. Die positiven Effekte der weitergehenden Behandlung können bereits durch eine Verbesserung der Grundwasserqualität in Frauenkirchen (Reduktion der Belastung mit organischen Spurenstoffen) wahrgenommen werden.

Die Abnahme des Gehalts an organischen Spurenstoffen im Grundwasser durch die Versickerung von weitergehend gereinigtem Abwasser ist nachweisbar.

Hinsichtlich mikrobiologisch-hygienischer Parameter kann keine diesbezügliche Aussage getroffen werden, da im Grundwasser bereits vor Inbetriebnahme der weitergehenden Abwasserreinigung keine Fäkalcoliformen oder *E. coli* nachgewiesen werden konnten, was sich nach Inbetriebnahme nicht geändert hat. Der einzige Rückschluss, der gezogen werden kann, ist, dass sich die bakterielle Situation durch den Dauerbetrieb der weitergehenden Anlage nicht verschlechtert hat. Dass das weitergehend behandelte Wasser den Grundwasserkörper erreicht hat, lässt sich anhand der Reduktion an organischen Spurenstoffen in den Beprobungspunkten nachweislich feststellen.

5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel sind die wichtigsten Punkte aus dem vorangegangenen Diskussionskapitel nochmals zusammengefasst.

- Eignung der Ozonung zur weitergehenden Abwasserbehandlung
 - Bevor mit der Planung und Dimensionierung einer Ozonung begonnen wird, muss in Vortests abgeklärt werden, ob sich das jeweilige Abwasser zur Behandlung mit Ozon eignet.
- Charakterisierung der Abwassermatrix im Zulauf zur weitergehenden Abwasserreinigung
 - Für die Planung einer weitergehenden Abwasserreinigung ist die Charakterisierung des Kläranlagenablaufs über ein Jahr für pH, Temperatur, DOC/TOC, Nitrit, Schwebstoffe, SAK und ausgewählte organische Spurenstoffe empfohlen.
- Dimensionierung und Betrieb der weitergehenden Abwasserreinigung mit Ozonung und Aktivkohle
 - Ein vorgeschaltetes Pufferbecken gleicht Schwankungen in Hydraulik und DOC aus, minimiert den Regelungsaufwand speziell für den Ozoneintrag und trägt somit zu einem stabilen Betrieb bei.
 - Durch eine Vorfiltration kann die Anlagenstabilität erhöht werden und eine zusätzliche Entfernung von Mikroplastik erfolgen.
 - Eine Analyse der Ionenzusammensetzung im zu behandelnden Abwasser stellt die Grundlage für eine geeignete Materialwahl dar und hilft gemeinsam mit den planerischen Aspekten dem Vorbeugen von Korrosionsschäden.
 - Alle Anlagenteile müssen vor Frost geschützt sein und ein Einfrieren verhindert werden.
 - Eine geeignete Durchströmung der Messzelle, das Verhindern von Luftblasen und eine automatische Reinigung der Sonden ist unabdingbar für eine funktionierende Steuerung oder Regelung. Zusätzliche manuelle Wartungen können durch die automatische Reinigung jedoch nicht ersetzt werden.
 - Durch eine optimierte hydraulische Planung kann der Energiebedarf von Ozonungs-Aktivkohle-Anlagen maßgeblich reduziert werden.

- Die organische Hintergrundmatrix des Abwassers und Nitrit haben einen wesentlichen Einfluss auf die effektive Ozondosis, weshalb diese beiden Parameter bei der Auslegung der Ozonung berücksichtigt werden müssen.
- Die Wahl der EBCT hängt maßgeblich vom DOC-Gehalt des Abwassers ab, kann aber beim Einsatz des Aktivkohlefilters als biologische Nachbehandlung (BAC) geringer gewählt werden als bei Betrieb des Filters als Stand-Alone.
- Eine automatische Rückspülung des granulierten Aktivkohlefilters mit Wasser-Luft ist unabdingbar für einen stabilen Betrieb.
- Die biologische Aktivierung des Aktivkohlefilters kann aus den Stickstoffumsätzen abgeleitet werden.
- Bei Einsatz des AK-Filters als Nachbehandlungsstufe einer Ozonung können in einem Multibarriersystem Standzeiten $\gg 30.000$ BV realisiert werden.
- Steuerungs- und Regelungsstrategien
 - Die Auswahl der Steuer- oder Regelungsstrategie hängt von der jeweiligen Anlagengröße, der Zusammensetzung des Abwassers und der Sensibilität des Vorfluters ab.
 - Für kleinere Anlagen mit gleichmäßiger Abwassermatrix und unsensiblen Vorflutern kann die Steuerung des Ozons durchflussproportional erfolgen. Bei einer schwankenden Abwassermatrix müssen anspruchsvollere Konzepte wie DOC-Fruchtproportionale Steuerung oder eine Δ SAK-Regelung angedacht werden.
- Einbindung in den Routinebetrieb
 - Der Betrieb der weitergehenden Behandlung durch Ozon / Aktivkohle erfordert eine ausreichende Betriebseinschulung und sicherheitstechnische Berücksichtigung.
 - Optische und olfaktorische Überprüfungen müssen täglich durchgeführt werden.
 - Ein geeigneter Wartungsplan ist unumgänglich und hilft, einen stabilen Betrieb aufrecht zu erhalten.
 - Abhängig von der Art der Steuerung/Reglung sollten der SAK₂₅₄ im Zu- und Ablauf bzw. der DOC/CSB- und Nitrit-Gehalt des Zulaufs zur weitergehenden Behandlung im Zuge der betrieblichen Eigenüberwachung erhoben werden.

- Die im Vollbetrieb erreichte Eliminationsleistung von organischen Spurenstoffen sollte anhand von definierten Indikatorsubstanzen überprüft werden. Zudem sind die Betriebsmittelverbräuche und die behandelten Wassermengen zu dokumentieren.
- Konventionelle Parameter
 - Ein Teil des refraktären CSB wird durch die Ozonung biologisch verfügbar und führt zu einem Anstieg des BSB₅. Nitrit reagiert sehr gut mit Ozon und wird somit quantitativ entfernt.
 - Im granulierten Aktivkohlefilter werden Kohlenstoffverbindungen adsorptiv oder biologisch entfernt. Zusätzlich findet eine weitere Reduktion des Ammoniumgehalts durch Nitrifikation statt.
 - Im Multibarrierensystem wird der BSB₅-Anstieg durch die Ozonung wieder kompensiert. Zusätzlich erfolgt eine Reduktion des CSB, der Schwebstoffe sowie der Ammonium- und Nitrit-Verbindungen aus dem behandelten Abwasser.
- Organische Spurenstoffe
 - Während Spurenstoffe mit hoher Ozonreaktivität bereits ab 0,25 g O₃/g DOC nahezu vollständig entfernt werden, zeigt sich bei moderat reagierenden Substanzen eine deutliche Abhängigkeit von der Ozondosis und der Zusammensetzung der organischen Matrix.
 - Auf Basis der Entfernung von moderat mit Ozon reagierenden Spurenstoffen führt die derzeit standardmäßig eingesetzte spezifische Ozondosis zwischen 0,55 und 0,75 g O₃/g DOC gegenüber 0,25 bis 0,45 g O₃/g DOC zu höheren Entfernungen.
 - Für die Elimination von organischen Spurenstoffen im granulierten Aktivkohle-druckfilter sind sowohl Adsorption als auch biologischer Abbau verantwortlich.
 - Auch nach 30.000 BV ist im nachgeschalteten GAK-Filter eine Reduktion der organischen Spurenstoffe zu beobachten, was auf eine Kombination adsorptiver und biologischer Prozesse zurückzuführen ist.
 - Ein Multibarrierensystem aus Ozonung und nachgeschaltetem GAK-Filter bewirkt durch die additive Wirkung eine Erhöhung der Spurenstoffentfernung. Dadurch kann die Ozonung auch in einem niedrigen Ozondosisbereich (< 0,7 g O₃/g DOC) betrieben werden.

- Selbst bei Bettvolumina über 30.000 zeigt sich noch die additive Wirkung des Multibarrierensystems.
- **Gentoxizität**
 - Mit den Standardstämmen TA98 und TA100, die am häufigsten für die Untersuchung von Abwässern eingesetzt werden, wurde in keiner der Proben eine mutagene Wirkung nachgewiesen.
 - Die Ozonung führte (ausschließlich) im hochempfindlichen, genetisch modifizierten Stamm YG7108 zur Entstehung einer mutagenen Wirkung, die jedoch im nachgeschalteten GAK Filter wieder reduziert wurde.
 - Das Auftreten gentoxischer Effekte im Ablauf der konventionellen Abwasserreinigung und die Abnahme des Effektes im Lauf der weitergehenden Verfahrensschritte untermauert die Relevanz eines Multibarrierensystems.
- **Effektbasierte Wirktests**
 - Bei allen Wirkmechanismen wird eine Reduktion durch die weitergehende Abwasserreinigung erreicht. Die zugehörigen EBT werden für die hormonellen Endpunkte Östrogenität und der Anti-Androgenität unterschritten.
 - Der Vergleich der Ergebnisse effektbasierter Wirktests mit den korrespondierenden EBT stellt eine geeignete Herangehensweise für die Beurteilung der Effizienz des Multibarrierensystems dar.
 - Die Messung der Östrogenität wird für die Evaluierung einer weitergehenden Abwasserreinigung empfohlen.
- **Mikrobiologisch-hygienische Parameter**
 - Ab einer spezifischen Ozondosis von 0,3 g O₃/g DOC wurde bei den bakteriellen und viralen Indikatoren eine Keimreduktion von ≥ 2 bis 3 Logstufen erreicht.
 - Schwebstoffe im Kläranlagenablauf fungieren als Schutzschild gegen die keimreduzierende Wirkung von Ozon. Mit zunehmendem Schwebstoffgehalt im Kläranlagenablauf wird eine Abnahme der Logreduktion beobachtet.
 - Die Ozonung führte zu keiner Abnahme von Bakteriensporen und Protozoen.
 - Der granulierten Aktivkohlefilter hat keine reduzierende Wirkung für bakterielle und virale Indikatoren, wogegen bei Bakteriensporen und Protozoen eine weitere Reduktion erreicht wird.

- Die Verfahrensstufen der weitergehenden Abwasserreinigung entfernen nicht nur die absoluten Konzentrationen unterschiedlicher Antibiotikaresistenzgene, sondern können insbesondere bei spezifischen Ozondosen ab 0,5 g O₃/g DOC zudem etwa 70 % der im Ablauf detektierten Resistenzgene weiter bis unter die Nachweisgrenze entfernen.
- Grundwasser
 - Die Abnahme des Gehalts an organischen Spurenstoffen im Grundwasser durch die Versickerung von weitergehend gereinigtem Abwasser ist nachweisbar.

6 Synopsis im Hinblick auf die Projektfragestellungen

Die umfangreichen Ergebnisse und die zugehörige Diskussion werden in diesem Kapitel nochmals im Hinblick auf die Projektziele und -fragestellungen zusammengefasst.

Das übergeordnete Ziel des Projektes KomOzAk II ist die Evaluierung der sogenannten KomOzAk-Technologie für einen Standort mit einer anderen Abwassermatrix sowie die toxikologische Evaluierung der verfahrenstechnischen Ergebnisse des Vorgängerprojektes KomOzAk I, im Projekttitel kurz unter „allgemeine Anwendbarkeit und Toxikologie“ zusammengefasst.

Bezugnehmend auf dieses übergeordnete Projektziel kann festgestellt werden, dass sich das Multibarrierensystem, bestehend aus einer Ozonung und einer nachgeschalteten Aktivkohlestufe mit biologisch aktivierter granulierter Aktivkohle als geeignet und allgemein anwendbar erwies, sodass im Falle der Notwendigkeit einer Implementierung der weitergehenden Abwasserreinigung zur Spurenstoffentfernung unter Maßgabe der jeweiligen Voruntersuchungen (Kap. 4.1) eine Umsetzung der KomOzAk-Technologie empfohlen wird.

Projektziel 1 - Absicherung der in KomOzAk I gefundenen verfahrenstechnischen Einsparungspotentiale gegenüber gängigen Ansätzen für Dimensionierung, Planung und Betrieb weitergehender Abwasserreinigungsschritte (Ozon und GAK) durch toxikologische Untersuchungen:

1. Lässt sich neben den chemischen Analysen auch mit toxikologischen Tests bestätigen, dass das bis dato als notwendig erachtete Reaktionsvolumen sowie die Reaktionszeit von ca. 20 min bei gleicher Abbauleistung um 33 – 50 % reduziert werden kann und werden dieselben toxikologischen Ergebnisse erhalten, wie in den praktizierten Bemessungsansätzen?

- a) In der DWA-Arbeitsgruppe zur Ozonung auf Kläranlagen wird für die Bemessung der Ozonung eine Reaktionszeit (Aufenthaltszeit) von mindestens (!) 20 min empfohlen. Daher wurde diese Fragestellung dahingehend adaptiert, dass der Unterschied zwischen der empfohlenen Mindestreaktionszeit von 20 min und einer um 50 % höheren Reaktionszeit von 30 min untersucht wurde, um zu evaluieren, ob die empfohlene Mindestreaktionszeit von 20 min als ausreichend betrachtet werden kann. Ein Vergleich der Ergebnisse bei einer mittleren Reaktionszeit von 20 und 28 min bestätigte, dass die Mindestreaktionszeit von 20 min ausreicht und im Vergleich zu 30 min sowohl bei der Spurenstoffentfernung (vgl. Tabelle 21) als auch bei der toxikologischen Evaluierung dieselben Ergebnisse erzielt wurden (Kap. 4.8 f.).

Tabelle 21: Vergleich der Elimination ausgewählter Indikatorsubstanzen in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei 0,4 bis 0,6 g O₃/g DOC

Mittlere Reaktionszeit	Dspez [g O ₃ /g DOC]	n	Diclofenac-Entfernung [%]	Metoprolol-Entfernung [%]	Benzotriazol-Entfernung [%]
20 (19-23)	0,47-0,62	3	98	76	46
28 (26-30)	0,43-0,62	3	100	79	44

- b) Obwohl die maximale Adsorptionskapazität von granulierten Aktivkohledruckfiltern bereits nach circa 10.000 BV erreicht ist, kann durch die biologische Aktivierung des Filters ein zusätzlicher Spurenstoffabbau bis zu einer Standzeit von über 30.000 BV beobachtet werden. In Literaturstudien wurden gesteigerte Adsorption von Spurenstoffen bei einer EBCT > 20 min nachgewiesen. Dennoch zeigt sich bei Applikation des granulierten Aktivkohlefilters zur Nachbehandlung der Ozonung, dass eine verringerte EBCT von 13,5 min für eine Elimination von organischen Spurenstoffen > 80 % im Multibarrierensystem ausreichend war.
- c) Das Multibarrierensystem bestehend aus einer Ozonung und einer nachgeschalteten Aktivkohlestufe mit granulierter Aktivkohle hat sich dahingehend bewährt, dass sowohl die Ozondosis in der vorangehenden Ozonung als auch die EBCT in der nachgeschalteten Aktivkohlestufe im Vergleich zur alleinigen Anwendung der Verfahren reduziert werden können. Die biologische Nachbehandlung hat zudem den Vorteil, dass in der Ozonung gebildete reaktive, potentiell toxische Oxidationsneben- bzw. Transformationsprodukte einem biologischen Abbau unterzogen und so minimiert werden können. Aus diesem Grund wird eine biologische Nachbehandlung generell empfohlen. Auch im gegenständlichen Projekt zeigte sich die positive Wirkung der nachgeschalteten

biologisch aktivierten Aktivkohlestufe in den Ergebnissen der genotoxischen Untersuchungen.

Projektziel 2 - Chemische, toxikologische und mikrobiologische Evaluierung der einzelnen Verfahrensschritte und Vergleich unterschiedlicher Betriebseinstellungen:

1. Ist eine der Ozonung nachgeschaltete BAK-Stufe (biologisch aktivierter granulierter Aktivkohlefilter) auch in Hinblick auf toxikologische Kriterien ein geeignetes Element eines Multibarrieren-Prinzips und kann ein derartiger Filter potentielle durch Oxidationsnebenprodukte hervorgerufene toxikologische Effekte kompensieren?
 - a) Gentoxische Untersuchungen bei ca. 1.000, 15.000 und 16.000 BV konnten belegen, dass etwaige adverse Effekte, die im konventionellen Kläranlagenablauf bzw. im Ablauf der Ozonung auftraten durch den Aktivkohlefilter reduziert bzw. entfernt wurden.

2. Lassen sich mit der KomOzAk-Anlage die auf EU-Ebene diskutierten chemischen, mikrobiologischen und toxikologischen Mindestanforderungen für die Wiederverwendung von Abwasser zur Grundwasserinfiltration bzw. landwirtschaftlichen Bewässerung einhalten?
 - a) Die gesetzliche Regelung zu Mindestanforderungen befindet sich derzeit noch in Bearbeitung, sodass bis dato keine finalen Kriterien verfügbar sind. Während in den ersten Entwürfen auch toxikologische Qualitätskriterien sowie organische Spurenstoffe diskutiert wurden, beschränkt sich das letzte Diskussionspapier auf mikrobiologische und physikochemische Parameter. Zudem bezieht sich der Vorschlag nur mehr auf die Wiederverwendung zur landwirtschaftlichen Bewässerung und nicht mehr auf die Grundwasserinfiltration. Mindestanforderungen sollen für vier Güteklassen, in Abhängigkeit der Pflanzenkategorie und der Bewässerungsmethode definiert werden. Unabhängig von der Veränderung der Zielkriterien kann basierend auf den Projektergebnissen festgehalten werden, dass das Multibarrierensystem zur weitergehenden Abwasserreinigung sowohl für organische Spurenstoffe als auch mikrobiologische Parameter eine deutliche Reduktion der Emissionen bewirkt (Abbildung 80 f. und Abbildung 88 ff.). Zudem wurde über den Untersuchungszeitraum beobachtet, dass es zu einer Reduktion der Konzentrationen an organischen Spurenstoffen im Grundwasser kam (Kap. 3.4.5). Basierend auf dem derzeitig vorliegenden Vorschlag können die mikrobiologischen Mindestanforderungen von Güteklasse B im Ablauf des Multibarrierensystems ($E. coli \leq 100 \text{ KBE}/100 \text{ mL}$) problemlos eingehalten werden. Für die physikochemischen Parameter Schwebstoffe und Trübung können

die derzeit vorgeschlagenen Kriterien für die Güteklasse A erreicht werden (Schwebstoffe ≤ 10 mg/L; NTU ≤ 5).

- b) Obwohl die anfangs diskutierten toxikologischen Parameter nicht in die gesetzliche Regelung für die Wiederverwendung von Abwasser integriert sein werden, lässt sich basierend auf den Projektergebnissen feststellen, dass der derzeit diskutierte effektbasierte Triggerwert für die estrogenische Wirkung zur Wiederverwendung von gereinigtem Abwasser (3,8 ng Estradioläquivalent/L; (3,8 ng Estradioläquivalent/L; NEREUS COST Action ES1403) im Ablauf des Multibarrierensystems problemlos eingehalten wird.
3. Unterscheiden sich die chemischen und toxikologischen Ergebnisse bei einer spezifischen Ozondosis von 0,5 und 0,7 g O₃/g DOC?
- a) Unterschiedliche Spurenstoffentfernungen in der Ozonung sind abhängig von der substanzspezifischen Reaktivität: während Substanzen wie Diclofenac, die rasch mit Ozon reagieren bereits bei 0,5 g O₃/g DOC bis unter die Nachweisgrenze entfernt werden, zeigt sich bei weniger reaktiven Substanzen ein Unterschied in Abhängigkeit von den spezifischen Ozondosen.
- b) Durch die Kombination einer Ozonung mit einer Aktivkohlefiltration, wie im angewendeten Multibarrierensystem, können diese Unterschiede kompensiert werden (Abbildung 80).
- c) Die mittels effektbasierten Biotests untersuchten toxikologischen Endpunkte zeigten keinen Unterschied zwischen 0,5 und 0,7 g O₃/g DOC (Abbildung 82 und Abbildung 83).
4. Wie wirkt sich eine Reduktion der spezifischen Ozondosis von 0,7 auf 0,5 g O₃/g DOC auf die Betriebskosten aus?
- a) Einer Betrachtung, wie sich die Reduktion der spezifischen Ozondosis auf die Betriebskosten auswirkt, sind die Annahmen zugrunde gelegt, dass 50 % der Betriebskosten verbrauchsgebunden (Energie, Sauerstoff) sind und davon 40 % auf die Energiekosten für die Ozonanlage (ohne Pumpkosten für Beschickung) entfallen. Für die ca. 29 %-ige Reduktion der spezifischen Ozondosis lässt sich eine Reduktion der Betriebskosten um ca. 11 % ableiten. Generell gilt es bei dieser theoretischen Betrachtung zu beachten, dass die verbrauchsgebundenen Betriebskosten bei größeren Anlagen einen zunehmenden Anteil einnehmen und damit das Reduktionspotential gegenüber kleineren Anlagen an Bedeutung zunimmt. Ein weiterer Aspekt, den es zu beachten gibt, ist der Energiebedarf für die Anlagenbeschickung. In Abhängigkeit der hydraulischen Situation vor Ort

können die Zulauf-Pumpkosten einen relevanten Anteil am Energieverbrauch einnehmen, weshalb der Planung der Hydraulik eine wichtige Rolle zukommt. Am Versuchsstandort Frauenkirchen stellt die Pumpenergie für die Beschickung ca. 80 % des Energieverbrauchs für die weitergehende Abwasserreinigung dar (Kap. 3.2.2.1). Je höher der Anteil der Pumpenergie ist, desto geringer ist der Einfluss einer verringerten Ozondosis. Am Standort in Frauenkirchen würde eine Verringerung der spezifischen Ozondosis auf 0,5 g O₃/g DOC zu einer Reduktion der Betriebskosten von ca. 9 % führen.

Projektziel 3 - Evaluierung und Weiterentwicklung der KomOzAk-Regelungsstrategie in einer anderen Abwassermatrix und Test unterschiedlicher Regelungsstrategien:

1. Kann die KomOzAk-Regelungsstrategie auch auf einer Kläranlage mit signifikant unterschiedlicher Abwassermatrix angewandt werden?
 - a) Die Anwendung der KomOzAk-Regelungsstrategie (Ermittlung der DOC-Äquivalentkonzentration mittels UV(VIS)-Onlinespektrometersonden) entspricht einer DOC-Frachtproportionalen Ozondosierung. Sie ist prinzipiell auch auf andere kommunale Kläranlagenabläufe anwendbar. Die Herausforderung liegt allerdings darin, dass der Betrieb von Onlinesonden eine regelmäßige und individuell an den Kläranlagenablauf anzupassende Reinigung (Wartung) erfordert, ohne die keine für die Steuerung geeigneten Messwerte gewährleistet werden können.
 - b) Die durchflussproportionale Ozondosierung stellt die einfachste Methode für die Steuerung der Ozondosis dar. Dabei werden jedoch weder Schwankungen in der Organik noch das Auftreten von Nitrit berücksichtigt.
 - c) Bei der DOC-Frachtproportionale Steuerung wird die Organik als Haupteinflussparameter für die Ozonzehrung berücksichtigt. In Frauenkirchen wurde dies anhand eines DOC-UV-Korrelationsmodells (KomOzAk-Regelungsstrategie) umgesetzt. Auch bei dieser Steuerung wird Nitrit als weiterer maßgeblicher Parameter für die Ozonzehrung nicht berücksichtigt und es muss auch hier eine entsprechende Reinigung der UV-Sonden gewährleistet werden.
 - d) Bei einer Δ SAK₂₅₄ Ozondosis-Regelung werden sowohl die Organik als auch Nitrit berücksichtigt. Dennoch muss die Generierung von repräsentativen Messsignalen durch entsprechende Reinigung bzw. Wartung gewährleistet sein.
 - e) In der Praxis empfiehlt es sich die Steuerungs- und Regelungsstrategie an die Bedingungen vor Ort anzupassen und die erforderlichen Parameter bereits im Vorfeld der Planung zu erheben (DOC-Schwankungen, Auftreten von Nitrit).

- f) Auf kleineren Anlagen kann eine durchflussbezogene Ozondosierung angewendet werden. In diesem Fall sind jedoch für die Berücksichtigung der Organik und des Nitrits auf der Kläranlage mindestens 2 x pro Woche Messungen durchzuführen. Diese müssen entsprechend in die Steuerung integriert werden. Zusätzlich empfiehlt sich als Kontrolle eine Messung des ΔSAK_{254} .
- g) Gegenwärtig bestehen erste Überlegungen, den membranfiltrierten CSB anstelle des DOC als Organik-Referenzparameter zu verwenden. Erste Ergebnisse erwiesen sich als vielversprechend (Abbildung 74).

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Meilensteine des Projektes	12
Tabelle 2: Mittlere Zu- und Ablaufkonzentrationen der Kläranlage Frauenkirchen über den Zeitraum von Mai 2018 bis Juni 2019	17
Tabelle 3: Kenndaten GAK-N.....	26
Tabelle 4: Kontext der Datenerfassung und zugehörige Parameter und Methoden	28
Tabelle 5: Übersicht über Betriebsparameter und Untersuchungsprogramm.....	38
Tabelle 6: Übersicht über die Betriebsparameter und Zulaufwerte zur KomOzAk-Anlage während den zwei Kampagnen im September 2018 und März 2019	39
Tabelle 7: Stillstand der KomOzAk-Anlage > 24 Stunden	48
Tabelle 8: Übersicht über die analysierten konventionellen Parameter und die verwendete Methodik.....	57
Tabelle 9: Übersicht über die analysierten organischen Spurenstoffe.....	67
Tabelle 10: Anteil der nachgewiesenen (> BG) organischen Spurenstoffkonzentrationen an verschiedenen Stellen des Grundwassers in Frauenkirchen (VOR = Oktober 2017 bis April 2018 / n=4; NACH = Dezember 2018 bis Mai 2019 / n= 6)	76
Tabelle 11: Anzahl an Tests mit gentoxischer Aktivität im Verhältnis zur Gesamtanzahl an durchgeführten Tests*	80
Tabelle 12: Anzahl der revertanten Zellen (MW ± σ) im Bakterienstamm YG7108 mit Extrakten aller drei Probenahmen ohne Aktivierungsgemisch (-S9)	80
Tabelle 13: Anzahl der revertanten Zellen (MW ± σ) im Bakterienstamm YG7108 mit Extrakten aller drei Probenahmen unter Zugabe von Aktivierungsgemisch (+S9)	81
Tabelle 14: Angewendete CALUX-Biotestbatterie (alphabetisch geordnet)	84
Tabelle 15: Referenzchemikalien und derzeit diskutierte effektbasierte Triggerwerte nach NORMAN und Water Europe (2019)	85
Tabelle 16: Untersuchungsprogramm der mikrobiologisch-hygienischen Parameter	90
Tabelle 17: Mikrobiologische Methoden für Fäkalindikatororganismen (ISO, 2000; 2001; 2013).....	91
Tabelle 18: Konzentrationen an <i>Cryptosporidium</i> spp. (Oozysten) und <i>Giardia</i> spp. (Zysten) in den Zulaufproben der ARA (FK-ZU, Tagesmischproben), den Ablaufproben der konventionellen Abwasserreinigung (FK-AB) und den Proben der weitergehenden Abwasserreinigung	94

Tabelle 19: Parameter als Basis für den Betrieb von weitergehenden Abwasserreinigungsanlagen im Rahmen der Eigenüberwachung.....	116
Tabelle 20: Bioanalytische Äquivalenzkonzentrationen (BEQ) der untersuchten Biotests und Farbcodierung in Abhängigkeit der Überschreitung des EBT (0,4-0,6 g O ₃ /g DOC, Median, n=4-6)	137
Tabelle 21: Vergleich der Elimination ausgewählter Indikatorsubstanzen in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei 0,4 bis 0,6 g O ₃ /g DOC	155

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Projektstrukturplan (PSP)	11
Abbildung 2: Projektzeitplan und Meilensteine gemäß Projektbearbeitung	14
Abbildung 3: Standort der ARA Frauenkirchen (Quelle: Google Earth).....	18
Abbildung 4: Räumliche Platzierung der Versuchsanlagenteile am Standort Frauenkirchen (Ausschnitt aus Aufstellungsplan der VA TECH WABAG GmbH)	18
Abbildung 5: Detailplan der Anlagenteile der Versuchsanlage (Ausschnitt aus Aufstellung Detailplan der VA TECH WABAG GmbH).....	19
Abbildung 6: Fließschema des KomOzAk-Multibarrierensystems; in Rot sind die Probenahmestellen FK-AB (Ablauf KA Frauenkirchen), O3-OUT (Ablauf Ozonung), N (Ablauf Nachklingbehälter 1) und GAK-N (Ablauf granulierter Aktivkohledruckfilter) eingezeichnet	20
Abbildung 7: Ozonreaktor (links), Injektorpumpe und Gaseintragsstrecke (Mitte), Gaseintragsystem und assoziierte Verrohrung (rechts)	21
Abbildung 8: Ozonreaktoren mit Offgasverrohrung.....	22
Abbildung 9: Behandelte Abwassermenge (links) in Abhängigkeit von der Betriebsdauer im granulierten Aktivkohledruckfilter und Abbildung des offenen Aktivkohledruckfilter bei Inbetriebnahme	26
Abbildung 10: Benutzeroberfläche i ^{TUW} mon.....	29
Abbildung 11: Regelkreisschema der Anlage.....	30
Abbildung 12: Regelkreis Zulaufmenge – Flow Control	32
Abbildung 13: Regelkreis Systemdruck – Pressure Control	33
Abbildung 14: Regelkreis Ozonung – Ozone Control	34
Abbildung 15: Standortspezifisches DOC-Korrelationsmodell ($R^2 = 0,85$). DOC_eq...aus UV-Absorptionsdaten modellierte DOC- Äquivalentkonzentration, DOC_lab...Labormesswert	35
Abbildung 16: Medianwerte der täglichen Abwassermenge, die in der Ozonung behandelt wurde. Auswertung der in der KomOzAk-Anlage behandelten täglichen Wassermenge im Zeitraum Mai 2018 bis Juni 2019	41
Abbildung 17: Boxplots des Energieverbrauchs der weitergehenden Abwasserreinigungsanlage	43
Abbildung 18: Energieverbrauch im Zeitraum 01.01.2019 - 30.06.2019, geordnet nach dem behandelten Durchfluss (x-Achse).....	44

Abbildung 19: Anteil der unterschiedlichen Aggregate am gesamten Energieverbrauch.....	44
Abbildung 20: Verlauf des Flüssigsauerstoff (LOX)-Füllstands im Speichertank zwischen Mai 2018 und Juni 2019	45
Abbildung 21: Betriebsstabilität der Ozonung und des nachgeschalteten Aktivkohle-Druckfilters im Zeitraum zwischen 18.04.2018 (Start Dauerbetrieb) bis 30.06.2019	46
Abbildung 22: Dauer (links) und Anzahl (rechts) der Ausfälle der Ozonung und des granulierten Aktivkohle-Druckfilters	47
Abbildung 23: Verlauf Anlagenzulauf.....	50
Abbildung 24: Pumpenschutz durch Begrenzung der Fördermenge.....	51
Abbildung 25: Drift der UV-Sonden im Zu- und Ablauf der KomOzAk-Anlage	52
Abbildung 26: Belagsbildung auf den UV-Sonden im Zulauf und Ablauf der KomOzAk-Anlage	52
Abbildung 27: Saugkorb der Zulaufpumpe vor (links) und nach (Mitte) Reinigung sowie neuer Saugkorb (rechts)	53
Abbildung 28: Wärmedämmung an der Versuchsanlage	54
Abbildung 29: Boxplots der DOC (n=102) und Nitritkonzentration (n=84) sowie des SAK ₂₅₄ (n=43) (links) und Bromid- und Bromat-Konzentration (rechts) im Ablauf der Kläranlage Frauenkirchen (LOQ Bromat: 5 µg/L).....	58
Abbildung 30: Zeitlicher Verlauf einzelner Messwerte der DOC- und Nitritkonzentration im Zulauf der KomOzAk-Anlage.....	59
Abbildung 31: Boxplots der CSB- und BSB ₅ -Konzentrationen in den einzelnen Verfahrensschritten auf Basis der Routinebeprobungen (n=13)	60
Abbildung 32: Boxplots der DOC-Konzentrationen in den einzelnen Verfahrensschritten auf Basis der Routinebeprobungen (n=13)	60
Abbildung 33: Normierter CSB Quotienten (bezogen auf die Zulaufkonzentration der KomOzAk-Anlage) über den Zeitraum der Routinebeprobungen.....	61
Abbildung 34: Normierter BSB ₅ Quotienten (bezogen auf die Zulaufkonzentration der KomOzAk-Anlage) über den Zeitraum der Routinebeprobungen	61
Abbildung 35: Normierter DOC Quotienten (bezogen auf die Zulaufkonzentration der KomOzAk-Anlage) über den Zeitraum der Routinebeprobungen	62
Abbildung 36: Boxplots der Ammonium-Stickstoffkonzentrationen in den einzelnen Verfahrensschritten (n=13)	63
Abbildung 37: Boxplots der Nitrit- und Nitrat-Stickstoffkonzentrationen in den einzelnen Verfahrensschritten (n=13).....	63

Abbildung 38: Normierter Ammonium-Stickstoff Quotient (bezogen auf die Zulaufkonzentration der KomOzAk-Anlage) über den Zeitraum der Routinebeprobungen.....	64
Abbildung 39: Normierter Nitrat-Stickstoff Quotient (bezogen auf die Zulaufkonzentration der KomOzAk-Anlage) über den Zeitraum der Routinebeprobungen.....	65
Abbildung 40: Normierter NO ₂ -N Quotienten (bezogen auf die Zulaufkonzentration der KomOzAk-Anlage) über den Zeitraum der Routinebeprobungen	65
Abbildung 41: Bromid Konzentrationen (links) und Gehalt an Schwebstoffen (rechts), erhoben in den Routinebeprobungen zwischen Mai 2018 und Mai 2019 (n=11)	66
Abbildung 42: Charakterisierung der organischen Spurenstoffe im Zulauf zur Ozonungsanlage (Ablauf KA Frauenkirchen; n=42)	68
Abbildung 43: Zeitliche Variabilität der Indikatorsubstanzen (Metoprolol, Benzotriazol, Acesulfam K, Sulfamethoxazol, Carbamazepin und Diclofenac) im Ablauf der Kläranlage Frauenkirchen	69
Abbildung 44: Veränderung der Konzentrationen von Sulfamethoxazol und Carbamazepin über die einzelnen Verfahrensstufen (n=12)	70
Abbildung 45: Prozentuelle Entfernung der organischen Spurenstoffe Sulfamethoxazol und Carbamazepin in den einzelnen Verfahrensstufen	70
Abbildung 46: Veränderung der Konzentrationen von Acesulfam K und Diclofenac über die einzelnen Verfahrensstufen (n=12).....	71
Abbildung 47: Prozentuelle Entfernung der organischen Spurenstoffe Acesulfam K und Diclofenac in den einzelnen Verfahrensstufen	71
Abbildung 48: Veränderung der Konzentrationen von Benzotriazol und Metoprolol über die einzelnen Verfahrensstufen (n=12).....	72
Abbildung 49: Prozentuelle Entfernung der organischen Spurenstoffe Benzotriazol und Metoprolol in den einzelnen Verfahrensstufen	72
Abbildung 50: Anzahl der detektierten Substanzen in den untersuchten Proben inklusive Zulauf-Stichprobe (FK-ZU)	73
Abbildung 51: Konzentration jener Spurenstoffe, die im Ablauf der konventionellen ARA detektiert und im Ablauf der Versuchsanlage nicht mehr nachgewiesen wurden (Konzentrationen im Ablauf Multibarrierensystem < BG)	73
Abbildung 52: Konzentration von Spurenstoffen, die im Ablauf der konventionellen ARA und im Ablauf der weitergehenden Abwasserreinigung	

detektiert wurden, geordnet nach Konzentration im Kläranlagenablauf (FK-AB < 0,35 µg/L)	74
Abbildung 53: Konzentration von Spurenstoffen, die im Ablauf der konventionellen ARA und im Ablauf der weitergehenden Abwasserreinigung detektiert wurden, geordnet nach Konzentration im Kläranlagenablauf (FK-AB > 0,35 µg/L)	74
Abbildung 54: Geographische Lage der beprobten Grundwasserstellen FSR2 und FSR3	75
Abbildung 55: Vorkommen der organischen Spurenstoffe an der Grundwasserstelle FSR2 vor und nach der Inbetriebnahme der KomOzAk-Anlage	77
Abbildung 56: Vorkommen der organischen Spurenstoffe an der Grundwasserstelle FSR3 vor und nach der Inbetriebnahme der KomOzAk-Anlage	77
Abbildung 57: Vorkommen der organischen Spurenstoffe im Wasser des Gemeindebrunnens vor und nach der Inbetriebnahme der KomOzAk-Anlage	77
Abbildung 58: Ergebnisse der Comet Assays mit HepG2-Zellen und nativen Proben unterschiedlicher Verdünnungen bzw. Probenanteile (links: Oktober 2018, rechts: November 2018). Die Schweifintensität entspricht der DNA-Schädigung. Sterne bezeichnen signifikante Unterschiede ($p \leq 0,05$; ANOVA, Dunnett's Test) im Vergleich zur Negativkontrolle (Kont.) und weisen auf genotoxische Aktivität hin.....	82
Abbildung 59: Auswirkung der Behandlung von primären Rattenhepatozyten mit angereicherten Proben (links: Oktober 2018, rechts: November 2018). Die Schweifintensität entspricht der DNA-Schädigung. Sterne bezeichnen signifikante Unterschiede ($p \leq 0,05$; ANOVA, Dunnett's Test) im Vergleich zur Negativkontrolle (Kont.) und weisen auf genotoxische Aktivität hin	82
Abbildung 60: Boxplot der zytotoxischen Aktivität als Tributylzinn-Äquivalenzkonzentration in den einzelnen Verfahrensschritten ($n_{FK-AB} = n_{O3-OUT} = 10$, $n_{GAK-N} = 7$).....	86
Abbildung 61: Boxplot der estrogenen Aktivität als Estradiol-Äquivalenzkonzentration in den einzelnen Verfahrensschritten ($n_{FK-AB} = n_{O3-OUT} = 10$, $n_{GAK-N} = 7$).....	87
Abbildung 62: Boxplot der anti-androgenen Aktivität als Flutamid-Äquivalenzkonzentration in den einzelnen Verfahrensschritten ($n_{FK-AB} = n_{O3-OUT} = 10$, $n_{GAK-N} = 7$).....	87

Abbildung 63: Boxplot der Induktion von oxidativem Stress als Curcumin-Äquivalenzkonzentration in den einzelnen Verfahrensschritten ($n_{FK-AB} = n_{O_3-OUT} = 7, n_{GAK-N} = 5$).....	88
Abbildung 64: Boxplot der polyaromatischen Kohlenwasserstoffe als Benzo(a)pyren-Äquivalenzkonzentration in den einzelnen Verfahrensschritten ($n_{FK-AB} = n_{O_3-OUT} = 5, n_{GAK-N} = 4$).....	88
Abbildung 65: Boxplot der Xenobiotika-Detektion als Nicardipin-Äquivalenzkonzentration in den einzelnen Verfahrensschritten ($n=3$)	89
Abbildung 66: <i>E. coli</i> in den einzelnen Verfahrensschritten der weitergehenden Abwasserreinigung bei Routinebeprobungen zwischen 0,25 und 0,89 g O ₃ /g DOC als Boxplot ($n=8$).....	92
Abbildung 67: Enterokokken in den einzelnen Verfahrensschritten der weitergehenden Abwasserreinigung bei Routinebeprobungen zwischen 0,25 und 0,89 g O ₃ /g DOC als Boxplot ($n=8$).....	92
Abbildung 68: Sporen von <i>Chlostridium</i> und <i>Chlostridium perfringens</i> in den einzelnen Verfahrensschritten der weitergehenden Abwasserreinigung bei Routinebeprobungen zwischen 0,25 und 0,89 g O ₃ /g DOC als Boxplot ($n=8$).....	93
Abbildung 69: Somatische Coliphagen in den einzelnen Verfahrensschritten der weitergehenden Abwasserreinigung bei Routinebeprobungen zwischen 0,25 und 0,89 g O ₃ /g DOC als Boxplot ($n=8$).....	93
Abbildung 70: Gesamtcoliforme Bakterien in den einzelnen Verfahrensschritten der weitergehenden Abwasserreinigung bei Routinebeprobungen zwischen 0,43 und 0,89 g O ₃ /g DOC als Boxplot ($n=8$).....	95
Abbildung 71: <i>E. coli</i> in den einzelnen Verfahrensschritten der weitergehenden Abwasserreinigung bei Routinebeprobungen zwischen 0,43 und 0,89 g O ₃ /g DOC als Boxplot ($n=8$).....	95
Abbildung 72: Auswirkungen von schwankenden DOC- und Nitrit-Gehalten des Ablaufs der Kläranlage Frauenkirchen auf die spezifische Ozondosis (nitritkompensiert)	106
Abbildung 73: Auswirkungen von Nitrit auf eine DOC-Frachtproportionale Steuerung und eine Δ SAK-Regelung	112
Abbildung 74: Zusammenhang zwischen spezifischer Ozondosis bezogen auf den CSB- und DOC-Gehalt des Abwassers (Beispiel Frauenkirchen).....	117
Abbildung 75: Darstellung der absoluten Kohlenstoffumsätze (links) und Stickstoffumsätze (rechts) in Abhängigkeit von den Bettvolumen im granulierten Aktivkohle-Druckfilter	120

Abbildung 76: Spurenstoffentfernung ausgewählter Indikatorsubstanzen bei zwei Kampagnen, bei denen die Ozondosis im Laufe eines Beprobungstages variiert wurde (links: September 2018, rechts März 2019)	122
Abbildung 77: Spurenstoffentfernung ausgewählter Indikatorsubstanzen bei Routinebeprobungen mit unterschiedlicher spezifischer Ozondosis (links) und Δ SAK ₂₅₄ (rechts).....	123
Abbildung 78: Spurenstoffentfernung ausgewählter Indikatorsubstanzen in der Ozonung bei zwei unterschiedlichen Dosisbereichen (niedrig: 0,25-0,45 g O ₃ /g DOC vs. Standard: 0,55-0,75 g O ₃ /g DOC)	124
Abbildung 79: Normierte Ablaufkonzentration der Aktivkohlefilterstufe, bezogen auf den Filterzulauf (rechts) und Zu- und Ablaufkonzentrationen zum Filter (links)	126
Abbildung 80: Entfernung von Metoprolol und Benzotriazol in der Ozonung und im Multibarrierensystem	128
Abbildung 81: Entfernung von Metoprolol und Benzotriazol in der Ozonung und im Multibarrierensystem in Abhängigkeit vom durchgesetzten Bettvolumen	129
Abbildung 82: Effektbasierte Triggerwerte und biologische Äquivalenzkonzentrationen für die estrogenen (E α), anti-androgene (anti-AR) und zytotoxische (Cytotox) Aktivität als Einzelwerte und als Boxplots.....	134
Abbildung 83: Effektbasierte Triggerwerte und biologische Äquivalenzkonzentrationen für oxidativen Stress (Nrf2), polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) und die Xenobiotika-Detektion (PXR) als Einzelwerte und als Boxplots.....	135
Abbildung 84: Log-Reduktionen der Fäkalindikatororganismen in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis (Kampagne 1).....	139
Abbildung 85: Log-Reduktionen der Fäkalindikatororganismen in Abhängigkeit der Ozonkonzentration (Kampagne 2).....	140
Abbildung 86: Entfernung von <i>E. coli</i> und Gesamtcoliformen in der Ozonung in Abhängigkeit der Ozondosis	140
Abbildung 87: Zusammenhang zwischen Log-Entfernung für <i>E. coli</i> und Schwebstoffgehalt bei der Ozonung	141
Abbildung 88: <i>E. coli</i> in den einzelnen Verfahrensschritten der weitergehenden Abwasserreinigung bei unterschiedlichen Beprobungen.....	142

Abbildung 89: Gesamtcoliforme Bakterien in den einzelnen Verfahrensschritten der weitergehenden Abwasserreinigung bei unterschiedlichen Beprobungen	143
Abbildung 90: <i>Clostridium perfringens</i> in den einzelnen Verfahrensschritten der weitergehenden Abwasserreinigung bei unterschiedlichen Beprobungen	143
Abbildung 91: Entfernung der <i>E. coli</i> in der Ozonung und im Multibarrierensystem	144
Abbildung 92: Entfernung der Coliphagen in der Ozonung und im Multibarrierensystem	144
Abbildung 93: Entfernung der gesamtcoliformen Bakterien in der Ozonung und im Multibarrierensystem	145
Abbildung 94: Übersicht über die untersuchten Antibiotikaresistenzgruppen und deren Auftreten an den einzelnen Probestellen bzw. bei unterschiedlichen Ozondosen (Zulauf/Ablauf entsprechen dem Zulauf und dem Ablauf der konventionellen Kläranlage).....	147

Literaturverzeichnis

Alygizakis, N.A., Besselink, H., Paulus, G.K., Oswald, P., Hornstra, L.M., Oswaldova, M., Medema, G., Thomaidis, N.S., Behnisch, P.A. und Slobodnik, J. (2019): Characterization of wastewater effluents in the Danube River Basin with chemical screening, in vitro bioassays and antibiotic resistant genes analysis. *Environment International* 127, 420-429.

ARGE (2014): Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen. 354. Abschlussbericht zur Phase 2 der „Arbeitsgemeinschaft Spurenstoffe NRW, T. (Hrsg.).

Benstoem, F., Nahrstedt, A., Boehler, M., Knopp, G., Montag, D., Siegrist, H. und Pinnekamp, J. (2017): Performance of granular activated carbon to remove micropollutants from municipal wastewater—a meta-analysis of pilot-and large-scale studies. *Chemosphere* 185, 105-118.

Bolle, F. und Pinnekamp, J. (2011): Energiebedarf von Verfahren zur Elimination von organischen Spurenstoffen-Phase I. Abschlussbericht-Aktenzeichen: IV-7-042 600.

Bourgin, M., Beck, B., Boehler, M., Borowska, E., Fleiner, J., Salhi, E., Teichler, R., von Gunten, U., Siegrist, H. und McArdell, C.S. (2018): Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water Research* 129, 486-498.

BS ISO 15553 (2006): Wasserbeschaffenheit - Wasserbeschaffenheit. Isolierung und Zaehlung von Cryptosporidium-Oocysten und Giardia-Cysten aus Wasser.

Escher, B.I., Ait-Aïssa, S., Behnisch, P.A., Brack, W., Brion, F., Brouwer, A., Buchinger, S., Crawford, S.E., Du Pasquier, D., Hamers, T., Hettwer, K., Hilscherová, K., Hollert, H., Kase, R., Kienle, C., Tindall, A.J., Tuerk, J., van der Oost, R., Vermeirssen, E. und Neale, P.A. (2018): Effect-based trigger values for in vitro and in vivo bioassays performed on surface water extracts supporting the environmental quality standards (EQS) of the European Water Framework Directive. *Science of The Total Environment* 628-629, 748-765.

Escher, B.I. und Leusch, F.D.L. (2012): *Bioanalytical Tools in Water Quality Assessment*, IWA Publishing, London.

Fundneider T., M.L., Breunig A., Lackner S. (2018): Spurenstoffreduktion mittels granulierter Aktivkohle- Prozess- und Überwachungsparameter. *Abwasserbehandlung- gwf wasser*.

Gerrity, D., Gamage, S., Holady, J.C., Mawhinney, D.B., Quiñones, O., Trenholm, R.A. und Snyder, S.A. (2011): Pilot-scale evaluation of ozone and biological activated carbon for trace organic contaminant mitigation and disinfection. *Water Res* 45, 2155-2165.

Gibert, O., Lefèvre, B., Fernández, M., Bernat, X., Paraira, M., Calderer, M. und Martínez-Lladó, X. (2013): Characterising biofilm development on granular activated carbon used for drinking water production. *Water Res* 47, 1101-1110.

Giebner, S., Ostermann, S., Straskraba, S., Oetken, M., Oehlmann, J. und Wagner, M. (2018): Effectivity of advanced wastewater treatment: reduction of in vitro endocrine activity and mutagenicity but not of in vivo reproductive toxicity. *Environ Sci Pollut Res Int* 25, 3965-3976.

- Janex, M.L., Savoye, P., Roustan, M., Do-Quang, Z., Lainé, J.M. und Lazarova, V. (2000): Wastewater Disinfection by Ozone: Influence of Water Quality and Kinetics Modeling. *Ozone: Science & Engineering* 22, 113-121.
- Jekel, M. und Dott, W. (2013): Leitfaden - Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf - Ergebnisse des Querschnittsthemas „Indikatorsubstanzen“. (RiSKWa), W.B.d.B.-F.r.R.v.n.S.u.K.i.W. (Hrsg.), Frankfurt am Main.
- Knasmüller, S., Parzefall, W., Sanyal, R., Ecker, S., Schwab, C., Uhl, M., Mersch-Sundermann, V., Williamson, G., Hietsch, G., Langer, T., Darroudi, F. und Natarajan, A.T. (1998): Use of metabolically competent human hepatoma cells for the detection of mutagens and antimutagens. *Mutat Res* 402, 185-202.
- Kreuzinger, N., Haslinger, J., Kornfeind, L., Schaar, H., Saracevic, E., Winkelbauer, A., Hell, F., Walder, C., Müller, M., Wagner, A. und Wieland, A. (2015): KomOzAk Endbericht: Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer mit Ozon sowie Aktivkohle für die Entfernung organischer Spurenstoffe. BMLFUW (Hrsg.), Wien.
- Langlais, B. und Reckhow, D.A.B., Deborah R. (eds) (1991): *Ozone in Water Treatment - Application and Engineering*, Lewis Publishers.
- Magdeburg, A., Stalter, D., Schlusener, M., Ternes, T. und Oehlmann, J. (2014): Evaluating the efficiency of advanced wastewater treatment: target analysis of organic contaminants and (geno-)toxicity assessment tell a different story. *Water Res* 50, 35-47.
- Margot, J., Magnet, A., Thonney, D., Chèvre, N., de Alencastro, R. und Rossi, L. (2011): *Traitement des micropolluants dans les eaux usées - Rapport final sur les essais pilotes à la step de Vidy* (Lausanne). Ed. Ville de Lausanne. (Hrsg.).
- Maron, D.M. und Ames, B.N. (1984): *Handbook of Mutagenicity Test Procedures*. Kilbey, B.J., Legator, M., Nocols, W. and Ramel, C. (eds), pp. 93-140, Elsevier Science Publishers BV, New York.
- Mathijs, K., Kienhuis, A.S., Brauers, K.J., Jennen, D.G., Lahoz, A., Kleinjans, J.C. und van Delft, J.H. (2009): Assessing the metabolic competence of sandwich-cultured mouse primary hepatocytes. *Drug Metab Dispos* 37, 1305-1311.
- Misik, M., Knasmueller, S., Ferk, F., Cichna-Markl, M., Grummt, T., Schaar, H. und Kreuzinger, N. (2011): Impact of ozonation on the genotoxic activity of tertiary treated municipal wastewater. *Water Res* 45, 3681-3691.
- NEREUS COST Action ES1403 (2018): Deliverable 14: Bioassays able to serve as routine tools for analysis and evaluation of the efficiency of the various treatment technologies to remove toxicological hazards and evaluate the quality of the wastewater to be reused (relevant to the reuse practice). Deliverable of WG 3 - Effect-based bioassays required for wastewater reuse schemes, 37.
- NORMAN und Water Europe (2019): *Contaminants of Emerging Concern in Urban Wastewater. Joint NORMAN and Water Europe Position Paper*.
- Novo, A., André, S., Viana, P., Nunes, O.C. und Manaia, C.M. (2013): Antibiotic resistance, antimicrobial residues and bacterial community composition in urban wastewater. *Water Res* 47, 1875-1887.

Novo, A. und Manaia, C.M. (2010): Factors influencing antibiotic resistance burden in municipal wastewater treatment plants. *Applied Microbiology and Biotechnology* 87, 1157-1166.

Ohe, T., Watanabe, T. und Wakabayashi, K. (2004): Mutagens in surface waters: a review. *Mutat Res* 567, 109-149.

Paredes, L., Fernandez-Fontaina, E., Lema, J., Omil, F. und Carballa, M. (2016): Understanding the fate of organic micropollutants in sand and granular activated carbon biofiltration systems. *Science of The Total Environment* 551, 640-648.

Petala, M., Samaras, P., Zouboulis, A., Kungolos, A. und Sakellariopoulos, G.P. (2008): Influence of ozonation on the in vitro mutagenic and toxic potential of secondary effluents. *Water Research* 42, 4929-4940.

Rattier, M., Reungoat, J., Gernjak, W., Joss, A. und Keller, J. (2012): Investigating the role of adsorption and biodegradation in the removal of organic micropollutants during biological activated carbon filtration of treated wastewater. *Journal of Water Reuse and Desalination* 2, 127-139.

Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R. und Demarini, D.M. (2007): Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. *Mutat Res* 636, 178-242.

Sbardella, L., Comas, J., Fenu, A., Rodriguez-Roda, I. und Weemaes, M. (2018): Advanced biological activated carbon filter for removing pharmaceutically active compounds from treated wastewater. *Science of The Total Environment* 636, 519-529.

Schaar, H. (2017): Ozonung von Kläranlagenablauf zur weitergehenden Abwasserreinigung, TU Wien, Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft, Wien.

Schaar, H., Knasmueller, S., Ferk, F., Misik, M., Sommer, R., Schürhagl, R., Grillitsch, B., Altmann, D., Möstl, E. und Kreuzinger, N. (2011): KomOzon - Technische Umsetzung und Implementierung einer Ozonungsstufe für nach dem Stand der Technik gereinigtes kommunales Abwasser - Heranführung an den Stand der Technik. (Hrsg.).

Schachtler, M. und Hubaux, N. (2016): BEAR: Innovative Regelstrategie der Ozonung–UV-Messtechnik für Regelung und Überwachung der Elimination von Mikroverunreinigungen. *Aqua & Gas* 5, 84-93.

Schindler Wildhaber, Y., Mestankova, H., Schärer, M., Schirmer, K., Salhi, E. und von Gunten, U. (2015): Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone. *Water Research* 75, 324-335.

Soltermann, F., Abegglen, C., Götz, C., Zimmermann-Steffens, S.G. und Von Gunten, U. (2016): Bromid im Abwasser - Bromatbildung bei der Ozonung - Einschätzung der zukünftigen Situation. *Aqua & Gas* 10, 64-71.

Stapf, M., Schumann, P., Völker, J. und Miehe, U. (2017): Studie über Effekte und Nebeneffekte bei der Behandlung von kommunalem Abwasser mit Ozon. 108. (Hrsg.).

Stevenson, M.E., Blaschke, A.P., Toze, S., Sidhu, J.P.S., Ahmed, W., van Driezum, I.H., Sommer, R., Kirschner, A.K.T., Cervero-Aragó, S., Farnleitner, A.H. und Pang, L. (2015): Biotin- and Glycoprotein-Coated Microspheres as Surrogates for Studying Filtration Removal of *Cryptosporidium parvum* in a Granular Limestone Aquifer Medium. *Applied and environmental microbiology* 81, 4277.

Summers, R.S., Kim, S.M., Shimabuku, K., Chae, S.-H. und Corwin, C.J. (2013): Granular activated carbon adsorption of MIB in the presence of dissolved organic matter. *Water Res* 47, 3507-3513.

Tice, R.R., Agurell, E., Anderson, D., Burlinson, B., Hartmann, A., Kobayashi, H., Miyamae, Y., Rojas, E., Ryu, J.C. und Sasaki, Y.F. (2000): Single cell gel/comet assay: guidelines for in vitro and in vivo genetic toxicology testing. *Environ Mol Mutagen* 35, 206-221.

van der Oost, R., Sileno, G., Suárez-Muñoz, M., Nguyen, M.T., Besselink, H. und Brouwer, A. (2017): SIMONI (Smart Integrated Monitoring) as a novel bioanalytical strategy for water quality assessment: Part I—model design and effect-based trigger values. *Environmental Toxicology and Chemistry* 36, 2385-2399.

Völker, J., Stapf, M., Miehe, U. und Wagner, M. (2019): Systematic Review of Toxicity Removal by Advanced Wastewater Treatment Technologies via Ozonation and Activated Carbon. *Environmental Science & Technology* 53, 7215-7233.

von Gunten, U. (2003): Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research* 37, 1443-1487.

Wunderlin, P., Mestankova, H., Sahli, E., Schindler Wildhaber, Y., Schärer, M., Schirmer, K. und Von Gunten, U. (2015): Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon - Testverfahren zur Beurteilung. *Aqua & Gas* 7/8, 28-38.

Yamada, M., Matsui, K., Sofuni, T. und Nohmi, T. (1997): New tester strains of *Salmonella typhimurium* lacking O6-methylguanine DNA methyltransferases and highly sensitive to mutagenic alkylating agents. *Mutat Res* 381, 15-24.

Zietzschmann, F., Worch, E., Altmann, J., Ruhl, A.S., Sperlich, A., Meinel, F. und Jekel, M. (2014): Impact of EfOM size on competition in activated carbon adsorption of organic micro-pollutants from treated wastewater. *Water Research* 65, 297-306.

Abkürzungen

Abk.	Abkürzung
a	Jahr
ACE	Acesulfam K
anti-AR	Hemmung des Androgenrezeptors
anti-ER	Hemmung des Estrogenrezeptors
AP	Arbeitspaket
ARA	Abwasserreinigungsanlage
Art.	Artikel
BAK	biologisch aktivierter granulierter Aktivkohlefilter
BEQ	Biologische Äquivalentkonzentrationen
BG	Bestimmungsgrenze
BGBL.	Bundesgesetzblatt
BSB ₅	Biologisch abbaubarer Kohlenstoff in 5 Tagen
BV	Bettvolumina des Aktivkohlefilters
BZF	Bezafibrat
BZT	Benzotriazol
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
C ₀	Anfangskonzentration
CBZ	Carbamazepin
Cl ⁻	Chlorid
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
Cytotox	Zelltoxizität, Zytotoxizität
d	Tag
DCF	Diclofenac
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
D _{spez} , D _{spez}	spezifische Ozondosis
DOC	Dissolved organic carbon, gelöster organischer Kohlenstoff

Abk.	Abkürzung
DOC _{eq} , DOC _{eq}	Äquivalent des Dissolved organic carbon, gelöster organischer Kohlenstoff
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
EBCT	empty bed contact time
EBT	effektbasierter Triggerwert
EQ	Äquivalent
ERα	Estrogenrezeptor alpha
EU	Europäische Union
EW	Einwohnerwert
FK-ZU	Zulauf der Kläranlage Frauenkirchen
FK-AB	Ablauf der Kläranlage Frauenkirchen
FU	Frequenzumrichter
g	Gramm
GAK	Granulierte Aktivkohle
GAK-N	Ablauf granulierter Aktivkohle-Druckfilter
h	Stunde
HepG2	Hepatoma-Zellen
i.d.R	in der Regel
IBP	Ibuprofen
i ^{TUW} mon	Intelligent Information Monitoring Networks
KA	Kläranlage
Kap.	Kapitel
kg	Kilogramm
KomOzAk	Weitergehende Reinigung k ommunaler Abwässer mit O zon sowie A ktivkohle für die Entfernung organischer Spurenstoffe
kWh	Kilowattstunde
LC-MS	Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
L	Liter
Log	Logarithmus
LOQ	Bestimmungsgrenze (limit of quantification)
LoRaWAN	Long Range Wide Area Network

Abk.	Abkürzung
mA	Milliampere
m	Meter
m ³	Kubikmeter
max.	Maximal
MET	Metoprolol
min	Minute
MPN	most probable number
µg	Microgramm
n	Anzahl
N(1,2)	Nachklingbehälter (1 bzw. 2)
NG	Nachweisgrenze
ng	Nanogramm
NH ₄ -N	Ammoniumstickstoff
nm	Nanometer
NO ₂ -N	Nitritstickstoff
NO ₃ -N	Nitratstickstoff
Nrf2	Nrf2 – oxidativer Stress
O ₂	Sauerstoff
O ₃	Ozon
O3-OUT	Ablauf der Ozonung
p53	p53 Transkriptions-Aktivatoren
PAH	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PO ₄ -P	Ortho Phosphat
PSP	Projektstrukturplan
PXR	Pregnan-X-Rezeptor
Q	Durchfluss
R1-R4	Reaktor 1 bis Reaktor4
σ	Standardabweichung
SAK	Spektraler Absorbtionskoeffizient
SAK ₂₅₄	Spektraler Absorbtionskoeffizient bei 254 nm

Abk.	Abkürzung
SCADA	Supervisory Control And Data Acquisition
SCGE	Einzelzellgelelektrophorese (single cell gel electrophoresis)
SMX	Sulfamethoxazol
SPE	Festphasenextraktion
SPS	speicherprogrammierbare Steuerung
SS	Schwebstoffe
S9	Aktivierungs-/Metabolisierungsmix
TMP	Trimethoprim
TU Wien	Technische Universität Wien
u.a.	unter anderem
usw.	und so weiter
UV/Vis	Ultraviolette und Sichtbares Licht
z.B.	zum Beispiel

Anhang

Tabelle 1: Ergebnisse des Arzneimittelscreenings in µg/L (Umweltbundesamt Wien). Leere Zellen stehen für Ergebnisse < BG (BG = 10 ng/L, außer bei Iohexol: BG = 50 ng/L)

Probenbezeichnung	FK-ZU	FK-AB	O3-OUT	N	GAK-N
1H-Benzotriazol	7,3	5,1	2	2,3	1,4
4-Acetylaminoantipyrin	9,1	1			
4-Formylaminoantipyrin	2,7	1,8			
Acesulfam	22	0,29	0,24	0,18	0,37
Acetylsulfamethoxazol	0,34	0,1	0,077	0,076	0,056
Amidotrizoesäure					0,017
Amlodipin	0,023				
Atenolol	0,67	0,11	0,034	0,034	0,024
Atorvastatin	0,47	0,038			
Azithromycin	0,37	0,85			
Bezafibrat	3,6	0,19	0,068	0,072	0,05
Bisoprolol	0,27	0,067	0,015	0,017	
Bupropion	0,015				
Carbamazepin	0,28	0,35			
10,11-Dihydro-10,11-Dihydroxycarbamazepin	0,71	0,57	0,23	0,24	0,22
Citalopram	0,11	0,083			
Clarithromycin	0,43	0,32			
Clindamycin	0,11	0,081			
Clopidogrel	0,035	0,02			
Codein	0,021	0,034			
Dehydro-Erythromycin		0,02			
Diclofenac	5,9				
Enalapril	0,5				

Probenbezeichnung	FK-ZU	FK-AB	O3-OUT	N	GAK-N
Erythromycin	0,075	0,076			
Furosemid	2,1	1,1			
Gabapentin	98	4	2,2	2,2	2,4
Gliclazid		0,016			
Guaifenesin	0,23				
Hydrochlorothiazid	1,8	1,6	0,056	0,053	0,061
Ibuprofen	4,1				
Iohexol	29				
Iomeprol		0,23	0,16	0,13	0,16
Iopamidol	0,16	3,8	2,6	2,5	2,5
Iopromid	0,011	0,02	0,021	0,016	0,014
Irbesartan	0,037	0,16	0,063	0,06	0,045
Koffein	59	0,038	0,011		0,02
Levetiracetam	16	0,05	0,037	0,036	0,036
Mefenaminsäure	3,9	0,12			
Metformin	150	0,36	0,38	0,35	0,35
Metoprolol	1,3	0,42	0,084	0,096	0,06
Metronidazol	0,13				
Naproxen	1,9	0,031			
Oxazepam	0,33	0,33	0,15	0,15	0,1
Oxcarbazepin		0,098	0,052	0,05	0,029
Pantoprazol	0,098	0,093	0,034	0,032	0,02
Paracetamol (Acetaminophen)	31				
Pentoxifyllin	0,042				
Phenazon	0,03	0,048			
Primidon	0,45	0,52	0,19	0,31	0,19
Propranolol	0,051	0,03			
Quetiapin	0,17				

Probenbezeichnung	FK-ZU	FK-AB	O3-OUT	N	GAK-N
Ranitidin	0,81	0,3			
Roxithromycin		0,014			
Sitagliptin	2,5	0,7	0,37	0,38	0,2
Sotalol	0,38	0,16			
Sulfamethoxazol	0,099	0,079			
Theophyllin	7,2				
Tolytriazole	1,6	2,4	0,65	0,76	0,37
Tramadol	0,67	0,36	0,018	0,025	0,015
Trazodon	0,1	0,029			
Trimethoprim	0,058	0,053			
Valsartan	6,2	0,5	0,26	0,23	0,18
Venlafaxin	1	0,56	0,04	0,048	0,034

