Die approbierte Originalversion dieser Dissertation ist in der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt und zugänglich.
http://www.ub.tuwien.ac.at

The approved original version of this thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology.
http://www.ub.tuwien.ac.at/eng

Dissertation

Optimierung und Umsetzung des AOP-Verfahrens mit Ozon und Wasserstoffperoxid für eine kleine Einheit der Trinkwasseraufbereitung

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der technischen Wissenschaft
eingereicht an der Technischen Universität Wien Fakultät für Bauingenieurwesen
von

Dipl.-Ing. Ulrike Bletterie
Matrikelnummer: 9826235

Gutachter: Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthias Zessner-Spitzenberg
Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft
Technische Universität Wien
Karlsplatz 13 / 22601, 1040 Wien

Gutachter: Univ.Prof.i.R. Dipl.-Ing. Dr.techn. Norbert Matsché
Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft
Technische Universität Wien
Karlsplatz 13 / 22601, 1040 Wien

Wien, Februar 2015 _____

Kurzfassung

Tetrachlorethen (auch: Perchlorethylen; in Folge PCE) gehört zur Gruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffe (CKW). Es ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel, das schwer brennbar und kostengünstig ist. Ab den 1920er Jahren wurde es z.B. zur Entfettung in der Metallverarbeitung und in der chemischen Reinigung weltweit eingesetzt.

In den 1980er Jahren wurde die kanzerogene Wirkung von PCE erkannt und ein gesetzlicher Parameterwert für Trinkwasser (10 µg/L) festgelegt. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde PCE (aus heutiger Sicht) unsachgemäß entsorgt, sodass es zur Kontamination von zahlreichen Grundwasserkörpern kam. Eines der davon betroffenen Gebiete ist die Mitterndorfer Senke, wo der Versuchsstandort Bad Fischau-Brunn liegt.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Entfernung von PCE aus Grundwasser durch erweiterte Oxidation (engl. Advanced Oxidation Process; in Folge: AOP) mit Ozon (O_3) und Wasserstoffperoxyd (H_2O_2), untersucht. Die in diesem Bereich bereits vorhandenen Studien beschäftigen sich entweder mit Versuchsanlagen im Labormaßstab (L/h) oder mit sehr großen Aufbereitungsanlagen (>700 L/s). Erstmals wurde in dieser Arbeit die Umsetzung von AOP (O_3/H_2O_2) für eine kleine, für den Dauerbetrieb ausgelegte Anlage untersucht.

Folgende Ziele wurden bei den Untersuchungen verfolgt:

- ★ Konzipierung, Errichtung und Betrieb einer kleinen AOP-Anlage (max. 70 m^3/h Durchfluss) zur Entfernung von PCE aus Grundwasser, die für den Dauerbetrieb geeignet ist.
- ★ Anpassung und Optimierung des Prozesses an die Randbedingungen im Untersuchungsgebiet Bad Fischau-Brunn
- ★ Entwicklung, Implementierung und Überprüfung eines neuartigen Steuerungskonzepts für die automatische Überwachung des Prozesses.

Mit einer Oxidationsmitteldosierung von 1,5 mg O_3/L und 0,75 mg H_2O_2/L wurden im vorliegenden Fall alle Grenzwerte der österreichischen Trinkwasserverordnung eingehalten.

Ein neues Überwachungskonzept für den Aufbereitungsprozesses wurde entwickelt, um einen ordnungsgemäßen Betrieb der Aufbereitung sicher zu stellen und nicht spezialisiertem Personal die Betreuung der Anlage zu erleichtern. Neben der automatischen Regelung der O_3- und H_2O_2-Dosierung, sieht das Konzept die Messung der Absorption nach Oxidationsmitteldosierung vor. Jeder Betriebseinstellung wird ein bestimmter Absorptionssollwert zugeordnet, der als Grundlage für die Betriebsüberwachung herangezogen wird.

Über die Messung der Absorption wurden drei Stufen abgeleitet, die den jeweiligen Betriebszustand der Anlage charakterisieren: Stufe I: die Absorptionsmessung zeigt eine optimale Aufbereitung (Oxidationsmitteldosierung optimal) an; Stufe II: die Adsorptionsmessung zeigt an, dass die Ablaufwerte noch gesichert eingehalten werden, die Betriebsparameter jedoch nicht im optimalen Bereich liegen (z.B. geringe Über- Unterdosierung der Oxidationsmittel); Stufe III: die Absorptions-messung zeigt ein potentielles Risiko, dass der PCE-Parameterwert im Trinkwasser nicht eingehalten werden kann (signifikante Abweichung bei Oxidationsmitteldosierung) – dies führt zu einer automatische Abschaltung der Anlage.

Insgesamt zeigten die Untersuchungen, dass durch ein intelligentes Überwachungskonzept auch auf einer kleinen AOP-Anlage eine gesicherte Trinkwasseraufbereitung bei vertretbarem Betreuungsaufwand und kostengünstig betrieben werden kann.

Danksagung

Eine wissenschaftliche Arbeit ist nie das Werk einer einzelnen Person. Die Erstellung meiner Dissertation war nur dadurch möglich, dass mich eine Vielzahl von Menschen auf meinem Weg begleitet und unterstützt hat. An dieser Stelle möchte ich diese Gelegenheit nutzen, um meinen tiefen Dank zum Ausdruck zu bringen.

Herzlicher Dank gilt Norbert Kreuzinger, der mich als Leiter des Projekts durch all die Jahre in jeder Phase des Projekts mit Rat und Tat, fachlich und persönlich begleitete und auf dessen Unterstützung ich auch in turbulenten Zeiten immer zählen konnte.

Matthias Zessner danke ich dafür, dass er mich in der Auswahl des Themas bestärkte und, dass er mir in all den Jahren durch seine Anregungen und konstruktive Kritik half, die Ergebnisse meiner Arbeit klarer zu sehen. Außerdem möchte ich mich für die gewissenhafte und rasche Korrektur und Begutachtung meiner Arbeit bedanken.

Prof. Matsché danke ich, dass er sich Zeit für die Korrektur und Begutachtung meiner Arbeit genommen hat und durch seinen unerschöpflichen Fundus an thematischen und wissenschaftlichen Hinweisen meine Arbeit bereicherte.

Meinen Kolleginnen und Kollegen vom Institut für Wassergüte, insbesondere jenen aus dem Labor, der Abteilung für Messtechnik und der Bibliothek, danke ich für das angenehme Arbeitsklima und dafür, dass sie mir viele Aufgaben abnahmen und meine Arbeit durch zielführende Diskussionen, schneller ans Ziel brachten.

Bei der Gemeinde Bad Fischau-Brunn und insbesondere bei Gerhard Kollmann sowie bei Georg Deckardt vom Büro DI Trugina & Partner ZT-GmbH bedanke ich mich für die ausgezeichnete Zusammenarbeit und die engagierte Betreuung der Versuchsanlage zu jeder Tages- und Nachtzeit.

Ich danke Markus Werderitsch von den Wiener Wasserwerken (MA 31), an den ich mich immer mit fachlichen Fragestellungen wenden konnte.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Eltern, die mir die Liebe zu Wissenschaft und Technik vorgelebt haben und mir durch die regelmäßige und flexible Betreuung meiner Kinder die Zeit gegeben haben, diese Arbeit zu schreiben.

Der größte Dank gilt meinem Mann, Benoit Bletterie, der mir mit viel Verständnis den Rücken stets frei gehalten hat und der mich moralisch, fachlich und in jeder anderen Hinsicht immer unterstützt.

Inhalt

KURZFASSUNG ..... **I**

DANKSAGUNG ..... **II**

INHALT ..... **III**

ABBILDUNGEN ..... **VIII**

TABELLEN ..... **XI**

ABKÜRZUNGEN ..... **XIII**

1 EINLEITUNG **1**

2 ZIELE UND HERANGEHENSWEISE **2**

3 PROBLEMATIK VON CKW IN DER TRINKWASSERVERSORGUNG **4**

3.1 CKW **4**

3.1.1 Aufbau 4

3.1.2 Geschichte und Produktion 5

3.1.3 Anwendung von CKW 6

3.1.4 Stoffeigenschaften 6

3.1.4.1 Dichte 7

3.1.4.2 Dampfdruck 8

3.1.4.3 Wasserlöslichkeit 8

3.1.4.4 Henry-Konstante 8

3.1.4.5 Verteilungskoeffizient K_{OC} 9

3.1.5 Umweltverhalten 9

3.1.5.1 Transportverhalten im Untergrund 9

3.1.5.2 Biologische Abbaubarkeit 11

3.1.6 Gesundheitsgefährdende Wirkung 11

3.2 Methoden zur Entfernung von CKW aus dem Grundwasser **12**

3.2.1 Strippung 13

3.2.2 Aktivkohle - Adsorption 14

3.2.3 Membranverfahren 15

3.2.4 Oxidative Verfahren 16

3.3 AOP: erweiterte Oxidation **17**

3.3.1 Definition 17

3.3.2 Reaktionsmechanismus von OH-Radikalen 18

3.3.3 Reaktionsmechanismen: AOP (O_3/H_2O_2) ... 19
3.3.4 Einsatzgebiet von AOPs ... 21

3.4 PCE-Abbau mit AOP (O_3/H_2O_2) ... 22
3.4.1 PCE-Abbau ... 22
3.4.2 Vergleich von AOP (O_3/H_2O_2) mit anderen AOPs ... 23
3.4.3 Bisheriger Einsatz von AOP (O_3/H_2O_2) zur Entfernung von PCE ... 24

4 AUSGANGSSITUATION IM UNTERSUCHUNGSGEBIET ... 27

4.1 Aufbau der Mitterndorfer Senke ... 27

4.2 CKW-Belastung der Mitterndorfer Senke ... 28

4.3 CKW-Belastung im Untersuchungsgebiet ... 32
4.3.1 Trinkwasserversorgung Bad Fischau-Brunn ... 32
4.3.2 Rohwassersituation ... 33
4.3.3 Desinfektion ... 34

5 MATERIAL UND METHODEN ... 35

5.1 Aufbau der Versuchsanlage ... 35
5.1.1 Überblick über die Anlage ... 36
5.1.1.1 Fließweg Wasser ... 37
5.1.1.2 Fließweg: Ozon ... 39
5.1.1.3 Fließweg: Wasserstoffperoxid ... 41
5.1.2 Detailbeschreibung der Anlage ... 41
5.1.2.1 Sauerstofferzeugung ... 41
5.1.2.2 Ozonproduktion und LVS ... 41
5.1.2.3 BMT-Sonde: O_3-Messung im Gas ... 43
5.1.2.4 Wasserstoffperoxid - Dosierstation ... 43
5.1.2.5 Statischer Mischer ... 44
5.1.2.6 Reaktionsbehälter und Vorlagebehälter ... 45
5.1.2.7 Restozonvernichter (ROV) ... 46
5.1.2.8 Anlagenklimatisierung ... 46

5.2 Sonden ... 46
5.2.1 UV und UV/Vis–Spektrometer ... 46
5.2.1.1 Messprinzip Spektrometrie ... 46
5.2.1.2 Untersuchte Spektrometer ... 48
5.2.2 Amperometer ... 49
5.2.2.1 Messprinzip Amperometrie ... 49
5.2.2.2 Untersuchte Amperometer ... 51

5.3 Messkonzept für die Oxidationsmitteldosierung ... 51
5.3.1 PCE-Abbau ... 51
5.3.2 Versuchsablauf zur Oxidationsmitteloptimierung ... 51
5.3.3 Messpunkte ... 52

5.3.4 Messstation ... 53

5.4 Konzept für die Automatisierung der Anlagenüberwachung ... 55

5.4.1 Grenzen der Oxidationsmitteldosierung ... 55
5.4.2 Überwachungsparameter ... 56
5.4.3 Wahl der Sonde ... 58
5.4.3.1 Hydraulik ... 58
5.4.3.2 Stabilität des Messsignals / Drift ... 58
5.4.4 Anlagensteuerung ... 59
5.4.4.1 Ozondosierung ... 61
5.4.4.2 H_2O_2-Dosierung ... 61

5.5 Chemische Analytik ... 62

5.5.1 Chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) ... 63
5.5.2 Ozon ... 63
5.5.3 Wasserstoffperoxid (H_2O_2) ... 63
5.5.4 Bromid/Bromat ... 63
5.5.5 Total Organic Carbon (TOC) ... 64
5.5.6 Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) ... 64
5.5.7 Zusatzanalysen ... 64
5.5.8 Stabilisierung und Transport der Proben ... 64

5.6 Grundlagen für die Ermittlung von Kosten und Energieverbrauch ... 65

5.6.1 Investitionskosten ... 66
5.6.2 Betriebskosten ... 66
5.6.3 Gesamtkosten ... 67
5.6.4 Energieverbrauch ... 67

6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION ... 68

6.1 Oxidationsmitteldosierung ... 68

6.1.1 Voraussetzungen für die Versuchsdurchführung ... 68
6.1.1.1 Festlegen des Zielwerts ... 68
6.1.1.2 Ozonproduktion und LVS ... 69
6.1.1.3 Hintergrundkurve für die Steuerung der Ozonproduktion ... 71
6.1.1.4 Überprüfung der H_2O_2-Dosierung ... 72
6.1.1.5 Hydraulische Kapazität und hydraulische Aufenthaltszeit ... 72
6.1.1.6 Reaktordurchmischung ... 72
6.1.2 Optimierung der Oxidationsmitteldosierung zur PCE-Entfernungen ... 75
6.1.2.1 Ozondosierung ... 75
6.1.2.2 Verhältnis der Oxidationsmittel ... 76
6.1.2.3 Standardeinstellungen für den Betrieb der Anlage ... 77
6.1.3 Verlauf des PCE-Abbaus in den Anlagenteilen ... 78
6.1.4 Unerwünschte Wasserinhaltsstoffe nach der Oxidation ... 79
6.1.4.1 Bromat ... 79
6.1.4.2 Mutagenität ... 81
6.1.4.3 Adsorbierbare, organisch gebundene Halogene (AOX) ... 81

6.1.4.4 Restkonzentration an Oxidationsmittel ... 82

6.2 Automatisierung der Anlagenüberwachung ... 84

6.2.1 Bestimmung der Grenzen der Oxidationsmitteldosierung ... 84
6.2.2 Wahl des Überwachungsparameters ... 86
6.2.3 Wahl des Messpunktes ... 87
6.2.4 Wahl der Sonde ... 88
6.2.4.1 Hydraulik ... 89
6.2.4.2 Datenschnittstelle ... 89
6.2.4.3 Wartungsaufwand ... 89
6.2.4.4 Drift ... 89
6.2.4.5 Entscheidung ... 92
6.2.5 Stabilität des Messsignals als Grundlage für die Prozessüberwachung ... 93
6.2.5.1 Einfluss des Entgasungsbehälter auf das Messsignal ... 93
6.2.5.2 Einfluss der H_2O_2-Dosierung ... 96
6.2.6 Parametrisierung der Prozessüberwachung und Integration in die Steuerung ... 98
6.2.6.1 Ermittlung der Grenzen für Stufe I ... 99
6.2.6.2 Kombination der Oxidationsmitteldosierungen zur Bestimmung der Grenze zwischen Stufe II und Stufe III ... 102
6.2.6.3 Ermittlung der Grenze zwischen Stufe II und Stufe III ... 104
6.2.6.4 Überwachungsparameter und Sicherheitsstufen im Überblick ... 105
6.2.7 Validierung der Grenzen ... 107
6.2.8 Routinebetrieb: Alarme und Kontrolle ... 108

6.3 Kosten und Energieverbrauch ... 109

6.3.1 Investitionskosten ... 109
6.3.2 Betriebskosten ... 110
6.3.3 Gesamtkosten ... 111
6.3.3.1 Fall A ... 113
6.3.3.2 Fall B ... 113
6.3.3.3 Fall C ... 113
6.3.3.4 Fall D ... 114
6.3.3.5 Kosten bei Standardbedingungen ... 114
6.3.4 Energieverbrauch ... 115

7 ZUSAMMENFASSUNG ... 116

7.1 Ausgangssituation ... 116

7.2 Ziel der Untersuchungen ... 117

7.3 AOP (O_3/H_2O_2) zum Abbau von PCE ... 118

7.4 Aufbau der Versuchsanlage ... 119

7.5 Anpassung und Optimierung des Prozesses ... 120

7.6 Prozessüberwachung ... 121

7.6.1 Konzept ... 121

7.6.2 Ermittlung der Grenzen für Stufe I ... 122
7.6.3 Ermittlung der Grenzen für Stufe II und Stufe III ... 123
7.6.4 Die drei Stufen im Überblick ... 125

7.7 Umsetzung der Prozessüberwachung und Empfehlungen für den Routinebetrieb ... 126

7.8 Kosten ... 127

7.9 Ausblick ... 127

8 LITERATUR ... 129

9 ANHANG ... 135

9.1 Trinkwasservollanalyse ... 135
9.1.1 Probe 0: Rohwasser ... 135
9.1.2 Probe 1 ... 138
9.1.3 Probe 2 ... 143

9.2 Pestizidanalyse ... 149

9.3 Laboranalytik ... 154

9.4 Innenansicht der Versuchsanlage ... 155

9.5 Rohrleitungs- und Instrumenten-Fließschema (R&I-Schema) ... 156

9.6 Reaktions- und Vorlagebehälter ... 157

9.7 Entgasungsbehälter ... 158

9.8 Störmeldungen und Alarem ... 159

9.9 Tägliche Kontrolle ... 166

9.10 Monatliche Kontrolle ... 167

Abbildungen

Abbildung 1: Ausbreitung CKW in flüssiger Phase: a) CKW-Kontaminationsherd in der ungesättigten Zone; b) CKW-Kontaminationsherd in der gesättigten Zone (Quelle: Bolzer, 1983) 10

Abbildung 2: Grenzen verschiedener Filtrationsverfahren. (Quelle: Eurowater, 2014) 15

Abbildung 3: Belastung des Grundwassers durch flüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe im Bereich der Mitterndorfer Senke (Pescheck und Herlicska, 1990). 27

Abbildung 4: Mittelwerte (2005-2008) Tetrachlorethen in der Mitterndorfer Senke. Blau=Nullstellen (Mittelwert <1 µg/L), Rot= Konzentration steigend; Grün= Konzentration fallend; Orange= Mittelwert der Konzentrationen seit 2005 >5 µg/L; rote unterbrochene Linie=Umrandung der Mitterndorfer Senke. 30

Abbildung 5: Entwicklung der PCE-Konzentration in den Jahren 1980-2008 in ausgewählten Messstellen der Mitterndorfer Senke. Rote unterbrochen Linie: Messstellen um Ternitz; rote Linie: Messstellen um Bad-Fischau; orange punktierte Linie: Messstellen um die Fischer-Deponie; gelb punktierte Line: Messstellen im Gebiet Moosbrunn. 31

Abbildung 6: Entwicklung der PCE-Konzentration in den Messstellen um Bad Fischau (323000182, 323000422 und 336 vgl. Abbildung 4); rote Linie: Parameterwert. 33

Abbildung 7: Außenansicht von Versuchs- und Pumpencontainer 35

Abbildung 8 Innenansicht des Anlagencontainers mit Kompressor und H_2O_2-Dosierstation im Vordergrund. 36

Abbildung 9: Gliederung der Anlage und Fießschema für Wasser, Ozon und H_2O_2. HB= Hochbehälter 37

Abbildung 10: Durchflussmesser im Zulauf der Anlage 38

Abbildung 11: Hauptleitung mit Schieber, Druckminderung und Bypassleitungen für Kühlung, Ozon- und H_2O_2-Einmischung 38

Abbildung 12: Einspeisung von Kühlwasserrücklauf (O_3-Gen. KWR) und O_3 in die Hauptleitung 38

Abbildung 13: Statischer Mischer und Einspeisung von H_2O_2 in die Hauptleitung 38

Abbildung 14: Kompressor für O_2-Erzeugung 39

Abbildung 15: Sauerstoffgenerator: PSA-Anlage 39

Abbildung 16: Sauerstoff-Pufferspeicher 40

Abbildung 17: Ozongenerator 40

Abbildung 18: Ozoneinspeisung in Bypassleitung, Pumpe und Injektor. 40

Abbildung 19: Restozonvernichter 40

Abbildung 20: Kennlinie laut Herstellerangaben für den Ozongenerator GSO 40-06 unter Verwendung von Reinsauerstoff als Zugas. (Quelle: Wedeco, 2007) 42

Abbildung 21: BMT-Sonde: Messung der Ozonkonzentration im Gas 43

Abbildung 22: H_2O_2-Dosierstation mit Standrohr zur Überprüfung des Durchflusses. 44

Abbildung 23: Innenansicht eines statischen Mischers Typ SMV (Quelle: Sulzer Chemtech AG (2004)) 44

Abbildung 24: Reaktions- und Vorlagebehälter vor der Einschüttung; im Hintergrund: Anlagen- und Pumpen-Container. 45

Abbildung 25: Spektrum von Ozon in destilliertem Wasser (Aqua Dest.); Ozonkonzentration:19 mg/L. 47
Abbildung 26: Komponenten der Sensorzelle von Orbisphere 313xx 2956A (Quelle: Hach Ultra (2007)) 49
Abbildung 27: Schematische Darstellung der Messstation. 53
Abbildung 28: Messstation mit Sonden, Messpunkten und PC 54
Abbildung 29: Anlagensteuerung 59
Abbildung 30: Überblick über die wichtigsten Ein- und Ausgabewerte der Steuerung 60
Abbildung 31: Entwicklung der PCE-Konzentration im Untersuchungsgebiet mit Regression (dunkelgrün), Standardabweichung (dunkelgrüne, unterbrochene Linie), Parameterwert (rot) und Zielwert (orange unterbrochene Linie). 69
Abbildung 32: Leistungsfahrt des Ozongenerators bei LVS=1 Nm^3/h. Die unterbrochenen Linien geben den Leistungsbereich des Herstellers an. 70
Abbildung 33: Tracerversuch im Reaktionsbehälters: Experimentell (Sonden: Orbisphere und S:can) und rechnerisch ermittelte Abklingkurven. 74
Abbildung 34: PCE-Entfernung bzw. -Konzentration nach der Dosierung unterschiedlicher Mengen von Ozon bei einem Verhältnis H_2O_2:O_3=0,5. 75
Abbildung 35: PCE-Entfernung bzw. -Konzentration bei unterschiedlichen Verhältnis H_2O_2:O_3=0,5 und einer Ozondosierung von 1,5 mg/L. 76
Abbildung 36: Abbau der PCE-Konzentration in den Messpunkten. Einstellungen: O_3=1,0 mg/L; H_2O_2=0,5 mg/L; Q=68 m^3/h; P1, P2, P3, P4, P5 = Messpunkte. 78
Abbildung 37: Bromid- bzw. Bromatkonzentration vor und nach der AOP-Behandlung mit einer Ozondosierung von 1,5 mg/L und unterschiedlichen Dosierungen von H_2O_2. 80
Abbildung 38: Ozonkonzentration im Verlauf der Anlage gemessen mit der Sonde „Orbisphere“ und mit Küvettentests „AccuVac“ 82
Abbildung 39: Betriebsbereich für eine sichere und wirtschaftliche PCE-Entfernung. 84
Abbildung 40: Übereinstimmung der verschiedenen Sonden und Messprinzipien unter Laborbedingungen 86
Abbildung 41: Signalhöhe der Sonden S:can und Orbisphere in den Messpunkten P1, P2, P3, P4 und P5 bei Q=38 m^3/h, O_3=1,0 mg/L und H_2O_2=0,5 mg/L. 88
Abbildung 42: Vergleich der Stabilität der Absorption von „Sigrist“, „S:can“ und „S:can bereinigt“ in Abhängigkeit der Zeit (dargestellt in [%] des betrachteten Zeitraums); MW=Mittelwert. Einstellungen: Tabelle 22. 90
Abbildung 43: Vergleich der Stabilität der Messsignale (Sigrist bzw. S:can, S:can bereinigt) als Dauerlinie. Auf der X-Achse ist die Häufigkeit der Unterschreitung eines Werts in [%] dargestellt; MW= Mittelwert. Gleiche Werte wie für Abbildung 42. Einstellungen: Tabelle 22. 91
Abbildung 44: Darstellung der Schwankungsbreite in Form eines Box-Plot-Diagramms. Dargestellt werden jeweils Median, 25 %/75 %-Quartile (Box) und 5 %/95 %-Perzentil-Werte für „Sigrist roh“, „S:can roh“ und „S:can bereinigt“. 92
Abbildung 45: Absorption bei Standardeinstellung (Q=40m^3/h, O_3=1,5 mg/L, H_2O_2= 0,75 mg/L) mit und ohne Entgasungsbehälter im Vergleich zur Absorption von Rohwasser und der skalierten Absorption mit Entgasungsbehälter. Zeitraum normiert auf 100 %; EB=Entgasungsbehälter. 94

Abbildung 46: Vergleich im Boxplot-Diagramm: Absorption [1/m] von Rohwasser, bei Standardeinstellung (Q=40m^3/h, O_3=1,5 mg/L, H_2O_2= 0,75 mg/L) mit und ohne Entgasungsbehälter und skalierte Absorption (x4,7) mit Entgasungsbehälter. Gleiche Datenbasis wie Abbildung 45; EB=Entgasungsbehälter. 96
Abbildung 47: Schwankungen der H_2O_2-Dosierungen bei einer niedrigen Dosierung (0,056 L/h ^0,5 mg/L; Q=38 m^3/h) und einer hohen Dosierung (0,152 L/h ^0,75 mg/L; Q=68m^3/h). 97
Abbildung 48: Absorption bei Standardeinstellungen; rote, unterbrochene Linie: Mittelwert (=Sollwert); hellblaue Linie: Absorption (P0); dunkelblaue Linie: gleitender Durchschnitt (Periode 15 min); gelbe Linie: Sollwert ± 2*Standardabweichung; rote Linie: Sollwert ±8 %; Sigma=Standardabweichung. 100
Abbildung 49: Dauerlinie der Absorption bei Standardeinstellungen; rote, unterbrochene Linie: Mittelwert (=Sollwert); hellblaue Linie: Absorption; dunkelblaue Linie: gleitender Durchschnitt (Periode 15 min); gelbe Linie: Sollwert ± 2*Standardabweichung; rote Linie: Sollwert ±8 %; Sigma=Standardabweichung. 101
Abbildung 50: Vergleich der möglichen Ober- und Untergrenzen bei Q=40 m^3/h; Fälle laut Tabelle 26; Standard=Standardeinstellungen der Oxidationsmitteldosierung. 103
Abbildung 51: Darstellung des optimalen Bereiches (Stufe I, grün) und jener Bereiche, in denen es zu einer Warnung (Stufe II, gelb) bzw. zu einer sofortigen Abschaltung kommt (Stufe III, rot); MW=Mittelwert bei Standardeinstellungen. 105
Abbildung 52: Spezifische Investitionskosten für eine Lebensdauer von 10 Jahren und lt. (LAWA, 2005) in Abhängigkeit der aufbereiteten Jahreswassermenge. 109
Abbildung 53: spezifische Betriebskosten bei Standardeinstellungen in Abhängigkeit der Ozonkonzentration im Gas; Zahlen in der Graphik geben den Luftvolumenstrom (LVS) an. 110
Abbildung 54: Jährlicher Kosten für die Betriebsfälle A, B, C und D. Mit unterbrochener Linie sind die Kosten im Fall von 10 Jahren Lebensdauer dargestellt, in dunklen Farben die Kosten im Fall einer Lebensdauer nach LAWA. 112
Abbildung 55: Spezifischen Kosten [€/m^3] für die Betriebsfälle A, B, C und D. Mit unterbrochener Linie sind die Kosten im Fall von 10 Jahren Lebensdauer dargestellt, in dunklen Farben die Kosten im Fall einer Lebensdauer nach LAWA. 112
Abbildung 56: Entwicklung der PCE-Konzentration in Bad Fischau-Brunn; rote Linie: Parameterwert. 117
Abbildung 57: Fließschema der AOP-Anlage; HB= Hochbehälter. 119
Abbildung 58: PCE-Entfernung bzw. -Konzentration nach der Dosierung unterschiedlicher Mengen von Ozon bei einem Verhältnis H_2O_2:O_3=0,5. 120
Abbildung 59: Absorption und gleitendes Mittel (Periode: 15 min.) bei Standardeinstellungen; unterbrochene Linie: Mittelwert, hellblau: Absorption (P0); dunkelblau: gleitender Durchschnitt (Periode 15 min); rote Linie: Mittelwert ± 2*Standardabweichung; gelbe Linie: Mittelwert ±8 %; Sigma=Standardabweichung. 123
Abbildung 60: Geeigneter Bereich für eine sichere und wirtschaftliche Entfernung von PCE; GW=Grenzwert, PW=Parameterwert. 124
Abbildung 61: Darstellung des optimalen Bereiches (Stufe I, grün) und jener Bereiche, in denen es zu einer Warnung (Stufe II, gelb) bzw. zu einer sofortigen Abschaltung kommt (Stufe III, rot). 126

Tabellen

Tabelle 1: Stoffdatenblatt Tetrachlorethen (Quelle: Römpp Lexikon Chemie, A-Cl, 1989).....7
Tabelle 2: Vor- und Nachteile der Strippung von PCE (Quelle: Stocking et al., 2000) 13
Tabelle 3: Vor- und Nachteile der Adsorption mit GAC (Quelle: Creek und Davidson, 2000) 15
Tabelle 4: Vor- und Nachteile von Membranverfahren.....16
Tabelle 5: Redoxpotential einiger Stoffe (Quelle: Spatzierer, 1985) 17
Tabelle 6: Vor- und Nachteile von AOPs zur Entfernung von Verunreinigungen aus Wasser. (Quelle: Linden und Mohseni, 2014).....18
Tabelle 7: Reaktionen zwischen O_3/H_2O_2, Verunreinigungen und anorganischem Kohlenstoff in Wasser (Quelle: Sunder und Hempel, 1997).....20
Tabelle 8: Eingesetzte UV bzw. UV/Vis-Spektrometer.....48
Tabelle 9: Eigenschaften der eingesetzten Amperometer (Quelle: Hach Lange, 2013; Orbisphere, 1999) 50
Tabelle 10: Einstellungen zur Optimierung der Oxidationsmitteldosierung (Q=68 m^3/h) 52
Tabelle 11: Bezeichnung und Lokalisierung der Messpunkte. 53
Tabelle 12: Einstellung zur Ermittlung jener Dosier-Bereiche, innerhalb derer die Ablaufwerte für O_3, H_2O_2 und der Zielwert für PCE eingehalten werden; Ox-Mittel=Oxidationsmittel.....56
Tabelle 13: potentielle Überwachungsparameter, deren Messprinzip und die Aussage des Parameters 57
Tabelle 14: Übersicht der Parameter und Untersuchungsmethoden 62
Tabelle 15: Stabilisierung der Proben 65
Tabelle 16: Standardeinstellungen des Ozongenerators 70
Tabelle 17: Hintergrundkurve für LVS=1 Nm^3/h. 71
Tabelle 18: Randbedingungen während der Tracerversuche und Anfangswerte für die Berechnung. Abkürzungsverzeichnis für die Formeln. 73
Tabelle 19: Standardeinstellungen für die Anlage.....77
Tabelle 20: Fließzeiten zwischen den einzelnen Messpunten 78
Tabelle 21: Bereiche der Oxidationsmitteldosierung, in denen alle Grenz- und Parameterwerte im Ablauf eingehalten werden können.....85
Tabelle 22: Einstellungen (Durchfluss, Oxidationsmittel-Dosierungen) für den Vergleich der beiden Sonden (S:can /Sigrist). 90
Tabelle 23: Übersicht über die Vor- und Nachteile der Sonden 92
Tabelle 24: Überwachungskonzept der Anlage mit drei Parametern und drei Sicherheitsstufen der Absorption.....99
Tabelle 25: Prozentsatz der Absorptionswerte, die bei Standardeinstellungen (O_3=1,5 mg/L, H_2O_2=0,75 mg/L, Q=40 m^3/h) außerhalb des Bereichs von ± 8 % um den Sollwert liegen; „roh“=Absorption ohne Glättung; „P15“=gleitender Durchschnitt der Absorption mit einer Periode von 15 min; „MW“=Mittelwert. 100
Tabelle 26: Einstellungen zur Eruierung der Abschaltgrenzen (Absorption).....102
Tabelle 27: Absorptionsgrenzen der Stufen I-III Werte zur Integration in die Steuerung; OG= Obergrenze; UG=Untergrenze; MW=Mittelwert bei Standardeinstellungen.....106

Tabelle 28: Überwachungsparameter und 3-Stufen-Konzept der Absorption; MW=Mittelwert der Absorption bei Standardeinstellungen (=Sollwert). 106
Tabelle 29: Fallbeispiele zur Schätzung der Betriebskosten.....111
Tabelle 30: Vor- und Nachteile von AOPs zur Entfernung von Verunreinigungen aus Wasser. (Quelle: Linden und Mohseni, 2014).....118

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
Abs.	Absorption; Wenn nicht anders vermerkt, handelt es sich bei der Absorption um SAK 254
BMT-Sonde	Spektrometer der Firma Berliner Messtechnik (BMT) zur Messung von Ozon in Gas (Kapitel 5.1.2.3)
CAS-Nr.	Internationaler Bezeichnungsstandard für chemische Stoffe (engl. Chemical Abstracts Service Registry Number)
CKW	Chlorierte Kohlenwasserstoffe; Wenn nicht anders vermerkt sind leicht flüchtige, aliphatische CKW gemeint.
Cl^-	Chlorid
Cl_2	Chlorgas
CO_2	Kohlendioxid
DNAPL	Dense Non-Aqueous Phase Liquid
FIV (Schweiz)	Fremd- und Inhaltsstoffeverordnung (Schweiz)
GAK (GAC)	Granulierte Aktivkohle (engl.: granular activated carbon)
GW	Grenzwert
H_2O_2	Wasserstoffperoxid
IARC	International Agency for Research on Cancer (Internationale Agentur zur Bekämpfung von Krebs)
LCKW	Leicht flüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe
LC_{50}	Letale Konzentration, bei der 50 % der Probanden sterben [mg/L]
LD_{50}	Letale Dosis, bei der 50 % der Probanden sterben [mg/kg Körpergewicht]
NOM	Natural Organic Matter
O_2	Sauerstoff
O_3	Ozon
•OH	Hydroxyl-Radikal
P15	Gleitender Durchschnitt für eine Periode von 15 Minuten
PAK (engl. PAC)	Pulverförmige Aktivkohle (engl. Powder Activated Carbon)
PCE	Tetrachlorethen (Perchlorethylen)
PNEC	Predected No Effect Concentration
PSA	Pressure Swing Adsorption (Sauerstofferzeugung)
PW	Parameterwert
Q	Durchfluss
TCE	Trichlorethen,
SAK 254	Spektraler Absorptions-Koeffizient bei einer Wellenlänge von λ=254 nm

SBR	Sequenzing Batch Reactor
Standardeinstellungen	Oxidationsmitteldosierung: O_3= 1,5 mg/L, H_2O_2= 0,75 mg/L
TWVO (Österreich)	Österreichische Trinkwasserverordnung
US-EPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultravioletter Wellenlängenbereich (200-400 nm)
UV/VIS	Ultravioletter /Visueller Wellenlängenbereich (200-800 nm)
WHO	World Health Organisation
λ	Wellenlänge [nm]
σ	Standardabweichung

1 Einleitung

„Trinkwasser ist eine elementare Anforderung für den Erhalt des menschlichen Lebens und den Schutz der Gesundheit. (Umweltinstitut der Europäischen Kommission; zitiert bei Sailer, 2006)

100 % des Trinkwassers in Österreich werden aus Grundwasser gewonnen, wobei 50 % auf Quellwasser und 50 % Porengrundwasser entfallen (Brandstetter et al., 2007). Wird Wien nicht beachtet werden österreichweit sogar 70 % aus Porengrundwasser gewonnen (Werderitsch, 1998). Dem Grundwasserschutz kommt demnach eine besondere Bedeutung zu: laut TWVO soll jeder Grundwasserkörper Trinkwasserqualität haben. Trotzdem kam es z.B. in der Mitterndorfer Senke, einem Gebiet südlich von Wien, das einen der größten Grundwasserspeicher Österreichs darstellt, zu Verunreinigungen mit CKW.

Chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) wurden in den Jahren 1940-1980 flächendeckend in Industrie und Haushalt als Lösungsmittel eingesetzt (Munz und Häner, 2009). Erst ab den 1980er Jahren wurde die gesundheitsgefährdende Wirkung erkannt. Zu diesem Zeitpunkt bestand bereits eine Verunreinigung des Grundwassers mit CKW, die hauptsächlich durch unsachgemäße Entsorgung und Lagerung in den Untergrund gelangten.

Nachdem CKW nur schwer biologisch abbaubar sind, sind bis heute Grundwasserkörper in vielen industrialisierten Ländern mit CKW kontaminiert (Erto et al., 2010; Sakoda et al., 1987). Mit CKW kontaminiertes Grundwasser ist nur nach entsprechender Aufbereitung als Trinkwasser nutzbar. Dies ist auch im Untersuchungsgebiet, Bad Fischau-Brunn, das in der Mitterndorfer Senke liegt, der Fall.

Für die CKW-Entfernung aus belastetem Grundwasser eignet sich beispielweise Strippung, Aktivkohleadsorption und Membranverfahren. Bei diesen Verfahren werden CKW in ein anderes Medium transferiert und nicht zerstört. Ein destruktives Verfahren zur CKW-Entfernung ist die erweiterte Oxidation (Advanced Oxidation Process, in Folge: AOP). Zu den Vorteilen dieses Verfahrens zählen, dass CKW in unschädliche Substanzen zerlegt wird (CO_2, Cl^-) und keine Reststoffe entstehen, die nachträglich behandelt oder entsorgt werden müssen.

Im Untersuchungsgebiet liegt die Kontamination in Form von Tetrachlorethen (= Perchlorethen; in Folge: PCE), einem leicht flüchtigen, aliphatischen CKW, vor. In der Literatur finden sich nur wenige Untersuchungen zur Entfernung von PCE mit AOP (O_3/H_2O_2). Bei den meisten Untersuchungen handelt es sich um Laboranlagen (Glaze und Kang, 1988; Hirvonen et al., 1996; Sunder und Hempel, 1997), welche die Funktion des Prozesses bestätigen. Auch einige größere Versuchsanlagen (Aieta et al., 1988; Brandner, 2001; Werderitsch, 1998), die aber nicht für den Dauerbetrieb konzipiert wurden, werden beschrieben. Die einzige großtechnische Anlage, die sich in der Literatur findet, liegt (wie die Versuchsanlage) in der Mitterndorfer Senke in Moosbrunn (Past, 2007). Diese Anlage bildet einen Teil der Wiener Trinkwasserversorgung und gehört mit einer Kapazität von 742 L/s zu den großen Anlagen.

2 Ziele und Herangehensweise

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Entfernung von PCE aus Grundwasser mit Hilfe einer kleinen Trinkwasseraufbereitungsanlage (max. Kapazität ca. 20 L/s), die für einen dauerhaften Betrieb geeignet ist. Eine Anlage dieser Art kann unter Einsatz des AOP-Verfahrens mit Ozon und Wasserstoffperoxid (O_3/H_2O_2) rasch und flexibel in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden.

Für die Untersuchungen wurde eine Versuchsanlage im südlichen Wiener Becken in der Marktgemeinde Bad Fischau-Brunn errichtet und über einen Zeitraum von sechs Jahren wissenschaftlich begleitet. Sie wurde so konzipiert, dass die Kapazität (max. 20 L/s) ausreicht, um die Trinkwasserversorgung der Gemeinde zur Gänze zu übernehmen. Nach Beendigung des Versuchsbetriebs kann die Anlage direkt ins Trinkwassernetz einspeisen. Die Versuchsanlage befindet sich im selben Grundwasserkörper (Mitterndorfer Senke) wie das Trinkwasserwerk Moosbrunn (Kapitel 1). Die Betriebsdaten dieses Werkes dienten als Basis für die Optimierung der Versuchsanlage. Der Aufbereitungsprozess (AOP) war vom Auftraggeber vorgegeben.

Zunächst werden in Kapitel 3 der Stand des Wissens über CKW und die Möglichkeiten zur Entfernung derselben aus dem Grundwasser zusammengefasst. In Kapitel 4 wird das Untersuchungsgebiet charakterisiert. Kapitel 5 beschreibt den Aufbau der Versuchsanlage und die eingesetzten Messmethoden. Auch auf die Konzepte für die Oxidationsmitteldosierung und die Automatisierung der Überwachung, wird in diesem Kapitel eingegangen.

Die Versuchsanlage wurde in drei Schritten untersucht. In einem **ersten Schritt** wurden der Prozess an die Randbedingungen im Untersuchungsgebiet angepasst und optimiert (Kapitel 6.1). Die Ziele dabei waren:

- ⇨ Einrichten der Versuchsanlage inklusive aller Messeinrichtungen
- ⇨ Festlegung eines Zielwerts für den PCE-Abbau
- ⇨ Anpassung des Aufbereitungsprozesses an die Rohwassersituation im Untersuchungsgebiet
- ⇨ Optimierung der Oxidationsmitteldosierung

Für den Dauerbetrieb ist eine permanente Überwachung des Aufbereitungsprozesses essenziell. Nur so kann eine ausreichende Wasserqualität im Ablauf gewährleistet werden. Bei 24 h-Betrieb muss die Überwachung automatisiert werden, wenn die Aufbereitungsanlage nicht permanent besetzt ist. In der Literatur finden sich dazu nur wenige Hinweise bei Past (2007).

Das Ziel des zweiten Teils dieser Arbeit war es daher, eine geeignete Prozessüberwachung zu finden und die Automatisierung dieser Überwachung zu etablieren. Basierend auf den Ergebnissen des ersten Teils, fokussierten sich die **Ziele des zweiten Teils** (Kapitel 6.2) der Untersuchungen auf folgende Punkte:

- ⇨ Etablierung einer geeigneten Prozess-Überwachung
- ⇨ Automatisierung dieser Überwachung, sodass eine Einbindung in die Steuerung möglich ist
- ⇨ Definition eines geeigneten Betriebsbereichs für einen möglichst störungsfreien und stabilen Betrieb der Anlage

Schließlich wurden die Kosten und Wirtschaftlichkeit der Anlage analysiert. Die **Ziele des dritten Teils** der Arbeit (Kapitel 6.3) waren:

- ⇨ Erhebung der Betriebs- und Investitionskosten
- ⇨ Erhebung und Schätzung des Energieverbrauchs
- ⇨ Optimierung der Prozessparameter (Oxidationsmitteldosierung, Luftvolumenstrom,…) in wirtschaftlicher Hinsicht.
- ⇨ Beurteilung der wirtschaftlichen Konkurrenzfähigkeit im Vergleich zu anderen Anlagen

In Kapitel 6 werden die Ergebnisse zu den oben beschriebenen Zielen präsentiert und diskutiert. Die Zusammenfassung und die Schlussfolgerungen (z.B. ob die eingesetzte Technologie für den Betrieb in einer kleinen Gemeinde geeignet ist) werden in Kapitel 7 behandelt.

3 Problematik von CKW in der Trinkwasserversorgung

CKW (chlorierte Kohlenwasserstoffe) stellen aufgrund ihrer Eigenschaften ein Gesundheitsrisiko dar (Baumann et al., 2003; Perrin et al., 2007; Rusyn et al., 2014; Seo et al., 2008). In Kapitel 3.1 wird auf CKW (genauer: aliphatische chlorierte Kohlenwasserstoffe), deren Eigenschaften, Anwendungen, Umweltverhalten und gesundheitsgefährdende Wirkung eingegangen.

Rohwasservorkommen, die mit CKW kontaminiert sind, müssen auf geeignete Weise aufbereitet werden, bevor sie für die Trinkwasserversorgung genutzt werden dürfen. Gebräuchliche Verfahren zur CKW-Entfernung sind Strippung, Aktivkohle-Adsorption, Membranverfahren und oxidative Verfahren. Einen Überblick über diese Verfahren bietet Kapitel 3.2.

Der Auftraggeber legte im Vorfeld fest, dass die erweiterte Oxidation (engl.: Advanced Oxidation Process, AOP) mit Ozon (O_3) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) zum Einsatz kommen soll. Eine Beschreibung von AOP im Allgemeinen bietet Kapitel 3.3.

In Kapitel 3.4 wird die AOP (O_3/H_2O_2) zur Entfernung von Tetrachlorethen (PCE) im Speziellen beschrieben. Dieses Kapitel bietet außerdem einen Überblick über Untersuchungen, die bereits auf diesem Gebiet vorgenommen wurden.

3.1 CKW

Mit CKW (chlorierte Kohlenwasserstoffe) sind in dieser Arbeit jene aliphatischen chlorierten Kohlenwasserstoffe gemeint, die im Lebensmittelcodex (BMGFJ, 2007) angeführt werden. Nach der IUPAC-Nomenklatur werden diese Verbindungen als „acyclische oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenstoffverbindungen, außer aromatischen Verbindungen“ definiert (IUPAC, 1997).

Da im Untersuchungsgebiet aus der Gruppe der CKW ausschließlich Tetrachlorethen (PCE) im Rohwasser vorhanden ist, wurde das Hauptaugenmerk der Erläuterungen auf diese Substanz gelegt.

3.1.1 Aufbau

Boos und Prey (1986) beschreiben CKW als organische Verbindungen, die ein Kohlenwasserstoff-Grundgerüst besitzen, bei dem ein oder mehrere Wasserstoff-Atome durch Chlor-Atome ersetzt wurden. Die Einführung eines Chloratoms in das Kohlenstoffgerüst hat oft eine Verringerung der Brennbarkeit einer organischen Verbindung zur Folge. Chlororganika werden deshalb häufig als nicht brennbare organische Lösungsmittel, Hydrauliköle und Kältemittel eingesetzt. Sie finden auch als Synthesevorstufen oder Pflanzenschutzmittel Verwendung.

Mit zunehmendem Chlorierungsgrad wächst die Stabilität und die Lipophilie (Fettlöslichkeit) der Substanzen. Der Abbau durch Mikroorganismen wird dadurch erschwert und die zum Abbau der Substanzen notwendige Aktivierungsenergie erhöht sich. Die erhöhte

Hydrophobie (Wasserunlöslichkeit) der Substanzen bewirkt außerdem eine Anreicherung in tierischem Fettgewebe.

3.1.2 Geschichte und Produktion

Der Inhalt des folgenden Abschnitts beruht im Wesentlichen auf Munz und Häner (2009). Dort wird berichtet, dass CKW erstmals zu Beginn des 19. Jahrhunderts synthetisiert wurden. In den 1920er Jahren begann die kommerzielle Nutzung aufgrund der hervorragenden Eigenschaften von CKW als Lösungsmittel für Fette, Öle und andere Organika. CKW wiesen im Vergleich zu bisher genutzten Lösungsmitteln wie z.B. Benzin günstige Eigenschaften auf. Sie haben einen charakteristischen Geruch (PCE riecht z.B, chloroformartig), sind farblos, schwer brennbar, einfach in der Handhabung und kostengünstig in der Herstellung.

Diese Vorteile wurden auch von vielen Industriezweigen wie z.B. der chemischen und pharmazeutischen Industrie, der Lebensmittelindustrie zur Extraktion von Duftstoffen und zur Synthetisierung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, erkannt und genutzt. Dies hatte einen starken Anstieg der CKW-Produktion zwischen 1940-1980 zur Folge. Daten, die für Dänemark erhoben wurden, beschreiben einen Anstieg der CKW-Produktion von 4.000 t/a in den 1940er Jahren auf ein Maximum Ende der 1970er Jahre von ca. 18.000 t/a. Laut Munz und Häner (2009) dürfte dieser Anstieg für die meisten westeuropäischen Länder repräsentativ sein.

Bis zu diesem Zeitpunkt wurde CKW in offenen Systemen verwendet. Eine umweltgerechte Handhabung kann nicht angenommen werden. Ende der 1970er Jahre wurden mögliche Gefahren durch CKW gegenüber dem Menschen (z.B. Kanzerogenität) und der Umwelt (Bsp. Emissionen in Luft und Gewässer; „Ozonloch“) erkannt. Als Folge dessen wurden CKW mehr und mehr in geschlossenen Systemen angewendet oder durch weniger problematische Alternativen ersetzt. Einige, wie z.B. Tetrachlormethan, wurden gesetzlich verboten. Als Konsequenz ging die Produktion seit Mitte der 1980er Jahre europaweit zurück.

Aufgrund des Einsatzes von geschlossenen Systemen beim Einsatz von CKW und umweltrelevanter Vorschriften (BMWA, 2005) sank das Risiko der Entstehung neuer Kontaminationsherde nach den 1980er Jahren signifikant. Aus Sicht der Altlastensanierung sind besonders Standorte mit einer Betriebstätigkeit zwischen 1950-1985 relevant.

3.1.3 Anwendung von CKW

Die Einsatzbereiche von CKW werden bei Munz und Häner (2009) in vier Hauptgruppen unterteilt:

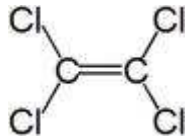
- ⇨ Reinigungs- und Lösungsmittel (chemische Reinigung, Entfetten)
- ⇨ Lösungsmittel in der chemischen Produktion
- ⇨ Lösungsmittel in Produkten (z.B. Farben, Klebstoffe)
- ⇨ Herstellung von Kunststoffen (z.B. PVC (Polyvinylchlorid))

In diesem Werk befinden sich zwei umfassende Listen, in welchen Branchen welche CKW eingesetzt werden und welche CKW für welche Prozesse eingesetzt werden. PCE wird in fast allen aufgelisteten Branchen eingesetzt (z.B. Textilherstellung und -reinigung, Metallerzeugung und –verarbeitung, Elektrotechnik, Kunststofferzeugung, Druckereibetriebe,…). Bei den Prozessen, in denen PCE eingesetzt wird, handelt es sich hauptsächlich um Entfetten, Reinigen und Waschen sowie die mechanische Bearbeitung von Werkstoffen (Bohren, Drehen), die Aufbereitung von Fetten und Ölen und die Herstellung von Druckerplatten etc.

3.1.4 Stoffeigenschaften

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Stoffes bestimmen das Verhalten dieses Stoffes in der Umwelt. In den folgenden Kapiteln werden die wichtigsten Stoffeigenschaften von CKW mit besonderem Fokus auf PCE beschrieben und ihre Relevanz aus Sicht der Altlastensanierung erläutert. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Eigenschaften und Grenzwerte für PCE zusammengefasst.

Tabelle 1: Stoffdatenblatt Tetrachlorethen (Quelle: Römpp Lexikon Chemie, A-Cl*, 1989)*

Tetrachlorethen		
Strukturformel		
Synonyme, Abkürzungen	Perchlorethen, Perchlorethylene, Tetrachloroethylene, PCE, PER	
CAS Nr.	127-18-4	
Stoffeigenschaften		
Molare Masse	165,8	[g/mol]
Dichte bei 20℃	1,62	[kg/L]
Dampfdruck bei 25℃	2500	Pa = [kg/(m*s^2]
Wasserlöslichkeit 25℃	141	[mg/L]
Henry Konstante 25℃	0,730	[-]
Verteilungskoeffizient: K_{OC}	374	[kg/L]
Biologische Abbaubarkeit		
Aerob	-	[-,+,++]
Anaerob	++ (wird zu Trichlorethen abgebaut)	[-,+,++]
Toxikologie		
IARC-Gruppe	2A	
Ökotox.: PNEC	0,051	[mg/L]
Trinkwassergrenzwerte		
TWVO (Österreich)	0,01*	[mg/L]
FIV (Schweiz)	0,04	[mg/L]
US-EPA	0,005	[mg/L]
WHO	0,04	[mg/L]
EU	0,01*	[mg/L]
Bemerkungen	* Dieser Grenzwert bezieht sich auf die Summe von Tetrachlorethen und Trichlorethen	

3.1.4.1 Dichte

Die Dichte [kg/L] ist definiert als die Masse einer Substanz in einem bestimmten Volumen. CKW haben in der Regel eine größere Dichte als Wasser. Die Dichte von PCE beträgt 1,62 kg/L (Munz und Häner, 2009). Ist die Sättigung in Wasser höher als die Wasserlöslichkeit eines Stoffes, kann die nicht-wässrige organische Lösung absinken und sich in Senken sammeln.

3.1.4.2 Dampfdruck

Der Dampfdruck (Pa = [kg/(m*s^2)]) ist ein Maß dafür, in welchem Maß eine Substanz in die Gasphase übergeht. Je höher der Dampfdruck, desto eher hat eine Substanz die Tendenz, in die Gasphase überzugehen. Der Dampfdruck ist stark temperaturabhängig. Beträgt er >10^5 Pa ist die Substanz bei der angegebenen Temperatur gasförmig (Munz und Häner, 2009).

Der Dampfdruck ist im Allgemeinen hoch, wenn die molare Masse und die Anzahl der Chloratome gering sind, aber auch die molekulare Struktur hat einen Einfluss auf den Dampfdruck. Im Vergleich zu anderen CKW wie Vinylchlorid (4x10^5 bei 25℃) hat PCE einen relativ geringen Dampfdruck (2500 Pa bei 25℃).

3.1.4.3 Wasserlöslichkeit

Die Wasserlöslichkeit einer Substanz [mg/L] gibt jene Menge dieser Substanz an, die sich in einer definierten Menge Wassers vollständig auflösen kann.

Munz und Häner (2009) beschreiben die Wasserlöslichkeit von CKW folgendermaßen:

In einem Temperaturbereich von 10-25℃ ändert sich die Wasserlöslichkeit von CKW nicht signifikant. Im Allgemeinen sinkt die Wasserlöslichkeit mit zunehmender Anzahl von Chloratomen. Die Wasserlöslichkeit von Chlorethenen ist höher als die von Chlorethanen. Mit zunehmender Wasserlöslichkeit steigt die Mobilität. Wird die Sättigung überschritten, bildet sich neben der wässrigen Phase eine zweite, organische Phase.

PCE, als vollständig chloriertes Ethen, weist folglich eine sehr geringe Wasserlöslichkeit auf (141 mg/L). Die meisten CKW haben im Vergleich dazu eine Wasserlöslichkeit in einem Bereich von 1.000-10.000 mg/L.

3.1.4.4 Henry-Konstante

Munz und Häner (2009) beschreiben die Henry-Konstante in Hinsicht auf CKW wie folgt:

Die Henry-Konstante [H bzw. K_H] gibt Auskunft über die Verteilung einer Substanz zwischen der Luft- und der Wasserphase. Sie ist dimensionslos und wird nach Formel 1 berechnet.

Formel 1

$$H = \frac{[Dampfdruck]}{[Wasserlöslichkeit]} \cdot \frac{1}{R \cdot T}$$

H = Henry-Konstante
Dampfdruck Pa = [kg/(m*s^2]
Wasserlöslichkeit [mol/m^3]
R…universelle Gaskonstante [kg*m^2*K^{-1}*mol^{-1}]
T…absolute Temperatur [℉]

Die Henry-konstante ist abhängig von der Temperatur. Je höher der Wert umso „flüchtiger“ ist die Substanz und desto leichter kann sie aus dem Wasser ausgetrieben werden. In diesem Fall ist die „Stippung“ eine mögliche Sanierungsmaßnahme.

Nachdem viele CKW eine hohe Henry-Konstante aufweisen, werden sie auch als leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW) bezeichnet.

PCE besitzt eine relativ geringe Wasserlöslichkeit und einen geringen Dampfdruck. Dadurch ergibt sich eine hohe Henry-Konstante von H≅0,5 bei 15℃. Die Werte für die meisten LCKW bewegen sich in einem Bereich von 0,01 (1,1,2,2,-Tetrachlorethan)-0,9 (Vinylchlorid).

3.1.4.5 Verteilungskoeffizient K_{OC}

Wie Munz und Häner (2009) darlegen, beschreibt der Verteilungskoeffizient K_{OC} das Gleichgewicht der Verteilung einer Substanz zwischen der flüssigen Phase und dem organischen Kohlenstoff (engl. organic carbon) im Boden (Formel 2).

Formel 2

$$K_{OC} = \frac{[Gleichgewichtskonzentration\ im\ organischen\ Kohlenstoff\ (Mol/kg)]}{[Gleichgewichtskonzentration\ in\ der\ Wasserphase\ (Mol/L)]}$$

Der K_{OC} wird in [kg/L] angegeben und gibt Auskunft über die Adsorptionskapazität einer Substanz. Je größer der K_{OC}, desto stärker adsorbiert die Substanz an org. Kohlenstoff. Dadurch wird die Mobilität dieses Stoffes geringer und das Transportverhalten langsamer. Er weist keine signifikante Temperaturabhängigkeit auf und ist umso größer, je kleiner die Wasserlöslichkeit ist.

Jene CKW, die viele Chlor-Atome und eine große Molekülgröße besitzen, weisen auch einen hohen K_{OC}-Wert. Beide Tatsachen treffen auf PCE zu, weshalb der K_{OC}-Wert von PCE mit 374 kg/L im Vergleich zu den meisten anderen CKW (Bereich: 20-100 kg/L) hoch ist.

3.1.5 Umweltverhalten

3.1.5.1 Transportverhalten im Untergrund

Die folgende Beschreibung lehnt sich an Boos und Prey (1986) an.

CKW können auf unbeabsichtigte (Transportunfälle, defekte Lagerbehälter, Verschüttung etc.), beabsichtigte (Ablassen ins Erdreich und ins Kanalnetz, etc.) und unvermeidbare Weise (Niederschlag durch atmosphärische Deposition) in die Umwelt gelangen. Aufgrund seiner weiten Verbreitung in Industrie und Gewerbe gehört Tetrachlorethen zu den Hauptkontaminanten des Grundwassers aus der Gruppe der CKW.

Beim Eintrag von CKW in den Grundwasserkörper muss unterschieden werden, ob sich der Kontaminationsherd in einer wassergesättigten oder in einer ungesättigten Bodenzone befindet. Weiters ist die Durchlässigkeit des Bodens und somit der Feinkornanteil bzw. der Anteil an organischen Substanzen im Boden für die Ausbreitung der CKW relevant. Je Größer diese Anteile sind, desto größer ist auch das Rückhaltevermögen (Adsorption; K_{OC}-Wert) und umso geringer die Ausbreitung. Allerdings können CKW aus Zonen mit hohem Rückhaltevermögen über lange Zeiträume ausgewaschen werden.

Ergänzend dazu sind Munz und Häner (2009) der Auffassung, dass wenn sich der Kontaminationsherd in der ungesättigten Bodenzone befindet, die Möglichkeit besteht, dass CKW durch Auswaschung infolge von Niederschlag oder von Grundwasserschwankungen ins Grundwasser gelangen (Abbildung 1a). Werden CKW in dieser Zone zurückgehalten, kann die Kontamination periodisch (z.B. immer bei Niederschlag) auftreten und sich auf diese Weise über lange Zeiträume erstrecken. Der Eintrag ist maßgeblich vom Niederschlag abhängig. Ein aktiver Transport in die Atmosphäre findet nur in den ersten 1-2 m des Untergrunds statt. Durch Schwankungen des Luftdrucks dringt Luft in den Boden ein und kann mit CKW angereichert werden. Bei sinkendem Luftdruck gelangt diese Luft wieder in die Atmosphäre.

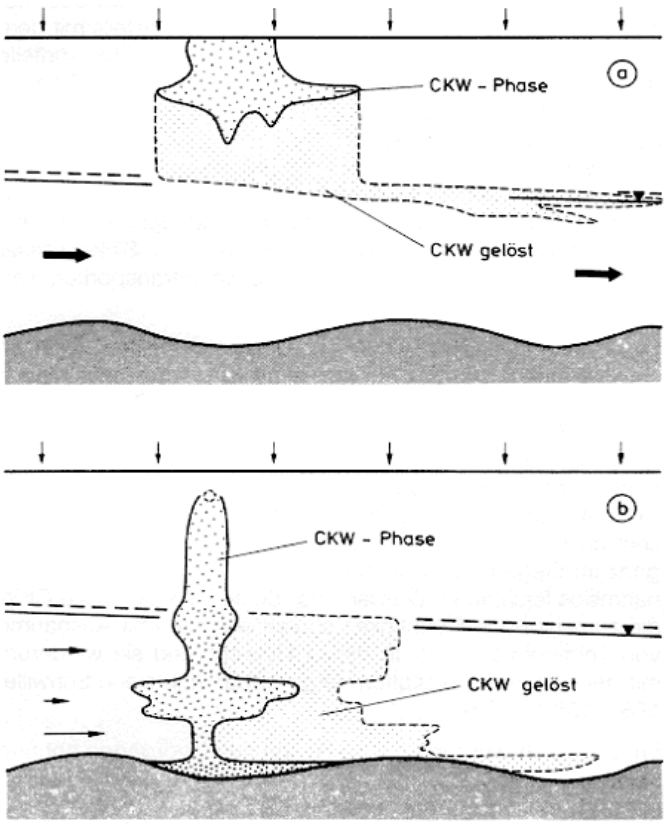


Abbildung 1: Ausbreitung CKW in flüssiger Phase: a) CKW-Kontaminationsherd in der ungesättigten Zone; b) CKW-Kontaminationsherd in der gesättigten Zone (Quelle: Bolzer, 1983)

Befindet sich der Kontaminationsherd in der gesättigten Zone, findet eine kontinuierliche Abgabe der CKW an das Grundwasser statt (Abbildung 1b). Die wichtigsten Transportmechanismen im Grundwasser sind Advektion, Dispersion, Adsorption und der Abbau der Substanz. Durch Adsorption (K_{OC}-Wert) wird der Stofftransport im Grundwasser verzögert, wodurch die Fließgeschwindigkeit je nach CKW um den Faktor 1,1-3,0 langsamer ist, als die des Grundwassers (Munz und Häner, 2009).

Gelangen größere Mengen von CKW plötzlich oder kontinuierlich über einen langen Zeitraum verteilt in den Untergrund, die sich nicht schnell genug auflösen oder verflüchtigen,

beschreiben Munz und Häner (2009) weiter, bleiben reine CKW-Phasen (DNAPL=Dense Non-Aqueous Phase Liquid) zurück. Diese DNAPL können sich vertikal ausbreiten und als Lacken von einer undurchlässigen Schicht zurückgehalten werden. Auch eine horizontale Ausbreitung und die Bildung von DNAPL-Linsen und -Ganglien sind möglich. Da diese meist isoliert sind und daher nur langsam in Lösung gehen, können sie im Grundwasser relevante Belastungen über lange Zeiträume hervorrufen.

In Lösung befindliches CKW sinkt aufgrund des geringen Gewichtsunterschieds nicht auf den Grundwasserstauer ab. Auch die nachträgliche Bildung von DNAPL aus im Wasser gelösten CKW ist nicht möglich.

3.1.5.2 Biologische Abbaubarkeit

Folgt man den Untersuchungen von Munz und Häner (2009), so sind praktisch alle CKW bei idealen Randbedingungen grundsätzlich biologisch abbaubar. Der Abbau läuft aber meist langsam und unvollständig ab. Hinzu kommt, dass durch den Abbau von CKW teilweise andere CKW entstehen, die problematischer sind, als die Ausgangssubstanz. In der Regel sind hochchlorierte CKW unter anaeroben Bedingungen und weniger chlorierte Verbindungen aerob abbaubar.

Im Fall von PCE wurde ein anaerober Abbau wiederholt beobachtet. Die Abbaukette für PCE ist wie folgt:

Tetrachlorethen → Trichlorethen → cis bzw. trans-1,2-Dichlorethen → Vinylchlorid → Ethen

Die Größenordnung der Halbwertszeit bewegt sich im Grundwasser unter nicht optimierten Bedingungen bei einigen Monaten bis Jahren und ist somit für eine unmittelbare Aufbereitung des Trinkwassers eher ungeeignet.

Vereinzelt finden sich in der Literatur Hinweise auf Versuchsanlagen zum biologischen Abbau von CKW. So wurde von Jaar (1992) nach Anreicherung und Selektion der Biozönose in einem SBR (Sequencing Batch Reactor) und nach einer Betriebszeit von 14 Monaten ein CKW-Abbau von 93 % beobachtet.

3.1.6 Gesundheitsgefährdende Wirkung

Die IARC (International Agency for Research on Cancer ,2007) führte ein vierstufiges System zur Beurteilung der Kanzerogenität eines Stoffes ein. Die meisten CKW werden zwischen:

- ⇨ 1: „der Stoff hat eine kanzerogene Wirkung“ (z.B. Vinylchlorid)
- ⇨ 2a: „der Stoff hat wahrscheinlich ein kanzerogene Wirkung“ (z.B. PCE)
- ⇨ 2b: „der Stoff hat möglicherweise eine kanzerogene Wirkung“ (z.B. Tetrachlormethan). Für einige Stoffe liegen nicht ausreichend Untersuchungen vor.
- ⇨ 3: „der Stoff ist nicht klassifizierbar bezüglich seiner Kanzerogenität“

eingestuft.

PCE wird mit Stufe 2a eingestuft und hat somit wahrscheinlich eine kanzerogene Wirkung. Dies wird auch von Rusyn et al. (2014) bestätigt. PCE kann Risikofaktor für Schizophrenie sein (Perrin et al., 2007) und - schon in kleinen Mengen über das Trinkwasser aufgenommen - zum Ausbruch oder der Beschleunigung von Allergien führen (Seo et al., 2008). Die chronische Aufnahme von PCE verursacht Leber- und Nierenschäden und hat eine neurotoxische Wirkung (Baumann et al., 2003). Für Mäuse betrug die orale Dosis, bei der derartige Schäden auftraten bei 300-1000 mg/kg bei einer Aufnahme an 6 Tagen/Woche über 78 Wochen (USEPA, 1988).

Inhalation, orale Aufnahme und Aufnahme von Tetrachlorethen über die Haut wirkt toxisch auf das Nervensystem und die Nieren. Die Exposition von Tetrachlorethen kann eine Irritation der Atemwege, Kopfschmerzen, Gedächtnisverlust, Müdigkeit, die bis zur Ohnmacht reichen kann, verursachen und bis zum Tod führen (Entreprise Labo, 2009).

Die Auswirkungen auf den Organismus hängen von der aufgenommenen Menge (oral, inhalativ) ab. LD_{50} bezeichnet jene Dosis eines Stoffes, die in 50 % der Fälle für ein bestimmtes Lebewesen tödlich wirkt. Der orale LD_{50} für PCE liegt für Ratten bei 3.000-4.000 mg/kg Körpergewicht (ATSDR, 1993) und für Mäuse bei 9.000-10.000 mg/kg Körpergewicht (RTP, 1994). Auch bei Menschen wurden Todesfälle durch die Aufnahme von PCE beobachtet. Die aufgenommene Menge wurde nicht dokumentiert, wird aber in ähnlich hohen Dosen vermutet (ATSDR, 1993). Unter der Annahme eines Körpergewichts von 70 kg, 3 L Wasserkonsum pro Tag, einer Lebenserwartung von 100 a und 100 % Anreicherung von PCE im Körper, müsste die Konzentration im Trinkwasser 1,9 mg/L betragen, damit es nach 100 Jahren in 50 % der Fälle tödlich wirkt.

Für PCE wurde in der Trinkwasserverordnung (BMGFJ, 2007) ein Parameterwerte für Trinkwasser von 10 µg/L festgelegt.

3.2 Methoden zur Entfernung von CKW aus dem Grundwasser

Zur Entfernung von CKW eignen sich mehrere Verfahren. Dabei wird zwischen nicht destruktiv Verfahren (z.B. Aktivkohleadsorption, Strippung, Membranverfahren), bei denen CKW in ein anderes Medium (Luft, Aktivkohle) verlagert werden und destruktiven Verfahren (z.B. AOP), bei denen CKW abgebaut werden, unterschieden. Bei nicht destruktiven Verfahren ist eine nachträgliche Behandlung, Aufbereitung bzw. Entsorgung von CKW (bzw. PCE) nötig.

In den folgenden Kapiteln wird ein Überblick über gebräuchliche Verfahren zur Entfernung von PCE aus Rohwasser für die Trinkwasserversorgung gegeben, der einen Einblick in Funktionsweise und Anwendungen der jeweiligen Verfahren vermitteln soll und keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit hat. Die erweiterte Oxidation (AOP O_3/H_2O_2) war jenes Verfahren, das vom Auftraggeber vorgegeben wurde. Dieses Verfahren wird in den Kapiteln 3.3 und 3.4 gesondert behandelt.

3.2.1 Strippung

Bei der Strippung werden flüchtige organische Verbindungen durch Ausblasen (engl.: stripping) von der flüssigen in die gasförmige Phase übergeführt. Dafür kommen verschiedene Verfahren im Einsatz (Stocking et al., 2000). Der Entscheidende Faktor für die erfolgreiche Entfernung einer Substanz durch Strippung ist die Henry-Konstante (Kapitel 3.1.4.4). Aus der geringen Wasserlöslichkeit und dem geringen Dampfdruck von PCE ergibt sich eine hohe Henry-Konstante von H≅0,5 (bei 15℃) (Munz und Häner, 2009), was wiederum bedeutet, dass PCE eine flüchtige Substanz ist und für die Entfernung durch Strippung geeignet ist.

Eines der gebräuchlichsten Stripp-Verfahren ist jenes der „Packed Tower Aeration“. Dabei wird Wasser über eine mit grobkörnigem Material gefüllte Kolonne geleitet. Luft wird gleichzeitig im Gegenstromverfahren eingeblasen. Während dieser Durchmischung von Luft und Wasser, gehen flüchtige Stoffe von der flüssigen in die gasförmige Phase über. Da bei der Strippung die zu entfernenden Substanzen (z.B. PCE) lediglich in ein anderes Medium verlagert werden, muss die Abluft mit CKW beladene Abluft gereinigt werden, bevor sie an die Atmosphäre abgegeben wird. Dies wird entweder über einen Aktivkohlefilter oder über direkte Verbrennung bewerkstelligt.

In Tabelle 2 befindet sich eine Zusammenstellung der wichtigsten Vor- und Nachteile von Stripp-Verfahren.

Tabelle 2: Vor- und Nachteile der Strippung von PCE (Quelle: Stocking et al., 2000)

Vorteile	Nachteile
Ausgereift Technologie	Fouling in der Kolonne möglich
Niedrige Investitionskosten	Hohe Betriebskosten
Keine Bildung von Nebenprodukten	Keine destruktive Methode: PCE wird nur in ein anders Medium transferiert → Abluftbehandlung nötig!
Einfaches und sicheres Verfahren	Maximale Entfernungsleistung 70-75 %
Einsatz des Verfahrens bei langen Stillstandszeiten möglich	CO_2-Dosierung zur Wiederherstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts notwendig
Geringer Aufwand für das Bedienungspersonal	

Anwendungsbeispiele für Strippung von PCE werden unter anderem bei Hand et al. (1986) Linek et al. (1998) und Tammaro et al. (2014) beschrieben.

Eine Umfangreiche Beschreibung zu verschiedenen Strippverfahren zur Entfernung von MTBE (Methyl-tert-butylether), einem organischen Lösungsmittel, das in seinen Stoffeigenschaften mit CKW vergleichbar ist, wird bei Stocking et al. (2000) beschrieben.

3.2.2 Aktivkohle - Adsorption

Unter den adsorptiven Verfahren zur Entfernung von PCE zählt die Adsorption an granulierter Aktivkohle (GAK) zu den gebräuchlicheren Verfahren.

Bei der Adsorption durch Aktivkohle wird verunreinigtes Wasser über einen oder mehrere mit GAK gefüllte Behälter geleitet. Intermolekulare Anziehung zwischen den Molekülen im Wasser gelösten der zu entfernenden Substanzen und der GAK-Oberfläche führen zu Adsorptiven Kräften, die diese Substanzen an die GAK binden, während das Wasser durch den Behälter fließt. Auf diese Weise die Konzentration der zu entfernenden Substanzen im Wasser vermindert und es erfolgt eine Anreicherung dieser Stoffe in der GAK-Matrix.

GAK für die Trinkwasseraufbereitung wird aus Kohlenstoffhaltigen Materialien, wie Steinkohle, Erdölkoks oder Holz, gewonnen. Durch die spezielle Aufbereitung dieser Materialien (Zerkleinern, Brennen, Aktivierung der Ausgangsmaterialien mit Wasserdampf bei hohen Temperaturen) entsteht eine hohe interne Oberfläche von bis zu 1000 m^2/g, an der sich Substanzen anlagern können. (Creek und Davidson, 2000)

Eine erfolgreiche Adsorption hängt auch von den Eigenschaften des zu adsorbierenden Materials ab. Dabei spielt vor allem der Verteilungskoeffizient (K_{OC}) eine entscheidende Rolle: umso höher dieser ist, umso besser ist die jeweilige Substanz adsorbierbar (Kapitel 3.1.4.5). PCE hat einem K_{OC}=374 kg/L einen sehr hohen Verteilungskoeffizient und ist somit auch gut adsorbierbar (Munz und Häner, 2009).

Beispiele für die technische Umsetzung der Adsorption zu PCE-Entfernung befinden sich unter anderem bei Erto et al. (2014), Love und Eilers (1982), Munz und Boller (1989) und Sakoda et al. (1987).

An Aktivkohle werden nicht nur Spurenstoffe wie Pestizide und CKW, die im Trinkwasser üblicherweise im µg-Bereich vorkommen adsorbiert, sondern auch andere organische Stoffe (Huminstoffe, DOC, etc.), die in wesentlich höheren Konzentrationen (mg-Bereich) vorkommen. Dies führt zu einer Beladung des Aktivkohlefilters mit Stoffen, die nicht unbedingt aus dem Trinkwasser entfernt werden müssen, was wiederum eine frühzeitige Regeneration der Aktivkohle nötig macht. (Werderitsch, 1998)

Kommt es zu längeren Betriebsunterbrechungen, ist aufgrund der nicht zu vermeidenden organischen Beladung der Aktivkohle eine Verkeimung des Filters und somit eine Belastung des Trinkwassers möglich.

Bei der Adsorption handelt es sich nicht um ein destruktives Verfahren. PCE wird im Filter akkumuliert und der beladene Filter muss fachgerecht entsorgt oder regeneriert werden. Eine Zerstörung von PCE erfolgt in diesem Fall erst bei der Regeneration der Aktivkohle.

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Vor- und Nachteilen bei der Adsorption mit GAK befindet sich in Tabelle 3.

Tabelle 3: Vor- und Nachteile der Adsorption mit GAC (Quelle: Creek und Davidson, 2000)

Vorteile	Nachteile
Gebräuchliche Methode und Ausrüstung	Einfluss von Wasserinhaltsstoffen wie z.B. NOM (Vorzeitige Beladung des Filters)
Einfache Implementierung / kommerzielle Verfügbarkeit	Desorption
Geringe Investitionskosten	Hohe Betriebskosten durch Tausch bzw. Regeneration des GAK-Filters
Keine Behandlung des Abgases nötig	Keine destruktive Methode: PCE wird nur in ein anders Medium transferiert → weitere Behandlung (Entsorgung, Regeneration) des GAK-Filters nötig
Komplette Entfernung der CKW möglich → Keine Bildung von Trihalogenverbindungen bei der anschließenden Desinfektion mit Chlorgas	Häufigere Regeneration bei hohen Schadstoff-Konzentrationen → Erhöhung der Betriebskosten
Entfernung von anderen organischen Substanzen wie z.B. Pestiziden, Huminstoffe, Geruchs- und Geschmacksstoffe	Verkeimungsgefahr bei langen Betriebsunterbrechungen
Beladene Aktivkohle kann regeneriert und wieder eingesetzt werden	
Geringer Aufwande für Betriebspersonal	

3.2.3 Membranverfahren

Bei Membranverfahren wird verunreinigtes Wasser unter Druck (P) über Membranen geleitet. Dadurch werden im Wasser enthaltenen Substanzen zurückgehalten. Ja nach Größe der zu entfernenden Substanz kommen unterschiedliche Membranverfahren in Frage (Abbildung 2). PCE kann durch Umkehrosmose oder Nanofiltration (P=10-80 bar) zurückgehalten werden. Bei allen Membranverfahren bildet sich neben dem gereinigten Wasser ein Konzentrat, das entsorgt bzw. behandelt werden muss. Übliche Methoden der Konzentratbehandlung sind die Verbrennung oder Deponierung. (Werderitsch, 1998)

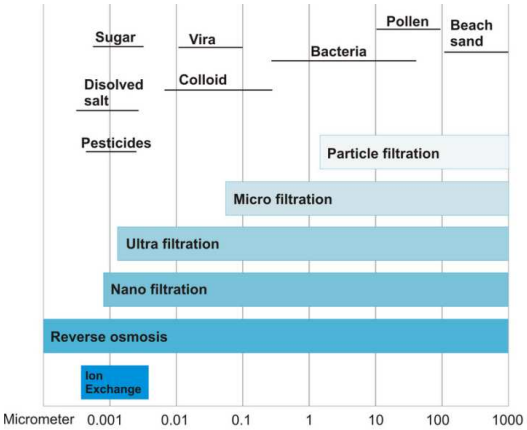


Abbildung 2: Grenzen verschiedener Filtrationsverfahren. (Quelle: Eurowater, 2014)

Untersuchungen zur Nanofiltration von halogenierten organischen, leicht flüchtigen Verunreinigungen (unter anderen PCE) wurden von Ducom und Cabassud (1999) durchgeführt. Sie stellten eine hohe Rückhaltungsrate fest, beobachteten aber auch, dass eine Adsorption an die Membran stattfindet, gefolgt von einer Diffusion durch die Membran und eine anschließende Desorption. Bei Auftreten dieses Effekts konnten die Grenzwerte nicht immer eingehalten werden.

Auch mit Umkehrosmose kann PCE zurückgehalten werden, allerdings sind dafür noch höhere Drücke als bei der Nanofiltration nötig. Obwohl Versuche von Edwards und Schubert (1974) zur Entfernung von Pestiziden durchgeführt wurden, sind keine Anwendungsbeispiele für die spezifische Entfernung von PCE aus der Literatur bekannt. Nach Meinung von Werderitsch (1998) fanden die Versuche in einem hohen Konzentrationsbereich statt und sind deshalb wenig aussagekräftig in Hinblick auf die Entfernung im Spurenbereich.

Mikro- und Ultrafiltration in Kombination mit pulverförmiger Aktivkohle (PAK) zur Entfernung von PCE wurde von Pianta et al. (1998) untersucht. Es wurden Entfernungsraten von 80-90 % bei einer durchschnittlichen PCE-Konzentration im Rohwasser von 10µg/L (max. 80 µg/L) erreicht. Die Entfernung von PCE aus der Wasserphase erfolgt dabei durch Adsorption an PAK. Dabei kommt dasselbe Funktionsprinzip wie bei GAK zur Anwendung (Kapitel 3.2.2). Die beladene PAK kann nicht regeneriert werden und muss fachgerecht (Deponierung, Verbrennung etc.) entsorgt werden.

Membranverfahren sind aufgrund hoher Betriebs- und Instandhaltungskosten kostenintensiver als AOP (O_3/H_2O_2) zur Entfernung von PCE und weisen in etwa den selben Energieverbrauch auf (Pianta et al., 2000).

Tabelle 4: Vor- und Nachteile von Membranverfahren

Vorteile	Nachteile
Kein Bildung von Nebenprodukten	Behandlung von Permeat nötig
Einfache Implementierung / kommerzielle Verfügbarkeit	Nanofiltration bzw. Umkehrosmose: Hohe Drücke erforderlich → Kostenintensiv
	Bio-Fouling
	Diffusion und Desorption

3.2.4 Oxidative Verfahren

Bei allen oxidativen Verfahren handelt es sich im Gegensatz zu Adsorptions-, Stripp- und Membranverfahren um destruktive Verfahren, bei denen PCE abgebaut wird und nicht in ein anderes Medium verlagert wird.

Zu den gebräuchlichen oxidativen Verfahren zur Entfernung von organischen Verunreinigungen zählen Ozonung und die erweiterte Oxidation (=Advanced Oxidation Process – AOP). Aufgrund der vollständigen Chlorierung von PCE (siehe Kapitel 3.4.1) ist die Entfernung durch Ozon alleine energieintensiv und teuer (Pisarenko et al., 2012; von

Gunten, 2003). Folglich kommen bei der Entfernung von PCE meist AOPs und nicht reine Ozonung zum Einsatz (z.B. Aieta et al., 1988; Hirvonen et al., 1996; Sunder und Hempel, 1997).

Jenes Verfahren (AOP mit O_3/H_2O_2), das bei den Untersuchungen zum Einsatz gekommen ist zählt auch zur Gruppe der AOPs. Aufgrund der Wichtigkeit für die Untersuchungen, werden AOP-Verfahren in einem eigenen Kapitel (Kapitel 3.3) beschrieben.

3.3 AOP: erweiterte Oxidation

Die folgenden Kapitel bieten einen Überblick über AOPs im Allgemeinen. Dabei wird zunächst der Begriff definiert (Kapitel 3.3.1) und dann der Reaktionsmechanismus von OH-Radikalen beschrieben (Kapitel 3.3.2). Der Reaktionsmechanismus jener AOP, die während der Versuche zur Anwendung kam (AOP mit O_3/H_2O_2), wird in Kapitel 3.3.3 beschrieben.

In Kapitel 3.3.4 wird auf die Grenzen der Einsatzmöglichkeiten von AOPs eingegangen.

3.3.1 Definition

AOPs (advanced oxidation processes = erweiterte Oxidation) werden bei Glaze et al. (1987) als jene Prozesse definiert, bei denen (organische) Verunreinigungen primär durch die Reaktion mit Hydroxyl-Radikale (OH-Radikalen) oxidiert werden. Es handelt sich dabei um Wasser-Aufbereitungsprozesse, die bei Umgebungstemperatur und –druck ablaufen und bei denen OH-Radikale in ausreichender Menge erzeugt werde, dass sie die Wasseraufbereitung beeinflussen. OH-Radikale gehören zu den stärksten Oxidationsmitteln (Tabelle 5). Sie sind nicht selektiv und reagieren sehr schnell mit den meisten organischen und anorganischen Stoffen (incl. Mikroverunreinigungen) in Trinkwasser (Linden und Mohseni, 2014).

Tabelle 5: Redoxpotential einiger Stoffe (Quelle: Spatzierer, 1985)

Oxidationsmittel	Abkürzung	Redoxpotential [eV]
Fluor	F_2	2,85
Hydoxyl-Radikal	•OH	2,80
Ozon	O_3	2,07
Wasserstoffperoxid	H_2O_2	1,77
Chlordioxid	ClO_2	1,59
Chlor	Cl_2	1,36
Sauerstoff	O_2	1,23

In der kommerziellen Trinkwasseraufbereitung werden im Allgemeinen AOPs eingesetzt, die Ozon (O_3) sowie Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und/oder Ultraviolette Strahlung (UV) beinhalten. Eine AOP ist umso effektiver, umso mehr •OH produziert wird.

Obwohl zur Gruppe der AOPs auch Prozesse wie z.B. Titandioxid-Photokatalyse (TiO_2), katalytische Ozonung und Fenton-Prozess gezählt werden, wird in diesem Abschnitt nur auf die am häufigsten kommerziell eingesetzten AOPs eingegangen mit besonderem Fokus auf AOP mit O_3 und H_2O_2, dem Prozess, der im Zuge der Untersuchungen zum Einsatz kam. Eine ausführliche Beschreibung, wie OH-Radikale bei den verschiedenen AOPs produziert werden befindet sich bei Linden und Mohseni (2014).

Die Vor- und Nachteile von AOPs gegenüber anderen Verfahren wurden in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Vor- und Nachteile von AOPs zur Entfernung von Verunreinigungen aus Wasser. (Quelle: Linden und Mohseni, 2014)

Vorteile	Nachteile
Schnelle Reaktion mit den meisten Chemikalien	Mögliche Bildung von unbekannten Nebenprodukten
Abbau von Substanzen und nicht deren Akkumulation; keine Verlagerung in andere Medien (z.B. Aktivkohle)	Hintergrundbelastung des Rohwassers kann die Effizienz des Abbaus beeinflussen
Keine festen Rückstände	Hohe Investitionskosten möglich
Möglichkeit der kompletten Mineralisierung der meisten Verunreinigungen	„Quenchen“ (= Stoppen der Reaktion) von Restozon und $–H_2O_2$ ev. nötig.
Keine Regeneration im Prozess nötig	
Unselektiver Prozess, wodurch fast alle Verunreinigungen oxidiert werden können	

3.3.2 Reaktionsmechanismus von OH-Radikalen

Die Reaktion von OH-Radikalen mit den zu entfernenden Substanzen (Zielsubstanzen), mit anderen Radikalen (z.B. Hydroperoxyl-Radikale) und mit der Wassermatrix (z.B. NOM, Bi-/Carbonat und organische Stoffe) initiiert einen komplexen Ablauf von oxidativen Reaktionen, die schließlich zur Mineralisierung der organischen Stoffe führt (Linden und Mohseni, 2014).

Von Sonntag et al. (1997) beschreiben den Mechanismus, nach dem OH-Radikale mit organischem Material reagieren, folgendermaßen: •OH reagieren mit dem organischen Material entweder durch die Anlagerung eines OH-Radikals an eine C-C-Doppelbindung oder durch die Abspaltung eines C-gebundenen Wasserstoff-Atoms. Beide Mechanismen resultieren in der Bildung eines kohlenstoffzentrierten Radikals. Diese kohlenstoffzentrierten Radikale reagieren schnell mit gelöstem Sauerstoff, wodurch Peroxyl-Radikale entstehen, die wiederum nach zahlreichen Reaktionen kleinere Carbonyle bilden, welche schließlich zu CO_2 und Wasser mineralisiert werden.

Bei der Reaktion von OH-Radikalen mit Wasserinhaltsstoffen handelt es sich um eine Reaktion 2. Ordnung (Von Gunten, 2003). In diesem Fall reagieren zwei Edukte zu einem oder mehreren Produkten ("Kinetik (Chemie)," 2014) (Formel 3).

Formel 3 $$A + B \rightarrow C$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit (v) hängt von der Konzentration [M] der Edukte ab (Formel 4).

Formel 4 $$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

mit:
[A]…Konzentration des Stoffes A [M]
[B]…Konzentration des Stoffes B [M]
v.….Reaktionsgeschwindigkeit [$M^{*}s^{-1}$]
k…..Geschwindigkeitskonstante [$M^{-1}s^{-1}$]

Die Geschwindigkeitskonstante (k) für eine Reaktionen 2.Ordnung hat die Dimension Stoffmenge pro Zeit und die Einheit [$M^{-1}s^{-1}$]. Für OH-Radikale existiert eine Datenbasis von mehreren 1000 Geschwindigkeitskonstanten (Buxton et al., 1988; von Gunten, 2003). Für die meisten Reaktionen von OH-Radikalen ist sie hoch und liegt bei 10^{6}-10^{9} $M^{-1}s^{-1}$ (z.B. PCE: k=3x10^{9} $M^{-1}s^{-1}$) (Buxton et al., 1988). Typisch für eine hohen Geschwindigkeitskonstante sind eine kurze Halbwertszeit von OH-Radikalen (Größenordnung: Mikrosekunden) und eine geringe •OH-Konzentration im aufbereiteten Wasser (10^{-12}-10^{-10} M) (Elovitz and Von Gunten, 1999).

Nachdem die Reaktion von •OH nicht selektiv ist, kommt der chemischen Zusammensetzung des Wassers besondere Bedeutung zu: Ist die Konzentration von Scavengern, also von Substanzen, die mit •OH reagieren, aber nicht unbedingt aus dem Wasser entfernt werden müssen (z.B. Carbonat, Bicarbonat, NOM), hoch, geht dies auf Kosten der Elimination der Zielsubstanzen (z.B. Mikroverunreinigungen) (Masten und Hoigné, 1992).

3.3.3 Reaktionsmechanismen: AOP (O_3/H_2O_2)

Obwohl die Mechanismen und die Kinetik der Produktion von OH-Radikalen aus Ozon und H_2O_2 bekannt sind, gibt es in der Literatur keine vollständige Untersuchung der Kinetik dieser radikalen Kettenreaktion in Anwesenheit von Mikroverunreinigungen (Sunder und Hempel, 1997). In Tabelle 7 wurden die wichtigsten Reaktionen zusammengefasst.

Tabelle 7: Reaktionen zwischen O_3/H_2O_2, Verunreinigungen und anorganischem Kohlenstoff in Wasser (Quelle: Sunder und Hempel, 1997)

Reaktionsgleichung	Geschwindigkeitskonstante	Gleichung
Initiation		
$O_3 + HO_2^- \rightarrow HO^{\cdot}_2 + O^{\cdot-}_3$	k_1=2,2 10^6 $M^{-1}s^{-1}$	(1)
$O^{\cdot-}_2 + O_3 \rightarrow O_2 + O^{\cdot-}_3$	k_2=1,6 10^9 $M^{-1}s^{-1}$	(2)
$H^+ + O^{\cdot-}_3 \leftrightarrow HO^{\cdot}_3 \rightarrow {}^{\cdot}OH + O_2$	k_3=1,1 10^5 $M^{-1}s^{-1}$	(3)
Promotion		
${}^{\cdot}OH + O_3 \rightarrow O_2 + HO^{\cdot}_2$	k_4=1,1 10^8 $M^{-1}s^{-1}$	(4)
${}^{\cdot}OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO^{\cdot}_2$	k_5=2,7 10^7 $M^{-1}s^{-1}$	(5)
${}^{\cdot}OH + HO^{\cdot-}_2 \rightarrow H_2O + O^{\cdot-}_2$	k_6=7,5 10^9 $M^{-1}s^{-1}$	(6)
Inhibition		
${}^{\cdot}OH + TCE \rightarrow H_2O, CO_2, Cl^-$	k_7=4,2 10^9 $M^{-1}s^{-1}$	(7)
${}^{\cdot}OH + PCE \rightarrow H_2O, CO_2, Cl^-$	k_8=2,3 10^9 $M^{-1}s^{-1}$	(8)
${}^{\cdot}OH + CO_3^{2-} \rightarrow HO^- + CO^{\cdot-}_3$	k_9=1,5 10^7 $M^{-1}s^{-1}$	(9)
${}^{\cdot}OH + HCO_3^- \rightarrow H_2O + CO^{\cdot-}_3$	k_{10}=4,2 10^8 $M^{-1}s^{-1}$	(10)
Reaktionen des Karbonat-Radikals		
$CO^{\cdot-}_3 + H_2O_2 \rightarrow HO^{\cdot}_2 + HCO_3^-$		(11)
$CO^{\cdot-}_3 \rightarrow HCO_3^-, ?$		(12)

Die Reaktionen wurden von Staehelin und Hoigne (1985) in Initiation, Promotion und Inhibition eingeteilt. Während der Initiations-Phase werden OH-Radikale erzeugt. Während der Promotion werden Hydroxylradikale (·OH) in Peroxy-Radikale (·HO_2^-/·O_2^-) umgewandelt, wodurch die Kettenreaktion vervollständigt wird (Gleichungen (2) → (3) → (4) bzw. (5) → (6) → (2), Tabelle 7). Eine im Rohwasser vorhandene Substanz kann während dieser Kettenreaktion als Inhibitor (=Scavenger) oder als Promotor der Kettenreaktion agieren. Inhibitorenen sind Substanzen, die die Kettenreaktion unterbrechen. Es handelt sich dabei meist um jene Verunreinigungen, die aus dem Rohwasser entfernt werden sollen (in der vorliegenden Studie PCE; vgl. Gleichung (8) in Tabelle 7). Als Inhibitoren gelten aber auch Karbonat und Bikarbonat, die praktisch in jedem natürlichen Wasser vorkommen. H_2O_2 kann gleichzeitig als Promotor (Gleichung (5)) und als Inhibitor (Gleichungen (10) und (11)) agieren (Linden und Mohseni, 2014).

Eine wichtige Rolle beim Einsatz von O_3 und H_2O_2 spielt das Verhältnis, in dem die beiden Oxidationsmittel zueinander stehen. Der Abbau von PCE mit O_3 alleine geht sehr langsam vor sich (Kapitel 3.4.1). Erst durch die Dosierung von H_2O_2 steigt die Geschwindigkeitskonstante um das 2-6,5-fache. Bis zu einem Verhältnis von ca.0,7 g/g steigt sie und sinkt darüber hinaus wieder leicht ab (Glaze und Kang, 1988).

Stöchiometrisch betrachtet beträgt das optimale Verhältnis zur Erzeugung von OH-Radikalen 0,5 M/M (H_2O_2:O_3) oder 0,35 g/g ($H_2O_2+2O_3 \rightarrow 2OH^{\bullet} + 3O_2$). Das beobachtete Optimum lag bei Aieta et al. (1988) z.B. bei 0,5 g/g. Das kann daran liegen, dass H_2O_2 nicht nur Promotor, sondern auch Scavenger ist, dass O_3 direkt mit OH-Radikalen reagieren kann, wobei O_3 und OH-Radikale verbraucht werden und letztlich, dass OH-Radikale auch von anderen Wasserinhaltsstoffen verbraucht werden können. Das Optimale Verhältnis hängt also von Reaktorsystem und vom Rohwasser ab und kann nicht a priori festgelegt werden.

Nicht zuletzt wird auch die Entstehung von Oxidationsnebenprodukten (z.B. Bromat; Kapitel 6.1.4) vom Verhältnis H_2O_2:O_3 beeinflusst.

3.3.4 Einsatzgebiet von AOPs

Aufgrund der unselektiven Reaktion kann mit OH-Radikalen praktisch jede organische Substanz oxidiert werden. Auch die Oxidation von anorganischen Substanzen wie Nitrit wurde bei (Von Gunten, 2006) beobachtet.

Vor dem Einsatz von AOP müssen einige wichtige Punkte beachtet werden:

- **Abbaubarkeit der Substanz.** Der unselektive Abbau durch OH-Radikale kann einen hohen Einsatz von Oxidationsmitteln zur Folge haben, weil auch ungefährliche Substanzen entfernt werden.
  Wird eine Substanz gezielt von einem einzelnen Oxidationsmittel abgebaut, kann der Einsatz dieses einen Oxidationsmittels effizienter sein, als eine AOP. Ozon ist beispielsweise ein hochselektives Oxidationsmittel, das hauptsächlich mit Doppelbindungen, aktivierten Aromaten und nicht protonierten Aminen reagiert (Von Gunten, 2003). Masten und Hoigné (1992) diskutieren in diesem Zusammenhang das Modell einer zweistufigen Anlage: In einer vorgeschalteten Ozonung werden jene Substanzen abgebaut, die direkt mit Ozon reagieren. Erst in der zweiten Stufe erfolgt der Abbau aller anderen Substanzen durch AOP. Linden und Mohseni (2014) und von Gunten, (2003) berichten von einem doppelten Effekt, der durch AOP erzielt werden kann: Ein Teil der eingesetzten Oxidationsmittel reagiert direkt mit Wasserinhaltsstoffen, ein anderer Teil indirekt über OH-Radikale (mit anderen Inhaltsstoffen).
- **Hintergrundbelastung**. Direkte und Radikal-Reaktion sind abhängig vom Rohwasser, das Promotoren oder Inhibitoren (Scavenger) enthalten kann (Glaze und Kang, 1988). Sind viele „Scavenger“ im Rohwassers enthalten, steigt der Einsatz von Oxidationsmitteln und die Abbaueffizienz für die Zielsubstanz sinkt.

Es sollten immer Vorversuche über die Effizienz des Prozesses durchgeführt werden.

- ⇨ **Bromid**. Der Einsatz von O_3-basierten AOPs kann bei Anwesenheit von Bromid im Rohwassers zur Bildung von Bromat führen. Bei hohen Bromidkonzentrationen kann es dazu kommen, dass der Grenzwert von Bromat überschritten wird, bevor die Konzentration der Zielsubstanz unter dem Grenzwert liegt. In diesem Fall muss ein anderes Verfahren gewählt, oder Bromid vor der Behandlung entfernt werden (Von Gunten und Hoigné, 1994). Näheres zu diesem Thema wird in Kapitel 6.1.4.1 beschrieben.
- ⇨ **Oxidationsnebenprodukte**. Durch AOPs werden Substanzen abgebaut. Dieser Abbau kann entweder zur Mineralisierung der Substanz führen, oder zur Bildung von teils unbekannten Abbauprodukten (Basile et al., 2011). Unter Umständen können diese Oxidationsnebenprodukte schädlicher sein, als die ursprüngliche Substanz. Bei Anwendung von AOPs muss demnach auch auf die Bildung dieser Stoffe Rücksicht genommen werden. In Kapitel 6.1.4 wird näher auf diesen Umstand eingegangen.
- ⇨ **Verkeimung**. Substanzen, die schwer biologisch abbaubar sind, können durch den Einsatz von AOP biologisch verfügbar gemacht werden und zur Bildung von BDOC (gelöster organischer Kohlenstoff = engl.: biodegradable dissolved organic carbon). Für die Trinkwasserversorgung hat dies zur Folge, dass es potentiell zu Wiederverkeimung und Bildung von Biofilmen im Versorgungsnetz kommen kann. Um dem entgegenzuwirken, wird der AOP meist eine Desinfektionsstufe nachgeschaltet (siehe z.B. Moosbrunn).

Trotz einiger Risiken bilden AOPs eine effektive Alternative für den Abbau von Substanzen, die durch herkömmliche Methoden (biologischer Abbau, Adsorption, andere oxidative Verfahren etc.) nicht abgebaut werden können.

Neben dem Abbau von PCE, der in Kapitel 3.4 behandelt wird, werden in der Literatur zahlreiche Anwendungsbeispiele für AOPs beschrieben. Dabei wird meist über die Entfernung von Pestiziden, PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products) und anderen organischen Spurenstoffen aus Trinkwasser berichtet (z.B. Gerrity et al., 2011; Linden und Mohseni, 2014; Pisarenko et al., 2012; Ternes et al., 2003).

3.4 PCE-Abbau mit AOP (O_3/H_2O_2)

3.4.1 PCE-Abbau

Mittels oxidativer Verfahren, wie AOP (O_3/H_2O_2) findet ein Abbau von PCE in ungefährliche Substanzen (CO_2, Cl^-) statt. Obwohl Ozon selektiv mit Doppelbindungen reagiert, nimmt die Geschwindigkeitskonstante (k) für die Reaktion von Ozon mit Olefinen (z.B. Ethen) mit einem Faktor von ≥10 für jedes zusätzliche Chlor-Atom ab (Von Gunten, 2003). Beträgt für Ethen (C_2H_4) k=1,8x10^5 $M^{-1}s^{-1}$, verläuft die Reaktion zwischen Vinylchlorid (C_2H_3Cl) und Ozon noch

relativ schnell ab mit k=1,4x10^4 M^{-1}s^{-1} (Dowideit und Von Sonntag, 1998). Für PCE (C_2Cl_4), bei dem alle H-Atome durch Cl-Atome ersetzt wurden, beträgt die Geschwindigkeitskonstante nur mehr k<0,1 M^{-1}s^{-1}, wodurch die Halbwertszeit bei einer Ozonkonzentration von 1 mg/L auf >4d steigt (Hoigné und Bader, 1983). Im Gegensatz dazu ist die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von PCE mit OH-Radikalen hoch und beträgt k=3x10^9 M^{-1}s^{-1} (Buxton et al., 1988).

Bei Sunder und Hempel (1997) und Hirvonen et al. (1996) wurde ein stöchiometrischer Anstieg von Chlorid-Ionen beim Abbau von PCE mit O_3 und H_2O_2 (O_3=100 µM/L, H_2O_2= 75 µM/L, PCE=7,2 µM/L) beobachtet. Das bedeutet, dass pro Mol abgebauten PCE 4 Mol Cl^- erzeugt werden. Dies lässt auf eine vollständige Mineralisierung von PCE schließen. Der Einsatz einer AOP mit O_3 ist günstig, weil Abbauprodukte von PCE direkt (wenn auch langsamer als durch OH-Radikale) von O_3 abgebaut werden können.

Hirvonen et al. (1996) weisen darauf hin, dass es bei AOP (O_3/H_2O_2) ein Strippeffekt auftreten kann. Untersuchungen von Werderitsch (1998) diesbezüglich ergaben, dass der Strippeffekt im Gegensatz zum Abbau vernachlässigbar ist.

Nachdem der Abbau von PCE mit AOP (O_3/H_2O_2) sehr schnell vor sich geht (Sekundenbereich), spielt die Aufenthaltszeit für den Abbau eine untergeordnete Rolle (Aieta et al., 1988).

3.4.2 Vergleich von AOP (O_3/H_2O_2) mit anderen AOPs

Ein Vergleich zwischen den einzelnen AOPs gestaltet sich schwierig, weil sie sich tiefgreifend darin unterscheiden, wie OH-Radikale erzeugt werden, welche Zielsubstanz entfernt werden soll und in welcher Wassermatrix sie eingesetzt werden sollen.

Bei Linden und Mohseni (2014) wird ein umfassender Vergleich unter Gesichtspunkten wie Effizienz, Energieverbrauch Verlässlichkeit und Robustheit angestellt. Bezugnehmend auf die Entfernung von PCE mit AOP (O_3/H_2O_2) können folgende Aussagen zusammengefasst werden:

- ⇨ **Effizienz.** Linden und Mohseni (2014) geben einige Beispiele für die Effizienz beim Abbau von Mikroverunreinigungen beim Einsatz von unterschiedlichen AOPs. Die Abbaueffizienz hängt unter anderem davon ab, ob eine Substanz auch direkt durch die bei der AOP eingesetzten Mittel (z.B. O_3, UV, H_2O_2) abgebaut werden. Ist dies nicht der Fall, wie z.B. bei PCE, das hauptsächlich durch OH-Radikale abgebaut wird, stellt AOP (O_3/H_2O_2) die effizienteste Methode dar, OH-Radikale zu erzeugen (Rosenfeldt et al., 2006).
- ⇨ **Energieverbrauch.** Der E_{EO} ist ein Maß dafür, wieviel Energie bei der Reduktion einer Substanz (z.B. PCE) um eine Log-Stufe verbraucht wird (Kapitel 5.6.4) und hat die Einheit [kWh/(m^3*log-Stufe)]. Bei kommerzieller Nutzung einer Anlage sollte der E_{EO}≤10 kWh/(m^3*log-Stufe) betragen (Arslan-Alaton, 2007). Die Untersuchungen von Müller et al. (2001) ergaben einen E_{EO}=0,1-0,3 kWh/(m^3*log-

Stufe) für die Entfernung von PCE mit (O_3/H_2O_2). Sie stellten ihre Ergebnisse mehreren anderen Studien gegenüber und kamen zu dem Schluss, dass AOP (O_3/H_2O_2) bei weitem am effizientesten in Bezug auf den Energieverbrauch ist, unabhängig von der Größe der Anlage.

- ⇨ **Verlässlichkeit.** O_3/H_2O_2 zählt neben UV/H_2O_2 und UV/O_3 zu den etablierten AOPs, die kommerziell genutzt werden. Langzeitige Erfahrungswerte bezeugen eine adäquate Funktion über einen bestimmten Zeitraum und unter bestimmten Bedingungen. Die mechanische Verlässlichkeit einer Anlage ist umso höher, desto weniger Wartung notwendig ist. In dieser Hinsicht weist O_3/H_2O_2 die höchste Verlässlichkeit auf, weil nur der Ozongenerator und die H_2O_2-Pumpe gewartet werden müssen. Im Gegensatz dazu weisen (photo-)katalytische AOPs die geringste Verlässlichkeit auf, weil zum erhöhten Wartungsaufwand auch noch die Dosierung von (Photo-)Katalysatoren und Eisen kommt. (Linden und Mohseni, 2014)
- ⇨ **Robustheit.** Bei Linden und Mohseni (2014) wird Robustheit als die Fähigkeit einer Anlage beschrieben, eine Leistung unter veränderlichen Betriebsbedingungen (z.B. Änderung des Durchflusses oder in der Beschaffenheit des Rohwassers) beizubehalten. Ein robustes System sollte derartige Änderungen ohne signifikante Änderungen des Ergebnisses überstehen. Die meisten etablierten AOPs sind in dieser Hinsicht robust, weil die Oxidationsmitteldosierung durchflussgesteuert ist. Auf andere Änderungen der Betriebsbedingungen (z.B. Alkalinität, Trübung) können AOPs nicht so einfach reagieren. Diese sollten bereits in der Planung berücksichtigt werden. Bezüglich Robustheit gibt es keine großen Unterschiede zwischen den AOPs.

3.4.3 Bisheriger Einsatz von AOP (O_3/H_2O_2) zur Entfernung von PCE

Als erste beschrieben Glaze und Kang (1988) die Entfernung von PCE mittels AOP (O_3/H_2O_2). In Laborversuchen gelang ihnen ein Abbau von 65-70 % bei einem Einsatz von 4,3 mg/L O_3 und Verhältnissen (H_2O_2/O_3) von 0,5-1 g/g in einem Batch-Versuch. Die Ausgangskonzentration von PCE betrug 50 µg/L.

Es folgten Pilotversuche derselben Forschergruppe mit einem Durchflussreaktor (Q=0,9 m^3/h, t_{hyd}=15 min). Hierbei wurden bei einer Ozondosierung von bis zu 8 mg/L und einem Verhältnis (H_2O_2/O_3) von bis zu 2,3 g/g bis zu 90 % der PCE-Konzentration (PCE im Rohwasser: 13,6 µg/L) abgebaut (Aieta et al., 1988). Sie beobachteten, dass der Hauptteil des Abbaus in den ersten Sekunden bis Minuten abläuft, sodass die hydraulische Aufenthaltszeit im Reaktionsbehälter eine untergeordnete Rolle spielt. Viel wichtiger ist in diesem Zusammenhang der Massentransfer von Ozon aus der Gasphase in die flüssige Phase.

In den folgenden Studien ist eine Abnahme der Aufenthaltszeiten von 20 min bei Glaze und Kang (1988) auf 1-5 min bei Hirvonen et al. (1996), Sunder und Hempel (1997) Yasunaga

und Hirotsuji (2008) zu beobachten. Die Abbauleistung blieb dabei immer über 90 %. Das Verhältnis von H_2O_2/O_3 lag bei 0,1-1 g/g, die Ozondosierung bei 1-37 mg/L, abhängig von der PCE-Konzentration im Rohwasser (13,6-21.000 µg/L).

Sowohl Sunder und Hempel (1997), als auch Hirvonen et al. (1996) beobachteten einen stöchiometrischen Anstieg von Chlor beim Abbau von PCE, was auf eine komplette Mineralisierung schließen lässt und darauf, dass wenig / keine Abbauprodukte entstehen.

Der Energieverbrauch, der für den Abbau von PCE um eine Log-Stufe aufgewendet wird (E_{EO}; siehe Kapitel 5.6.4), wurde von Bolton et al. (2001) eingeführt und von Müller et al.(2001) für bereits bestehende Untersuchungen (z.B. Aieta et al., 1988) bestimmt. Für die Entfernung von PCE mit AOP (O_3/H_2O_2) lag er bei allen Untersuchungen in einem Bereich von E_{EO}=0,1-0,13 kWh/m^3*Log-Stufe. Im Vergleich zu AOPs (UV/O_3 bzw. UV/H_2O_2) war er für diese Methode um eine Größenordnung geringer.

Bei dieser Art der Aufbereitung kann durch das aus Ausgasen in einem drucklosen Reaktionsbehälter ein Strippeffekt auftreten (Hirvonen et al., 1996). Werderitsch (1998) misst dem Verlust von PCE durch Strippung eine untergeordnete Rolle zu. Bei einer Konzentration von 10 µg/L PCE im Rohwasser wurden <5 % PCE ausgestrippt, was im Bereich der Messgenauigkeit lag.

Bei den soeben beschriebenen handelt es sich durchwegs um Labor- oder Pilotanlagen bis zu einer Größe von <1 m^3/h. In der Literatur wird nur von wenigen Großversuchen bzw. großtechnischen Umsetzungen dieses Verfahrens berichtet.

Werderitsch (1998) betrieb eine Pilotanlage (36 m^3/h) an drei Standorten mit AOP (O_3/H_2O_2) und Aktivkohleadsorption zur Entfernung von CKW und Pestiziden. An zwei Standorten wurden CKW (Summe CKW 20-35 µg/L) entfernt. Mit einer Ozondosierung von 3 µg/L und einem Verhältnis (H_2O_2/O_3) von 1,33 g/g wurden 65 % der CKW entfernt. An einem weiteren Standort wurde das Verhältnis H_2O_2/O_3 auf 0,4 g/g bei gleich bleibender Ozondosierung erhöht. Die Entfernung von CKW stieg mit dieser Maßnahme auf >90 %.

Von Brandner (2001) und Dürnecker (2001) wurde eine Pilotanlage zur Entfernung von PCE mit AOP (O_3/H_2O_2) in Moosbrunn betrieben. Nach diesen Versuchen wurde von Past (2007) die Inbetriebnahme der Großanlage am selben Standort untersucht und dokumentiert. Die Trinkwasseraufbereitung von Moosbrunn befindet sich südlich von Wien in der Mitterndorfer Senke. Sie wurde neben der ersten und zweiten Wiener Hochquellenwasserleitung als drittes Standbein der Wiener Wasserversorgung errichtet und kommt hauptsächlich dann zum Einsatz, wenn Revisionsarbeiten an den ersten beiden Wasserleitungen durchgeführt werden. Das Trinkwasserwerk wurde für eine Wassermenge von 742 L/s ausgelegt. Neben einer geringen Konzentration an Trichlorethen (TCE=0,36 µg/L) beträgt die Konzentration von PCE im Rohwasser 24 µg/L. Mit einer Ozondosierung von 2,5 mg/L und einem Verhältnis (H_2O_2/O_3) von 0,5 g/g wurde eine Abbauleistung von 80 % erreicht. Die Überwachung der Anlage erfolgt mit einer SAK-Sonde. Nachdem die Anlage in Moosbrunn

im selben Gebiet wie jene liegt, die in dieser Arbeit behandelt wird, wurden die dort gewonnenen Erkenntnisse vielfach als Basis für die Untersuchungen herangezogen.

Pianta et al. (2000) berichten, dass bei Porrentruy (CH) eine AOP (O_3/H_2O_2) Anlage zur Aufbereitung von Karstwasser im Einsatz ist. Die mittlere Konzentration von PCE beiträgt im Rohwasser 18 µg/L mit einem Maximalwert von 80 µg/L, der Durchsatz beträgt 270 m^3/h. Der Oxidationsmitteleinsatz wird nicht beschrieben.

Aufgrund der wetterbedingten Qualitätsschwankungen von Karstwasser, gestaltet sich die Trinkwasseraufbereitung aufwendiger als für Grundwasser. Neben der AOP und einem nachgeschalten Aktivkohlefilter bzw. Desinfektion, wie bei der Grundwasseraufbereitung üblich, kommen in Porrentruy auch eine vorgeschaltete Flockung und Filtration sowie eine nachgeschalter Feinsandfilter, ein LUCA-Filter (Layerd upflow activated carbon), ein GAC-Filter (Granular Activated Carbon) und eine Cl_2-Desinfektion zum Einsatz.

Die Kosten für eine Anlage von 30 m^3/h werden bei Pianta et al. (2000) auf 0,38 €/m^3 und für eine Anlage von 270 m^3/h auf 0,21 €/m^3 geschätzt. Trotz dieses aufwendigen Filtersystems liegen sie um 30-100 % unter den Kosten einer Membrananlage der gleichen Leistungsfähigkeit. Bei Werderitsch (1998) werden die Kosten für eine Anlage (AOP + AK-Filtration) in der Größe von 350 bzw. 860 m^3/h auf 0,05 €/m^3 bzw. 0,11 €/m^3 geschätzt und liegen etwa 30 % unter einer vergleichbaren Aufbereitung mit Aktivkohleadsorption.

4 Ausgangssituation im Untersuchungsgebiet

4.1 Aufbau der Mitterndorfer Senke

Der Inhalt des folgenden Abschnitts beruht im Wesentlichen auf Ausführungen von Berger (1989) und Seidlberger und Tschulik (1992)

Die Mitterndorfer Senke befindet sich südlich von Wien. Ihre Achse erstreckt sich von Neunkirchen im S-W bis Wienerherberg-Schwadorf im N-O. Mit einer Längsausdehnung von etwa 50 km und einer Breite von bis zu 8 km erreicht sie Tiefen von stellenweise bis zu 150 m.

Geologisch gesehen handelt es sich bei der Mitterndorfer Senke um eine zugeschotterte Wanne, die vom Grundwasser in S-N-Richtung durchflossen wird (Abbildung 3).

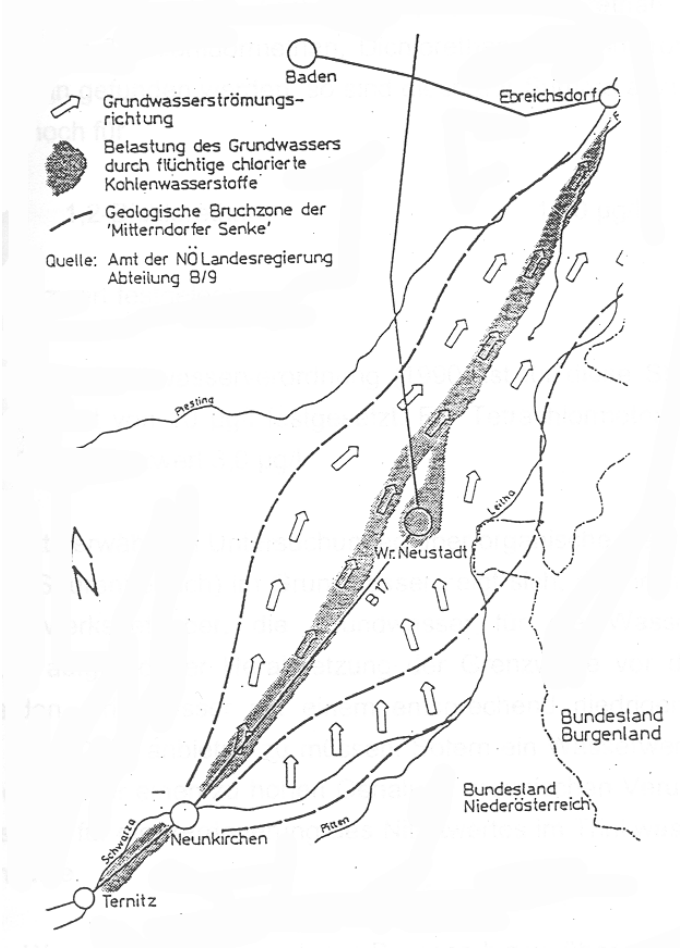


Abbildung 3: Belastung des Grundwassers durch flüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe im Bereich der Mitterndorfer Senke (Pescheck und Herlicska, 1990).

Die Hydrologie betreffend kann die Mitterndorfer Senke in drei grobe Abschnitte gegliedert werden:

(1) Der Bereich zwischen Neunkirchen und Wr. Neustadt übernimmt die Aufgaben der Grundwasserneubildung und –abgaberegulierung. Die Grundwasserneubildung erfolgt hauptsächlich über Versickerung des Schwarza-Pitten-Leitha-Komplexes und über

Grundwasserzuflüsse über den Senkenabbruch in SW-Richtung, aber nur untergeordnet über Niederschläge. Zusätzlich zur hauptspeichernden Rinne existieren in diesem Abschnitt der Mitterndorfer Senke zahlreiche mehr oder weniger unabhängige Speicher und Wannen an der Senkenbasis. Das Sammelvermögen liegt in diesem Abschnitt über dem Erneuerungspotential. Der Grundwasserspiegel liegt demnach weit unter der Geländeoberkante.

(2) Im Abschnitt von Wr. Neustadt bis Ebenfurth/Neurißhof steht die Speicherfunktion im Vordergrund. Der Grundwasserspiegel reicht bereits näher an die Geländeoberfläche heran. Interaktionen zwischen Gewässern und Grundwasser treten allerdings noch nicht auf.

(3) Im nördlichsten Abschnitt zwischen Ebenfurth/Neurißhof und Wienerherberg befindet sich der grundwasserausstoßende Teil der Mitterndorfer Senke. Das Grundwasser reicht hier bis wenige Meter unter die Geländeoberkante heran und tritt teilweise an der Oberfläche aus. In diesem Abschnitt laufen so gut wie keine grundwassererneuernden Vorgänge ab. Er wird fast ausschließlich vom Grundwasserstrom aus SW Richtung gespeist. Grundwassererneuerung aus Niederschlägen und Versickerung spielt quantitativ eine untergeordnete Rolle. Niederschläge sind jedoch in Bezug auf den Schadstofftransport nicht außer Acht zu lassen.

Die in der Mitterndorfer Senke gespeicherte Wassermenge wird auf die Menge von 2.300 Mio. m^3, was etwa dem Volumen des Traunsees entsprich, geschätzt und ist somit ein bedeutender Grundwasserspeicher der Region. Wegen der zahlreichen Einflussgrößen gestaltet sich die Schätzung der Durchflussgeschwindigkeit schwierig. Konservativen Schätzungen zufolge kann sie mit 1-2 km/a angenommen werden.

4.2 CKW-Belastung der Mitterndorfer Senke

Die vier folgenden Absätze lehnen sich an Seidlberger und Tschulik (1992) an.

Bis Anfang der 1980er wurden CKW-haltige Chemikalien großzügig in Industrie, Gewerbe und auch im privaten Bereich verwendet (Kapitel 3.1). Auch in Industriebetrieben, die in der Mitterndorfer Senke angesiedelt waren, wurden CKW eingesetzt. Betroffen waren vor allem die metallverarbeitende Industrie und die Chemieindustrie im Raum Ternitz und Wr. Neustadt, sowie in Putzereien in den Ballungsräumen.

CKW kamen zu dieser Zeit in offenen Systemen zum Einsatz und wurden unsachgemäß gelagert bzw. entsorgt, wodurch es zu einer ausgedehnten Belastung der Umwelt kam. Weitere Kontaminierungsherde waren Deponien, auf denen CKW unzureichend gesichert entsorgt wurden und somit ebenfalls zur Verbreitung von CKW im Grundwasser beitrugen. Als bedeutendste Deponie sei in diesem Zusammenhang die Fischerdeponie genannt.

Nach einem tödlichen Arbeitsunfall 1981 auf dem Werksgelände der JLC-Chemie (heute: Brenntag) in Wr. Neustadt geriet die CKW-Problematik ins öffentliche Blickfeld. Durch umfassende Sanierungsmaßnahmen (Abtragen der Deponien, Errichtung von

Sperrbrunnen), sowohl in den Industriebetrieben als auch auf den Deponien, wurden die „Hotspots“ (Ternitz, Wr. Neustadt, Fischer Deponie) entschärft, von denen die Kontamination des Grundwassers hauptsächlich ausging. Für Putzereien wurde ein Recycling-System für CKW-haltige Abwässer eingeführt. Ein flächendeckendes Messnetz zur Überwachung der CKW-Belastung im Grundwasser wurde für den Raum Mitterndorfer Senke etabliert.

Zu diesem Zeitpunkt waren allerdings bereits große Mengen an CKW vom Grundwasserstrom ausgeschwemmt worden, die sich nun in Form einer Fahne mit dem Grundwasserstrom von SW nach NO bewegen. Aufgrund der Stoffeigenschaften dieser Substanzen (biologisch schwer abbaubar, schlecht wasserlöslich, gut adsorbierbar; Kapitel 3.1.4) ist mit einer lang anhaltenden Belastung des Grundwassers zu rechnen.

Nach Beginn der CKW-Überwachung Anfang der 1980er Jahre wurde das Messnetz Anfang der 1990er Jahre weiter verfeinert, sodass derzeit ca. 90 Messstellen existieren, die über die gesamte Mitterndorfer Senke verteilt sind. Aus Daten des Umweltbundesamts, der Landesregierung Niederösterreich, der Gemeinde Bad Fischau-Brunn und einzelner Trinkwasserwerke wurde der Mittelwert der PCE-Konzentrationen über einen Zeitraum von vier Jahren(2005-2008) berechnet und in Abbildung 4 dargestellt. PCE ist die einzige Substanz im Untersuchungsgebiet, für die der Parameterwert (10 µg/L) nicht eingehalten wird.

Mit einer unterbrochenen Linie wurden die Abbruchkanten der Mitterndorfer Senke gekennzeichnet. Blaue Messpunkte bezeichnen eine mittlere PCE-Konzentration von < 1 µg/L und zeigen somit die Nullstellen im Gebiet an. Rot bedeutet, dass die PCE-Konzentrationen steigen bzw. gestiegen sind. Grün bedeutet, dass die Konzentrationen sinken. Sind Punkte mit Grün und Rot markiert bedeutet das, dass die maximale PCE-Konzentration überschritten ist, und die Konzentration bereits sinkt. In orangen Messpunkte beträgt die PCE-Konzentration > 5 µg/L. Der Grenzwert von 10 µg/L wird bei einigen Messstellen eingehalten, der Zielwert von 5 µg/L (Kapitel 6.1.1.1) allerdings nicht.

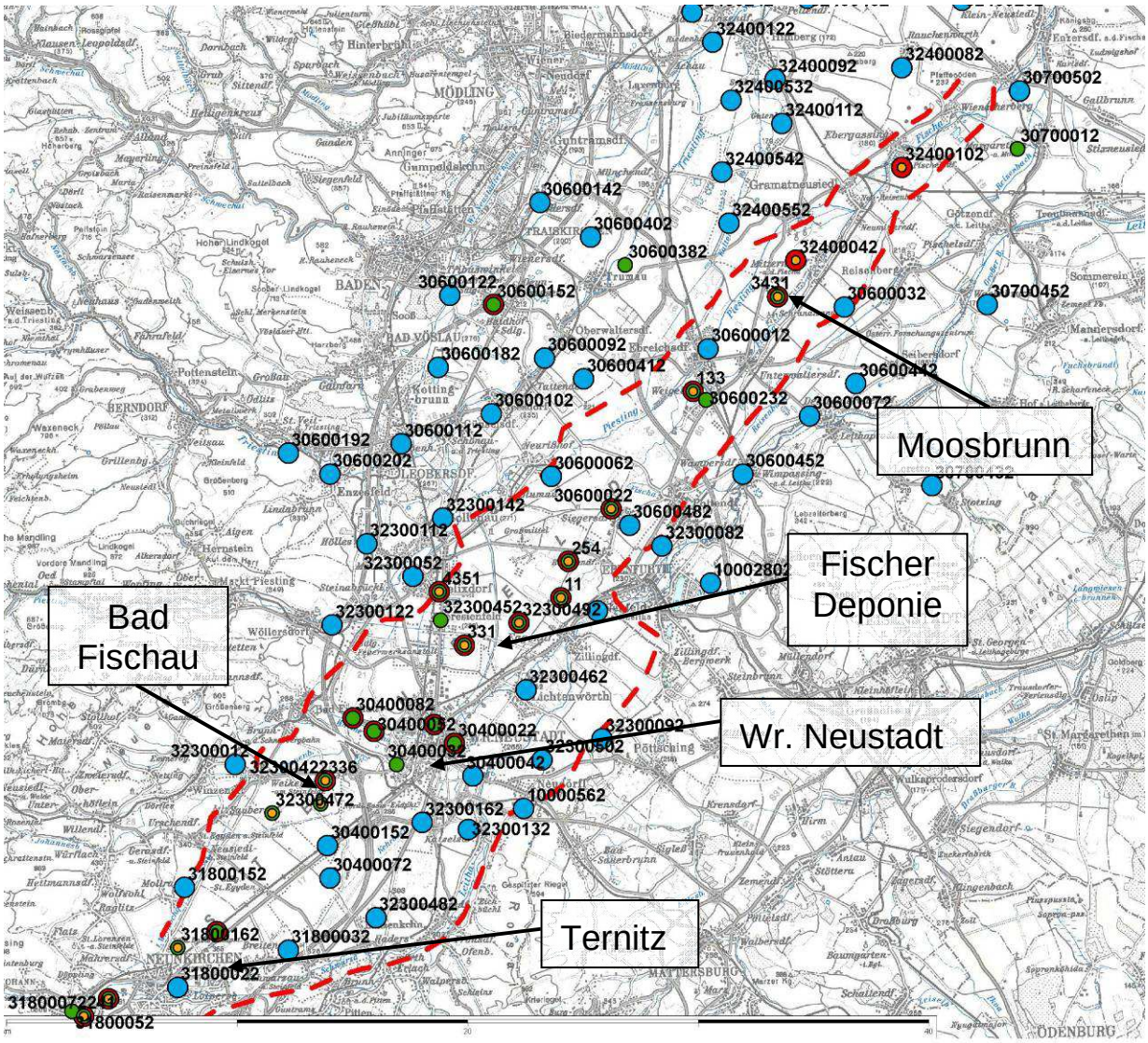


Abbildung 4: Mittelwerte (2005-2008) Tetrachlorethen in der Mitterndorfer Senke. Blau=Nullstellen (Mittelwert <1 µg/L), Rot= Konzentration steigend; Grün= Konzentration fallend; Orange= Mittelwert der Konzentrationen seit 2005 >5 µg/L; rote unterbrochene Linie=Umrandung der Mitterndorfer Senke.

Mit demselben Datensatz, der für Abbildung 4 herangezogen wurde, wurde Abbildung 5 erstellt. Hier werden die Jahresmittelwerte der PCE-Konzentrationen jener Messstellen dargestellt, in denen der Gesamtmittelwert der Jahre 1980-2008 > 5 µg/L betrug (Ausnahme: Messstelle 30700012 MW=2,99 µg/L). Sie befanden sich im Hauptstrom (mittig) in der Mitterndorfer Senke. Umrandet sind die Gebiete dargestellt, wo die bedeutendsten Kontaminationen auftraten: Ternitz (rote, unterbrochene Linie), Bad Fischau (rote Linie), Fischer Deponie (orange punktierte Linie) und Moosbrunn (gelb punktierte Linie). Der Maximalwert von 4350 µg/L in der Messstelle 31800072 (Ternitz) im Jahr 1982 wurde aus graphischen Gründen mit 1000 µg/L dargestellt. Die Nummerierung der Messstellen entspricht jener in Abbildung 4.

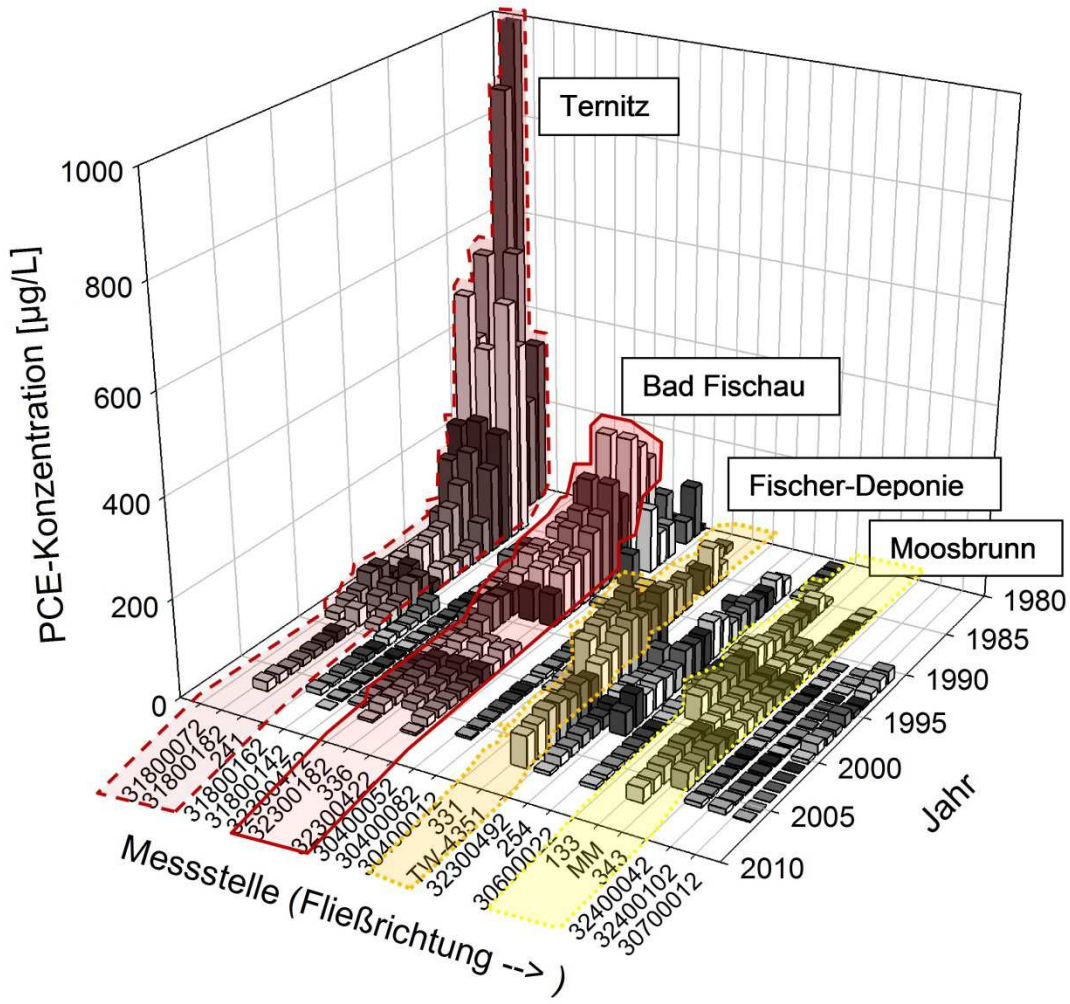


Abbildung 5: Entwicklung der PCE-Konzentration in den Jahren 1980-2008 in ausgewählten Messstellen der Mitterndorfer Senke. Rote unterbrochen Linie: Messstellen um Ternitz; rote Linie: Messstellen um Bad-Fischau; orange punktierte Linie: Messstellen um die Fischer-Deponie; gelb punktierte Line: Messstellen im Gebiet Moosbrunn.

In allen Gebieten ist ein Sinken der PCE-Konzentrationen nach einem Spitzenwert erkennbar. Eine Ausnahme dabei bildet das Gebiet um Moosbrunn, wo die Konzentrationen immer noch im Steigen begriffen sind. Hier befindet sich die Trinkwasseraufbereitungsanlage der MA 31, die von Brandner (2001), Dürnecker (2001) und Past (2007) untersucht wurde, deren Ergebnisse die Basis für die vorliegenden Untersuchungen bilden.

In Abbildung 5 ist eine tendenzielle Verlagerung der PCE-Spitzen mit der Zeit und in Fließrichtung zu erkennen. Es ist allerdings nicht eindeutig erkennbar, ob es sich um die Verlagerung einer einzigen Spitze handelt, oder um einzelne Kontaminationsherde, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten auftreten. Eine Überlagerung beider Phänomene („durchziehende Welle“ und „zusätzliche Kontaminationsherde“) ist wahrscheinlich.

Im Jahr 2008 wurden der Zielwert von 5 µg/L (Kapitel 6.1.1.1) in den dargestellten Messstellen nur in einem Punkt (31800142) unterschritten.

4.3 CKW-Belastung im Untersuchungsgebiet

Die Untersuchungen wurden im südwestlichen Teil der Mitterndorfer Senke in der Gemeinde Bad Fischau-Brunn (in Folge: Gemeinde) durchgeführt. In den folgenden Kapiteln wird die Situation der Trinkwasserversorgung dieser Gemeinde allgemein dargestellt (Kapitel 4.3.1) und die Rohwassersituation des Brunnens, an dem die Untersuchungen durchgeführt wurden (Kapitel 4.3.2). Weiters wird in Kapitel 4.3.3 erklärt, warum keine Untersuchungen in Hinblick auf Verkeimung durchgeführt wurden.

4.3.1 Trinkwasserversorgung Bad Fischau-Brunn

Die Gemeinde Bad Fischau-Brunn (in Folge: Gemeinde) hat etwa 3.500 Einwohner mit Hauptwohnsitz und ca. 700 Einwohner mit Zweitwohnsitz. In den nächsten 5-7 Jahren wird mit einem Bevölkerungszuwachs von 8-10 % gerechnet.

Der Wasserverbrauch beträgt ca. 350.000 m^3/a (durchschnittlich 40 m^3/h) mit Spitzen bis zu 2.000 m^3/d (ca. 80 m^3/h).

Derzeit wird der Wasserbedarf über drei Quellen gedeckt, die allerdings nur eingeschränkt genutzt werden können:

(1) **Thermalquelle (Bad)**. Bei dieser Quelle handelt es sich um eine offene Quelle mit einer Temperatur von ca. 19℃. Aus diesem Grund bes teht ein erhöhtes Risiko einer Verkeimung. Bei Nutzung dieser Quelle ist eine höhere Desinfektionsmitteldosierung nötig. Die maximale Fördermenge beträgt 54 m^3/h (15 L/s).

(2) **Brunnen Trift.** Diese Quelle wird aufgrund der hohen Nitratbelastung (NO_3) von ca.50 mg/L mit anderen Quellen, die eine geringere Nitratkonzentration aufweisen, gemischt. Aus diesem Grund wird sie nur gedrosselt mit max. 36 m^3/h (10 L/s) genutzt.

(3) **Wiener Wasser (MA 31).** Die Gemeinde ist an die Wiener Wasserleitung angeschlossen und kann bei Bedarf auf dieses Quelle zurückgreifen. In der Vergangenheit kam es hier teilweise vor der Desinfektion zu erhöhten Keimzahlen. Dadurch war eine höhere Desinfektionsmitteldosierung nötig.

Alle Quellen gelangen bevor sie ins Trinkwassernetz gelangen in den Hochbehälter, wo eine Desinfektion mit Chlordioxyd durchgeführt wird.

In Zukunft soll die Hauptversorgung der Gemeinde über den Brunnen Föhrenwald stattfinden. Diese Quelle könnte mit einer Fördermenge von max. 70 m^3/h (ca. 20 L/s) die gesamte Trinkwasserversorgung der Gemeinde abdecken. Aufgrund der PCE-Belastung ist dieser Brunnen seit 1982 nicht mehr in Betrieb. Eine Nutzung ist nur nach einer Aufbereitung möglich.

Die Quelle Föhrenwald lieferte das Rohwasser für die Untersuchungsanlage. Nach Inbetriebnahme sollen die drei oben genannten Quellen nur mehr im Fall erhöhten

Wasserbedarfs genutzt werden. Vor Einspeisung ins Trinkwassernetz wird auch diese Quelle über den Hochbehälter geführt und dort desinfiziert.

4.3.2 Rohwassersituation

Das Rohwasser für die Untersuchungen wurde dem Brunnen Föhrenwald (andere Bezeichnung: Weikersdorf), der ca. 2 km von der Aufbereitungsanlage entfernt liegt, entnommen.

Kurz nach Inbetriebnahme des Brunnens im Jahr 1980 wurde eine Belastung des Rohwassers mit PCE festgestellt. Der Brunnen wurde daraufhin stillgelegt. In Abbildung 6 sind die Werte von drei Messstellen (323000182, 323000422 und 336 vgl. Abbildung 4) dargestellt, die in unmittelbarer Nähe des Untersuchungsgebiets liegen. Die PCE-Konzentration wurde in logarithmischem Maßstab dargestellt.

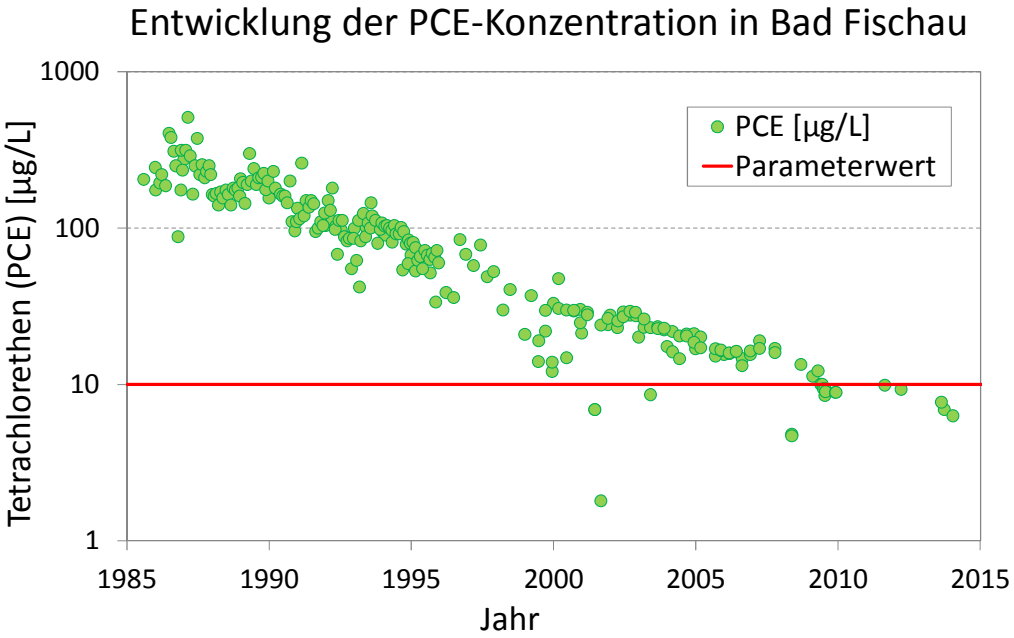


Abbildung 6: Entwicklung der PCE-Konzentration in den Messstellen um Bad Fischau (323000182, 323000422 und 336 vgl. Abbildung 4); rote Linie: Parameterwert.

Seit Beginn der Messungen im Jahr 1985 sinkt die PCE-Konzentration tendenziell. Während der Untersuchungen schwankte sie um den Parameterwert von 10 µg/L und lag zwischen 8,5-12,2 µg/L. Aufgrund der Konzentrationsschwankungen kann kein genauer Zeitpunkt angegeben werden, zu dem die PCE-Konzentration unter dem Parameterwert liegen wird. Diese Problematik wird in Kapitel 6.1.1.1 behandelt.

Im Vorfeld zu den Untersuchungen wurde eine Trinkwasservollanalyse vom Institut für Lebensmitteluntersuchung Wien (AGES) und eine Pestizidanalyse von der staatlich akkreditierten Prüf- und Überwachungsstelle BIU TEC (1160 Wien) durchgeführt. Die Analysen ergaben, dass das Rohwasser mit Ausnahme der PCE-Konzentration der Österreichischen Trinkwasserverordnung (BGBL, 2001) entspricht. Die Protokolle der Analysen befindet sich in Anhang 9.1 und 9.2.

4.3.3 Desinfektion

Durch die erweiterte Oxidation werden schwer abbaubare organische Verbindungen biologisch verfügbar gemacht. (Hoigné und Bader, 1976). Daraus ergibt sich ein Wiederverkeimungspotential. Dieses Potential wird aufgrund des geringen TOC-Gehalts (<2 mg/L) als gering eingeschätzt.

Ziel der Anlage war die Entfernung bzw. Reduktion der PCE-Konzentration und nicht die Desinfektion des Trinkwassers. Eine Untersuchung des Wiederverkeimunspotentials wurde daher auch nicht durchgeführt.

Eine Desinfektion des Trinkwassers wird in Form einer Sicherheitschlorung mit Chlordioxyd im Hochbehälter durchgeführt. Sollte es im Zuge der Aufbereitung mit AOP zur Bildung von abbaubaren organischen Verbindungen (potentielle Verkeimung) kommen, wird die Keimfreiheit auch weiterhin durch die Chlorung im Hochbehälter sichergestellt, die der Aufbereitungsanlage nachgeschaltet ist.

5 Material und Methoden

In den folgenden Kapiteln (Kapitel 5.1 ff.) werden der technische Aufbau, die Funktion und die Kapazität der Versuchsanlage beschrieben. In Kapitel 5.2 werden die Sonden vorgestellt, die zur Überwachung der Anlage getestet wurden. Nachdem der Reaktionsmechanismus für die PCE-Entfernung bereits in Kapitel 3.4 beschrieben wurde, konzentriert sich Kapitel 5.3 darauf, wie die optimale Oxidationsmitteldosierung gefunden wurde.

Das Konzept für die Automatisierung der Anlagenüberwachung wird in Kapitel 5.4 vorgestellt. Darin wird erläutert, nach welchen Kriterien Überwachungsparameter und –sonde ausgewählt wurden und wie die Anlagensteuerung funktioniert. Die chemische Analytik wird in Kapitel 5.5 und die Grundlagen zur Ermittlung von Kosten und Energieverbrauch in Kapitel 5.6 beschrieben.

5.1 Aufbau der Versuchsanlage

Die AOP-Aufbereitungsanlage, in Folge mit „Anlage“ bezeichnet, wurde als Versuchsanlage mit einer Kapazität von 30-70 m^3/h konzipiert und von der Gesellschaft für Gas und Wärmetechnik (GWT GesmbH) errichtet.

Die Anlage kann den gesamten Trinkwasserbedarf der Gemeinde Bad Fischau-Brunn decken. Nach Ende der Versuche kann die Anlage (nach geringen Umbauarbeiten) an das örtliche Trinkwassernetz angeschlossen werden.

Der Versuchsbetrieb lieferte Daten über Betrieb und Kosten einer kleinen, für den Dauerbetrieb geeigneten Anlage. Abbildung 7 zeigt eine Außenansicht, Abbildung 8, die Innenansicht der Anlage. Ein Plan der Innenansicht befindet sich in Anhang 9.4.

Abbildung 7: Außenansicht von Versuchs- und Pumpencontainer

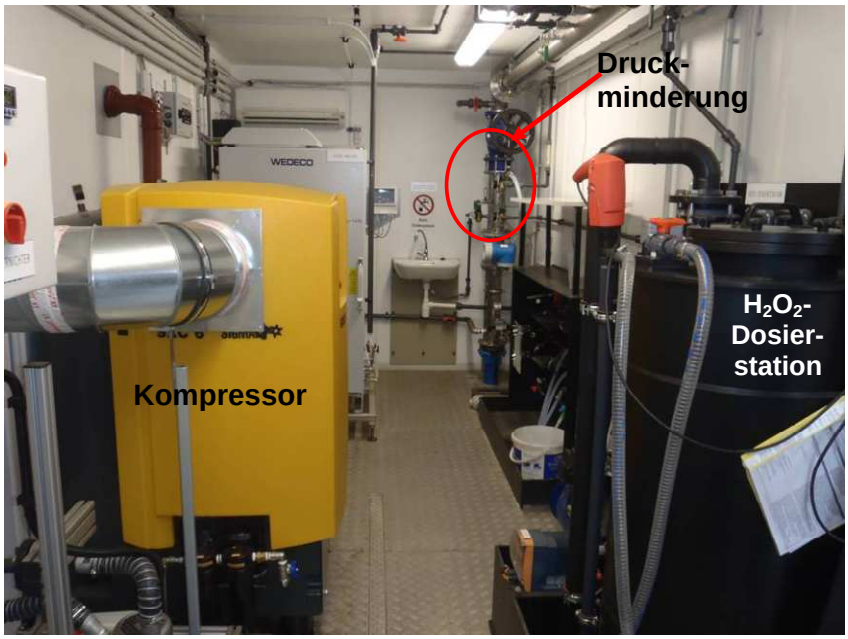


Abbildung 8 Innenansicht des Anlagencontainers mit Kompressor und H_2O_2-Dosierstation im Vordergrund.

In Kapitel 5.1.1 wird ein allgemeiner Überblick über die Anlage und die Fließwege von Wasser, Ozon und H_2O_2 gegeben. Eine detaillierte Beschreibung den Anlagenkomponenten befindet sich in Kapitel 5.1.2. Das Rohrleitungs- und Instrumentenschema (R&I-Schema) befindet sich in Anhang 9.5.

5.1.1 Überblick über die Anlage

Die Anlage ist baulich in folgende Teile gegliedert, die in Abbildung 9 schematisch dargestellt werden:

- ⇨ **Anlagen-Container** (Standard-Container, Länge: 20‘): enthält alle maschinellen Einrichtungen wie Sauerstoff- und Ozongenerator, Restozonvernichter, Anlagensteuerung, Messstation mit Sonden, etc. (Abbildung 7 und Abbildung 8)
- ⇨ **Pumpen-Container** (Standard-Container, Länge: 10‘): enthält die Pumpen zur Dotierung des Hochbehälters.
- ⇨ **Büro-Container** (Standard-Container, Länge: 10‘): Unterbringung Büro und Lager
- ⇨ **Reaktions- und der Vorlagebehälter**: befinden sich unmittelbar neben dem Anlagencontainer (Abbildung 24).

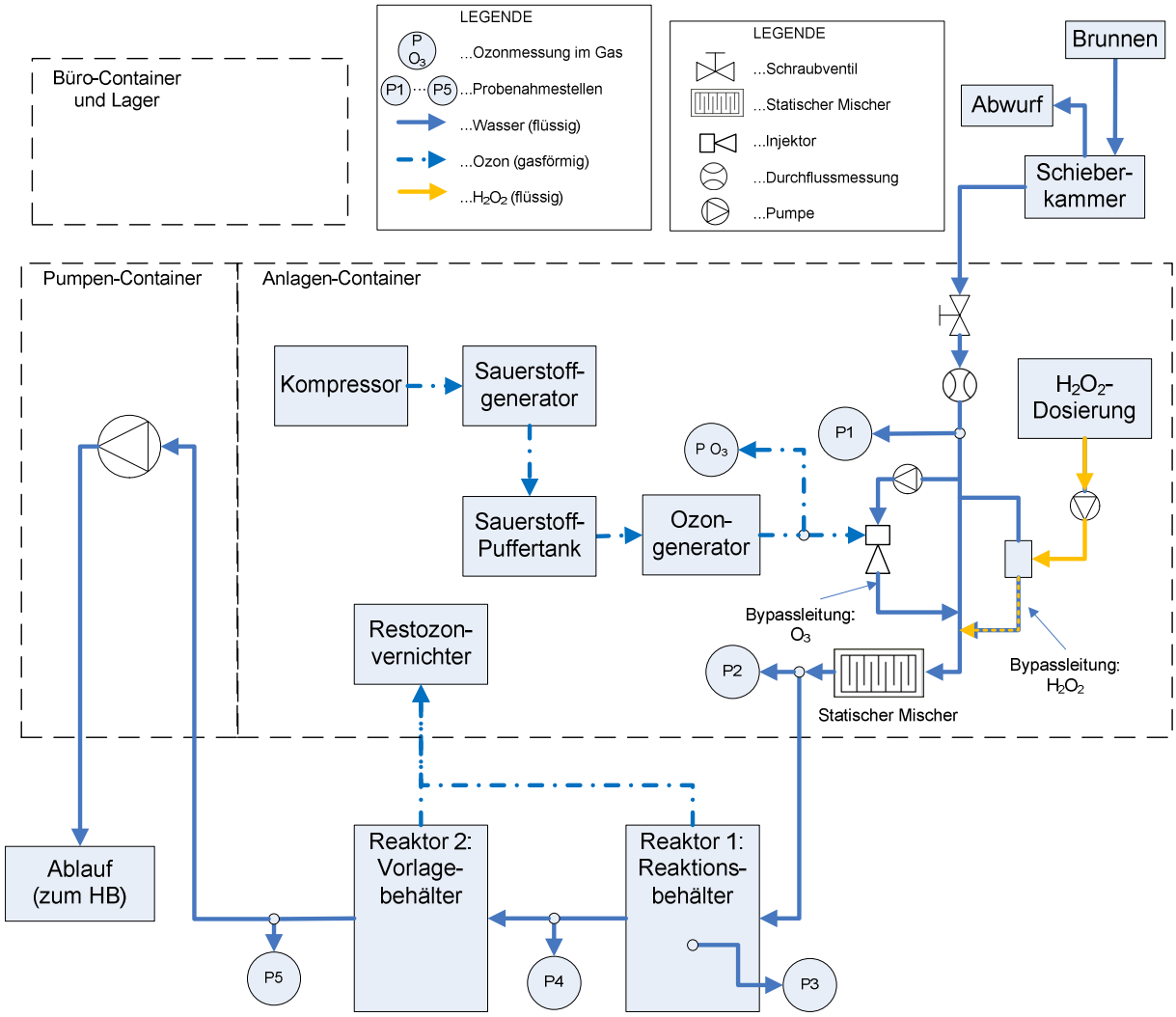


Abbildung 9: Gliederung der Anlage und Fießschema für Wasser, Ozon und H_2O_2. HB= Hochbehälter.

5.1.1.1 Fließweg Wasser

Rohwasser wird über zwei Pumpen in die Anlage gefördert. Sie haben jeweils eine Kapazität von 70 m^3/h und werden im 2-Wochen-Takt im Wechsel betrieben. Während der Untersuchungen kam es zeitweise zu Störungen der Pumpen, wodurch der maximale Durchfluss zwischen 66-70 m^3/h lag. Wenn von maximalem Durchfluss in dieser Arbeit die Rede ist, dann ist immer der zu diesem Zeitpunkt mögliche maximale Durchfluss gemeint. Der Fließweg des Wassers durch die Anlage wurde in Abbildung 9 mit einer durchgehenden blauen Linie dargestellt.

Über eine Druckleitung (∅ 250 mm) wird das Rohwasser zunächst in eine Schieberkammer gepumpt. Von dort kann es entweder in den Anlagen-Container zur Aufbereitung geleitet oder in den Vorfluter (Frauenbach) verworfen werden. Direkt nach der Einleitung in die Anlage wird der Durchfluss gemessen (Abbildung 10) und kann mittels Schieber reguliert werden (Abbildung 11).

Im weiteren Verlauf der Hauptleitung zweigen je eine Bypassleitung für die Ozon- und H_2O_2-Dosierung sowie für die Kühlung des Ozongenerators ab. Jede dieser Leitungen verfügt über ein Druckminderungsventil.

Abbildung 10: Durchflussmesser im Zulauf der Anlage

Abbildung 11: Hauptleitung mit Schieber, Druckminderung und Bypassleitungen für Kühlung, Ozon- und H_2O_2-Einmischung

Nach Rückführung der drei Bypassströme in die Hauptleitung (Abbildung 12), erfolgt die Einmischung von Ozon und H_2O_2 durch den statischen Mischer (Abbildung 13).

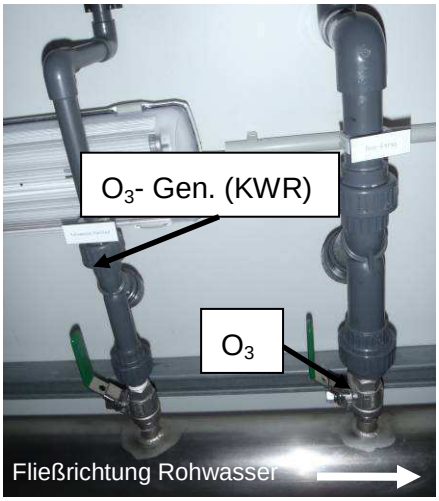


Abbildung 12: Einspeisung von Kühlwasserrücklauf (O_3-Gen. KWR) und O_3 in die Hauptleitung

Abbildung 13: Statischer Mischer und Einspeisung von H_2O_2 in die Hauptleitung

Danach gelangt das Wasser in den Reaktions- und anschließend in den Vorlagebehälter (Abbildung 24). Der Vorlagebehälter dient als Speicher zur Vorlage für den Hochbehälter. Während der Versuche wurde das aufbereitete Wasser aus dem Vorlagebehälter in den Vorfluter (Frauenbach) verworfen. Technisch ist die Anlage für eine Einspeisung ins Trinkwassernetz ausgerüstet.

5.1.1.2 Fließweg: Ozon

Der Fließweg von gasförmigen Komponenten wurde in Abbildung 9 mit einer strich-punktierten blauen Linie dargestellt.

Für die Ozonproduktion wird Sauerstoff benötigt, der vor Ort aus Luft erzeugt wird. Luft wird dafür zunächst im Kompressor (Abbildung 14) gereinigt und komprimiert. Aus der nunmehr staubfreien, komprimierten Luft wird mit einer PSA-Anlage (PSA = Pressure Swing Adsorption) (Abbildung 15) Sauerstoff gewonnen, der in einem Puffertank (Abbildung 16) zwischengespeichert wird. Von dort wird der Sauerstoff vom Ozongenerator (Abbildung 17) für die Ozonproduktion entnommen. Die Ozonkonzentration im Gas wird kontinuierliche durch ein Spektrometer überwacht (Kapitel 5.1.2.3).

Abbildung 14: Kompressor für O_2-Erzeugung

Abbildung 15: Sauerstoffgenerator: PSA-Anlage

Abbildung 16: Sauerstoff-Pufferspeicher

Abbildung 17: Ozongenerator

Das Ozon-Luft-Gemisch wird mit einem Vakuuminjektor (Abbildung 18) in eine von der Hauptleitung kommende Bypassleitung injiziert. Im statischen Mischer erfolgt die Einmischung in den Hauptstrom. Danach gelangt das Gemisch in den Reaktionsbehälter.

Nicht verbrauchtes Ozon gast im Reaktions- und Vorlagebehälter aus, wird dort abgesaugt und im Restozonvernichter (Abbildung 19) zu Sauerstoff zerlegt.

Abbildung 18: Ozoneinspeisung in Bypassleitung, Pumpe und Injektor.

Abbildung 19: Restozonvernichter

5.1.1.3 Fließweg: Wasserstoffperoxid

Der Fließweg von H_2O_2 wurde in Abbildung 9 mit einer durchgehenden orangen Linie dargestellt.

H_2O_2 wird in 30 L-Gebinden mit einer Konzentration von 30 % angeliefert und manuell mittels Fasspumpe in den dafür vorgesehenen Tank (Abbildung 22) gepumpt. Eine Hubkolbenpumpe dosiert die erforderliche Menge in die H_2O_2-Bypassleitung (Abbildung 11), die nach der Ozondosierung vor dem statischen Mischer in die Hauptleitung einmündet (Abbildung 13). Die Mischung der Reaktionspartner erfolgt im statischen Mischer.

5.1.2 Detailbeschreibung der Anlage

Die folgenden Kapitel enthalten die Spezifikationen der wichtigsten technischen Einrichtungen der Anlage.

5.1.2.1 Sauerstofferzeugung

Der für die Ozonproduktion benötigte Sauerstoff (O_2) wird mit einem PSA-Sauerstoffgenerator Typ: „Gazcon O2“ mit einem Luftvolumenstrom (LVS) von maximal 2,3 Nm^3/h erzeugt (Abbildung 15). Das Prinzip einer PSA-Anlage beruht darauf, dass O_2 aus der Luft gefiltert wird. Dadurch wird der Sauerstoffgehalt in der Luft auf von ca. 21 % 93 % erhöht. Gleichzeitig wird die Luft getrocknet, um die Funktion des Ozongenerators nicht zu beeinträchtigen.

Der erzeugte Sauerstoff wird vor der Abgabe an den Ozongenerator in einem Puffertank (Abbildung 16) gespeichert. Stickstoff und andere aus der Luft gefilterte Gase werden direkt aus dem Container geleitet, um deren Anreicherung im Container zu vermeiden.

Die Druckluft, die für die Sauerstofferzeugung benötigt wird, wird von einem Kompressor (Typ: „Kaeser, SXC 6“, Abbildung 14) erzeugt.

5.1.2.2 Ozonproduktion und LVS

Für die Ozonproduktion wurde ein Ozongenerator (Typ „Effizon GSO 40-06“, Wedeco) installiert (Abbildung 17), der Ozon nach dem Prinzip der stillen elektrischen Entladung erzeugt. Der Ozongenerator hat einen Leistungsbereich von 330-2000 W. Er kann einen maximalen Luftvolumenstrom (LVS) von 3,5 Nm^3/h aufnehmen. Der LVS [Nm^3/h] ist jene Gasmenge, die dem Ozongenerator vom Sauerstoffgenerator zur Verfügung gestellt wird. Der Ozongenerator wird mit Rohwasser gekühlt (350 L/h), das mittels Bypassleitung aus der Hauptleitung entnommen wird. (Abbildung 11).

Die Ozonproduktion hängt hauptsächlich vom LVS [Nm^3/h], vom Sauerstoffgehalt des Zugases und von der Leistung des Ozongenerators [W] ab. Laut Herstellerangaben können bei einer Generatorleistung zwischen 10 % (330 W) und 100 % (2000 W) und einem LVS=1 Nm^3/h 22-130 g O_3/h produziert werden (Abbildung 20). Die Ozonproduktion für einen LVS=2 Nm^3/h beträgt 30-200 g O_3/h.

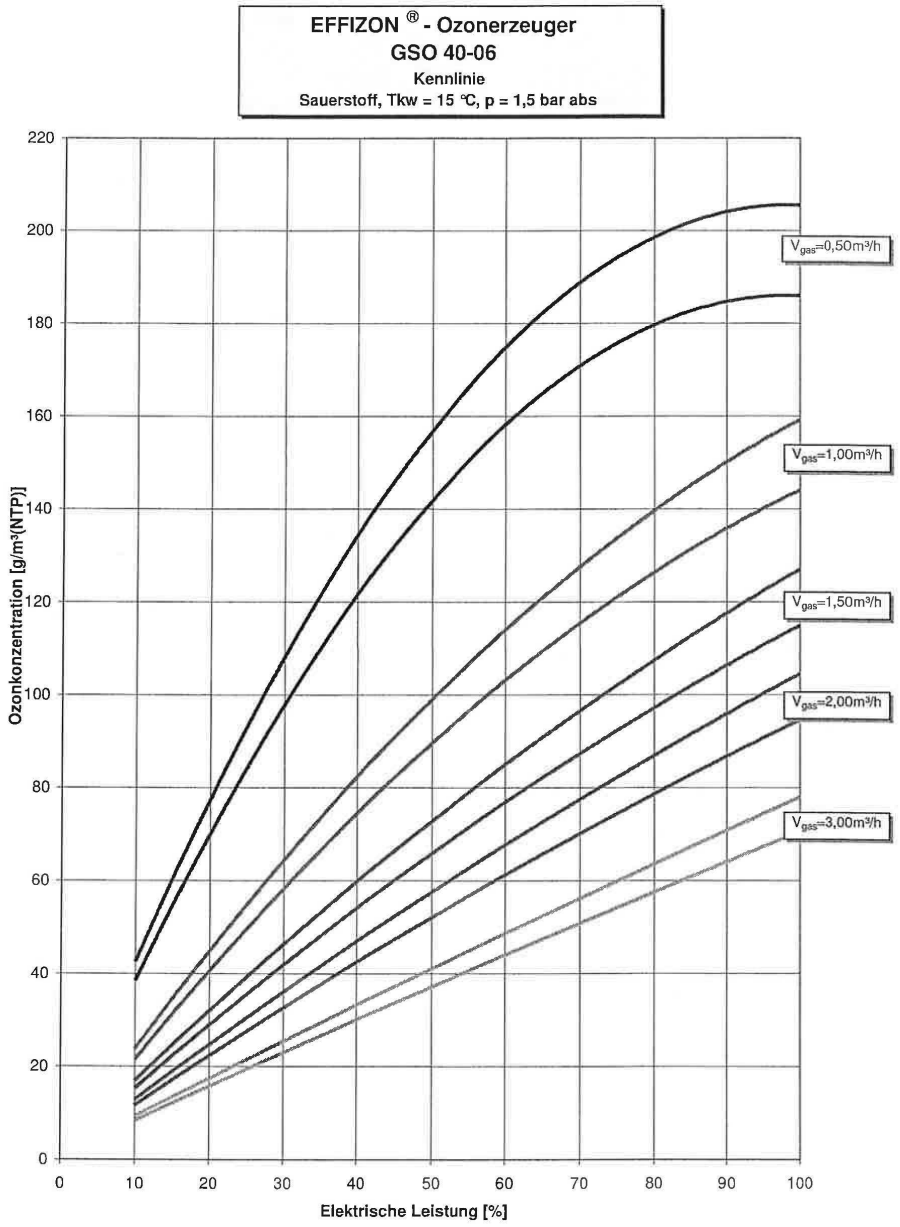


Abbildung 20: Kennlinie laut Herstellerangaben für den Ozongenerator GSO 40-06 unter Verwendung von Reinsauerstoff als Zugas. (Quelle: Wedeco, 2007)

Die Ozonkonzentration im Gas [g/Nm^3] ist bei konstanter Leistung des Ozongenerators umso höher, umso geringer der LVS ist. Zur Berechnung der Ozonfracht [g/h] wurde näherungsweise angenommen, dass LVS=1 m^3/h = 1 Nm^3/h entspricht.

Als Folgerung dieser Zusammenhänge kann die gleiche Ozonmenge [g/h] bei unterschiedlichen Kombinationen aus LVS und Leistung des Ozongenerators erzeugt werden.

In den Kapiteln 6.1.1.3 und 6.3.2 wird beschrieben, welche Auswirkungen eine Variation des LVS - bei gleichbleibender Ozonproduktion – auf die Betriebsführung und auf den Energieverbrauch hat.

5.1.2.3 BMT-Sonde: O_3-Messung im Gas

Die Ozonkonzentration im Gas wurde mit einem Spektrometer der Firma BMT, Typ: „964: Ozone Analyser“ überwacht (Abbildung 21). Die Messung erfolgte bei einer Wellenlänge von 254 nm (SAK 254). Die Umrechnung des SAK 254 auf Ozonkonzentration [g/Nm^3] erfolgte automatisch und unter Berücksichtigung von Luftdruck und Temperatur.

Die Messwerte wurden während der Untersuchungen lokal von einem PC aufgenommen und gespeichert. Seit Ende der Versuche übernimmt die zentrale Steuerung diese Funktion.

Abbildung 21: BMT-Sonde: Messung der Ozonkonzentration im Gas

5.1.2.4 Wasserstoffperoxid - Dosierstation

Wasserstoffperoxid (H_2O_2) wird aus einem Vorlagebehälter von einer Hubkolbenpumpe mit selbstentlüftendem Dosierkopf (ProMinent, Magnetdosierpumpe Typ „gamma/L 1000“) in eine Bypassleitung dosiert. Die Förderleistung der Pumpe beträgt 0,02-0,8 L/h. Die Dosierung wird von einem Durchflussmesser (Typ: Liqui-Flow®, Bronkhorst High-Tech B.V.) überprüft, der mit der zentralen Steuerung verknüpft ist.

Der H_2O_2-Durchfluss kann über ein Standrohr überprüft werden. Dieses besteht aus einem durchsichtiges PVC-Rohr (∅= 5 mm), das mit dem H_2O_2-Tank korrespondiert (Abbildung 22). Standrohr und Tank sind durch ein Ventil getrennt. Wird das Ventil abgesperrt, wird ausschließlich H_2O_2 aus dem Standrohr dosiert. Über die Wasserspiegeldifferenz im Standrohr und die daraus abgeleiteten Volumina, kann die Dosiermenge ermittelt werden.

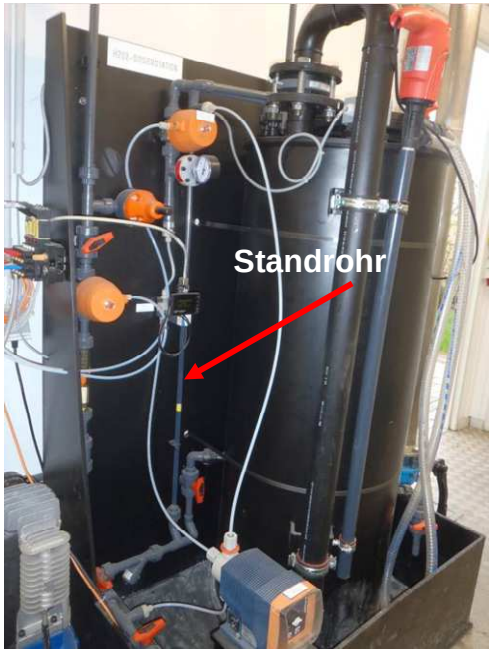


Abbildung 22: H_2O_2-Dosierstation mit Standrohr zur Überprüfung des Durchflusses.

Das Füllniveau im H_2O_2-Behälter ist mit der zentralen Steuerung verbunden. Sinkt es unter einen kritischen Wert von 2,1 L, erfolgt automatische eine Aufforderung zur Befüllung. Der kritische Wert entspricht jener Menge, die bei Standardeinstellungen für einen Tag benötigt wird. Die Befüllung des Behälters erfolgt manuell mit einer Fasspumpe.

Die Konzentration der eingesetzten H_2O_2-Lösung betrug 30 % und wurde während der Untersuchungen mittels Titration überprüft, um einen unvorhersehbaren Zerfall aufgrund von Hitze oder Verunreinigung auszuschließen.

5.1.2.5 Statischer Mischer

Der statische Mischer (Firma Sulzer, Typ „SMV“) hat die Aufgabe Ozon und Wasserstoffperoxid in die Hauptleitung einzumischen (Abbildung 13). Er hat eine Kapazität von 25 L/s Wasserdurchsatz, 3,4 Nm^3/h Gasdurchsatz und einen Durchmesser von 100 mm.

Abbildung 23: Innenansicht eines statischen Mischers Typ SMV (Quelle: Sulzer Chemtech AG (2004))

5.1.2.6 Reaktionsbehälter und Vorlagebehälter

Im Reaktionsbehälter findet die Reaktion zwischen Oxidationsmitteln (Ozon, H_2O_2) und Wasserinhaltsstoffen (z.B. PCE) statt. Der Vorlagebehälter dient als Speicher zur Vorlage für das Trinkwassernetz. Beide Behälter haben zusätzlich die Funktion, dass Restozon aus dem Wasser ausgasen kann.

Reaktionsbehälter und Vorlagebehälter sind als betonierte Rundbehälter (∅=2,5 m, H=4,5 m) ausgeführt. Dabei wurden je zwei Fertigteilschachtringe (Fa. Tiba) aus Dichtbeton (C30/37 XC 3 XA 2) zusammengefügt. Die Betondeckung der Bewährung beträgt > 2,5 cm. Fugen (Sikadur 31 DW), Schubsicherungen (Edelstahlplatten 1.4571), Verrohrung (Edelstahl 1.4571) und Einstiegsdeckel (Edelstahl 1.4571) wurden ozonbeständig ausgeführt. Ein Plan der Behälter befindet sich in Anhang 9.6.

Die durchflossenen Volumen von Reaktionsbehälter und Vorlagebehälter betragen 16,9 m^3 bzw. 15,5 m^3. Beide Behälter werden in Freispiegelabfluss von unten nach oben durchströmt. Zwischen den Behältern befindet sich ein Technikschacht, der über eine Leiter erreichbar ist. Die gesamte Konstruktion ist etwa 1 m unter Gelände Oberkante (GOK) eingesenkt und zur besseren Isolierung kegelförmig eingeschüttet (Abbildung 24).

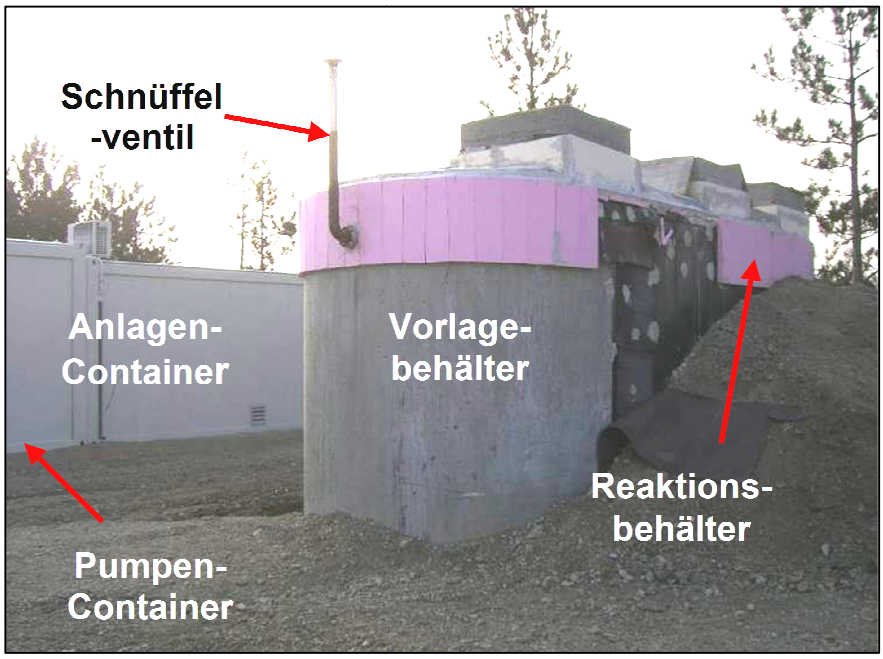


Abbildung 24: Reaktions- und Vorlagebehälter vor der Einschüttung; im Hintergrund: Anlagen- und Pumpen-Container.

Die Behälter sind durch eine Leitung über den Luftraum miteinander verbunden. Im Vorlagebehälter ist ein Schnüffelventil mit Rückschlagklappe eingebaut. Durch dieses Ventil kann nur Luft von außen in die Behälter eindringen, aber nicht umgekehrt, sodass kein Ozon in die Umwelt gelangen kann. Ozon, das in den Behältern ausgast, wird abgesaugt und über den Restozonvernichter geleitet.

5.1.2.7 Restozonvernichter (ROV)

Im Restozonvernichter (Katalytischer Restozonvernichter, Baureihe COD, Fa. Wedeco; Abbildung 19) wird nicht verbrauchtes Ozon, das aus Reaktions- und Vorlagebehälter abgesaugt wurde, in Sauerstoff zerlegt. Um Kondenswasser zu vermeiden, wird das Gas zunächst auf 10-15℃ angewärmt. Die Katalyse findet bei einer Prozesstemperatur von 45-65℃ statt. Bevor diese Betriebstemperatur nicht erreicht ist, wird der Ozongenerator von der zentralen Steuerung aus Sicherheitsgründen nicht freigegeben.

Um sicherzustellen, dass das gesamte Abgas aus Reaktions- und Vorlagebehälter entfernt wird, wird vom ROV immer einen Luftüberschuss aus den Behältern abgesaugt. Dadurch herrscht im Luftraum der Behälter stets ein Unterdruck und ozonhaltige Luft kann nicht nach außen dringen.

Das im ROV befindliche Granulat muss nach Verbrauch gewechselt werden.

5.1.2.8 Anlagenklimatisierung

Durch Wärme kann es zu einer Beschleunigung des Zerfalls von H_2O_2 kommen. Die optimale Lagerungstemperatur für H_2O_2 beträgt 15℃. Temperaturschwankungen können zur Bildung von Kondenswasser und dadurch zu einer verkürzten Lebensdauer des Ozongenerators führen. Die Temperatur in der Anlage mittels Klimaanlage auf 20℃ reguliert.

5.2 Sonden

Ein Ziel der Untersuchungen war die Automatisierung der Prozessüberwachung. Auf das dahinterliegende Konzept wird in Kapitel 5.4 eingegangen. Zur Realisierung der Überwachung ist eine Sonde nötig. Da zu Beginn der Untersuchungen nicht klar war, welche Sonde für diesen Zweck geeignet ist, wurden insgesamt fünf Sonden in Betracht gezogen:

- drei Spektrometer (Messgröße: Absorption [1/m]) und
- zwei Amperometer (Messgröße: Ozonkonzentration [mg/L]).

Im Folgenden wird kurz auf die Messprinzipien von Amperometrie und Spektrometrie sowie auf die Eigenschaften der eingesetzten Sonden eingegangen (Kapitel 5.2.1 und 5.2.2). Erst im Rahmen des Konzepts für die Wahl der Sonden, werden die Kriterien vorgestellt, nach denen die Eignung der Sonden beurteilt wurden (Kapitel 5.4.3).

5.2.1 UV und UV/Vis–Spektrometer

5.2.1.1 Messprinzip Spektrometrie

Der folgende Abschnitt wurde zu großen Teilen Matsché und Ruider (1982) nachempfunden.

Bei der Spektrometrie handelt es sich um ein optisches Messverfahren. Mithilfe einer Lichtquelle und eines Monochromators wird ein monochromer Lichtstrahl erzeugt. Dieser wird durch eine Messküvette geleitet, in der sich die Probe befindet. Die Intensität der

austretenden Strahlung ist geringer als jene der einfallenden Strahlung. Der Verlust der Intensität kommt durch die Absorption der Strahlung durch Moleküle, die in der Flüssigkeit gelöst sind, zustande. Der Intensitätsverlust der Strahlung wird von einem Detektor gemessen und aufgezeichnet. Von einem Zweistrahlspektrometer wird neben der eigentlichen Probe auch eine Blindprobe gemessen. Dadurch können z.B. Refelxionsverluste ausgeglichen und die Verunreinigung der Messküvette überwacht werden

Die Durchlässigkeit und die Extinktion sind ein Maß für die Konzentration der gelösten Substanzen. Die Durchlässigkeit (Transmission) wird als Verhältnis der Intensität von austretender zu einfallender Strahlung berechnet. (Formel 5)

Formel 5

$$T = \frac{I}{I_0}$$

T = Transmission

I_0 = Intensität der einfallenden Strahlung

I = Intensität der austretenden Strahlung

Als Extinktion (Absorbanz) wird der negative Logarithmus dieses Verhältnisses bezeichnet. Sie wird durch das Lambert-Beer'sche-Gesetzes (Formel 6) beschrieben. Erst die Extinktion ist proportional der Konzentration der in Lösung befindlichen Substanz.

Formel 6

$$E = log\frac{I_0}{I} = \varepsilon * c * d$$

E = Extinktion

I_0 = Intensität der einfallenden Strahlung

I = Intensität der austretenden Strahlung

ε = spektraler Extinktionskoeffizient

c = Konzentration der Probe

d = Schichtdicke der Messküvette

Die Extinktion ist abhängig von der Wellenlänge (λ). Die Messung der Extinktion bei verschiedenen Wellenlängen ergibt das Spektrum einer Substanz. Jede Substanz hat ein charakteristisches Spektrum, aufgrund dessen sie identifiziert werden kann. Das Spektrum von Ozon wird in Abbildung 25 dargestellt.

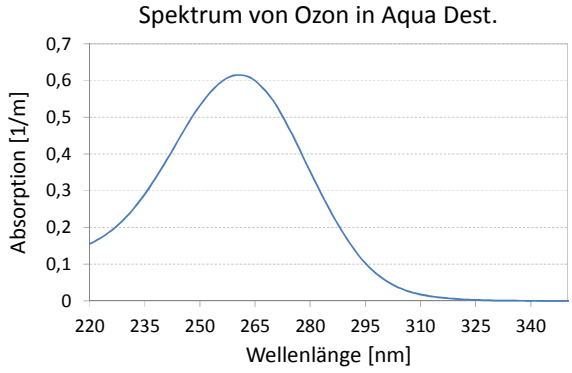


Abbildung 25: Spektrum von Ozon in destilliertem Wasser (Aqua Dest.); Ozonkonzentration:19 mg/L.

Die maximale Extinktion von Ozon befindet sich bei einer Wellenlänge von 254 nm. Bei dieser Wellenlänge wird der spektrale Extinktions- bzw. Absorptionskoeffizient (SAK) zur Bestimmung der Ozonkonzentration gemessen. Der SAK ist die, auf die Pfadlänge der Küvette bezogene, Extinktion.

In dieser Arbeit wurde der Begriff „Absorption“ (wie in der Literatur üblich) als Synonym für den SAK verwendet. Wenn nicht anders vermerkt, ist mit „Absorption“ der SAK 254 (spektraler Absorptionskoeffizient bei einer Wellenlänge von λ=254 nm) gemeint.

Die Interferenzen mit anderen Substanzen, welche die maximale Extinktion bei derselben Wellenlänge wie Ozon haben (z.B. TOC), wurden aufgrund von Messungen im Rohwasser als minimal eingeschätzt.

5.2.1.2 Untersuchte Spektrometer

Im Lauf der Untersuchungen wurden zwei UV/VIS- und ein UV-Spektrometer getestet (Tabelle 8). UV/VIS-Spektrometer können die Absorption im ultravioletten Bereich (λ=200-400 nm) und im visuellen Bereich (λ=400-800 nm) messen, UV-Spektrometer nur im ultravioletten Bereich. Bei allen Modellen handelte es sich um Zweistrahlspektrometer. Sie wurden unter Druck mit Durchflussküvetten betrieben, wodurch eine kontinuierliche Messung möglich war.

Tabelle 8: Eingesetzte UV bzw. UV/Vis-Spektrometer

Bezeichnung des Spektrometers	Einheit des Ausgabewertes	Messbereich	Intervall zwischen Wellenlängen [nm]	Pfadlänge der Küvette [mm]	Lampentyp
S:can	Absorption [1/m]	200-730 [nm]	2,5	35	Xenon Blitzlampe
Trios	Absorption [1/m]	190-366 [nm]	0,8	60	Deuterium-lampe
Sigrist	Absorption [1/m]	254 bzw. 700 [nm]	-	100	Quecksilber-dampflampe

Bei der Sonde der Firmen „S:can“ wurden Spektren in einem Wellenlängenbereich von 200-730 nm (UV/VIS-Bereich) aufgenommen. Der Abstand zwischen den Wellenlängen betrug 2,5 nm. Aufgrund dieser Abstände wurde die Absorption nicht bei 254 nm gemessen - wie bei den anderen beiden Spektrometern - sondern bei 255 nm. Da es sich dabei um einen minimalen Unterschied handelt, war die Vergleichbarkeit dennoch gegeben.

Bei der Sonde der Firma „Trios“ erfolgte die Aufnahme der Spektren im Ultravioletten Bereich bei λ=190-366 nm in einem Abstand von 0,8 nm.

Bei der Sonde der Firma „Sigrist“ wurde die Absorption, im Gegensatz zu den beiden anderen Sonden, nur bei zwei Wellenlängen (254 nm bzw. 700 nm) gemessen. Die Werte aller Sonden wurden während der Untersuchungen auf einem PC aufgezeichnet und gespeichert.

In der Praxis ist es möglich, dass die Absorptionsmessung z.B. durch Luftblasen, die sich an das Küvettenfenster anlagern, gestört wird. Durch Aufnahme eines Spektrums im sichtbaren Bereich und Subtraktion desselben vom Spektrum bei 254 nm kann dieses Phänomen (teilweise) kompensiert werden. Im Fall der Sonden von Trios war die höchstmögliche Wellenlänge 360 nm, welche an der Grenze zum sichtbaren Bereich liegt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde bei der Sonde der Firma S:can dieselbe Wellenlänge zur Kompensation herangezogen. Bei Sigrist erfolgte die Kompensation automatisch bei einer Wellenlänge von 700 nm.

5.2.2 Amperometer

5.2.2.1 Messprinzip Amperometrie

Die Ausführungen dieses Abschnitts erfolgten in Anlehnung an Hach Lange (2011) und Hach Ultra (2007).

Bei der Amperometrie handelt es sich um eine elektrochemische Methode zur Quantifizierung chemischer Stoffe. Als Clark-Elektroden kommt diese Art der Messung z.B. zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration im Wasser zum Einsatz.

In ihrer einfachsten Form (Zwei-Elektrodensystem) besteht eine elektrochemische Messzelle aus einer (metallischen) Anode und einer (metallischen) Kathode, die durch einen Elektrolyten miteinander verbunden sind (Abbildung 26).

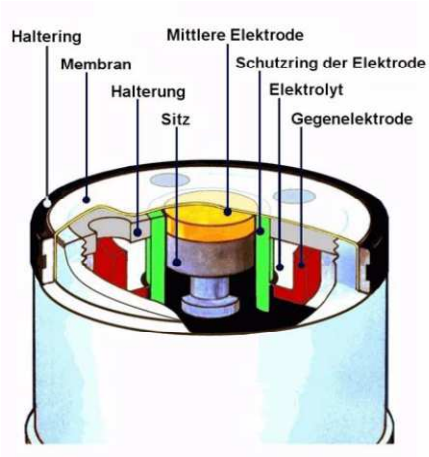


Abbildung 26: Komponenten der Sensorzelle von Orbisphere 313xx 2956A (Quelle: Hach Ultra (2007))

Anode und Kathode sind an einen Stromkreis angeschlossen. Durch Anlegen einer Spannung, beginnt Strom zwischen Anode und Kathode zu fließen. Die beiden Elektroden sind durch eine gasdurchlässige Membran vom Messmedium (flüssig oder gasförmig) getrennt. Die zu bestimmende Substanz (z.B. Ozon), die vom Messmedium durch die Membran in den Elektrolyten diffundiert, reagiert mit der Kathode, wodurch ein messbarer elektrischer Strom entsteht.

Beispielhaft wird diese Reaktion an Hand des Amperometers „Lange“ (vgl. Kapitel 5.2.2.2) dargestellt. Ozon wird zunächst an der Kathode reduziert (Formel 7)

Formel 7 $O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$

An der Anode wird Silber oxidiert und es kommt zu einem Niederschlag mit Bromidionen (Formel 8):

Formel 8 $2Br^- + 2Ag \rightarrow 2AgBr + 2e^-$

Der entstandene Elektrolysestrom ist direkt proportional der O_3-Konzentration im Messmedium.

Tabelle 9: Eigenschaften der eingesetzten Amperometer (Quelle: Hach Lange, 2013; Orbisphere, 1999)

Parameter	Orbisphere 313xx 2956A	9185 sc - OZONE
Messbereich	5 ppb bis 50 ppm O_3	0 bis 2 ppm [mg/l] O_3
Nachweisgrenze	0,6 ppb	5 ppb oder 0,005 mg/l O_3
Genauigkeit	der größere Wert von ±1% der Messung oder ±5 ppb,	der größere Wert von 3% oder ±10 ppb
Signal-Drift	<1% der Ablesung zwischen den Wartungen	k.A.
Reaktionszeit	30 Sekunden (bei 25℃ für eine Signaländerung von 90%)	< 90 Sekunden (90% Signaländerung)
Messintervall	kontinuierlich	
Minimale Durchflussgeschwindigkeit	350 mL/min.	14 L/h (200 bis 250 mL/min) selbstgeregelt durch die Durchflusszelle
Druckbereich	max. 20 bar	0,1 bis 2 bar in der Durchflusszelle
Probentemperatur	-5℃ bis 45℃	2℃ bis 45C
Temperaturkompensation	Automatisch über den Probentemperaturbereich	
Temperaturmessbereich	-5 bis +100 ℃	k.A.

5.2.2.2 Untersuchte Amperometer

Bei den Untersuchungen wurden zwei Amperometer der Firma Hach-Lange zur Messung von Ozon eingesetzt. Das Modell *„Orbisphere 313xx 2956A“* (in Folge: Orbisphere) und das Modell *„9185sc - Ozone“* (in Folge: Lange). Beide Modelle waren als Zwei-Elektroden-System mit Durchflusszelle ausgeführt, wobei die Durchflusszelle des Modells „Orbisphere“ unter Druck betrieben wurde und beim Modell „Lange“ ein Überlaufsystem angewendet wurde, das den Durchfluss automatisch regeln sollte.

Die Elektronik dieser Sonden bot folgende Funktionen:

- ⇨ Konstante Spannung an der Anode
- ⇨ Messung des Stroms, der durch den Sensor fließt
- ⇨ Kompensation von Temperaturschwankungen im Messmedium
- ⇨ Umwandlung des elektrischen Stroms in ein analoges Signal als Sensor-Output

Die technischen Details beider Sonden sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

5.3 Messkonzept für die Oxidationsmitteldosierung

5.3.1 PCE-Abbau

Der Abbau von PCE war ein vorrangiges Ziel der Untersuchungen. Zur Überprüfung, wie viel PCE abgebaut wird, wurden Proben im Zu- und Ablauf der Anlage analysiert. Das angewendete Analyseverfahren wird in Kapitel 5.5.1 beschrieben. Der Reaktionsmechanismus vom Abbau von PCE während des AOP-Verfahrens wurde bereits in Kapitel 3.4 beschreiben.

Weiteres sollte herausgefunden werden, in welchem Teil der Anlage der Abbau von PCE hauptsächlich stattfindet. Dafür wurden PCE-Proben in alle Messpunkten der Anlage analysiert. Die Lage der Messpunkte wird in Kapitel 5.3.3 dargestellt.

5.3.2 Versuchsablauf zur Oxidationsmitteloptimierung

Das Optimum der Oxidationsmitteldosierung wurde als jene Dosierung definiert durch die

1. der Zielwert von 5 µg/L PCE eingehalten wird (Kapitel 6.1.1.1),
2. die Grenzwerte für Ozon und H_2O_2 im Ablauf eingehalten werden (O_3=0,05 mg/L; H_2O_2=0,1 mg/L) und
3. die Kosten der Aufbereitung möglichst gering sind.

Der Grad der Entfernung von PCE mit AOP (O_3/H_2O_2) hängt von der Menge der Oxidationsmittel und vom Verhältnis der Oxidationsmittel zueinander ab (Kapitel 3.4). Zur Ermittlung der optimalen Oxidationsmitteldosierung wurde zunächst das Verhältnis der Oxidationsmittel auf einen aus der Literatur bekannten Wert von H_2O_2:O_3=0,5 g/g fixiert (Dürnecker, 2001; Werderitsch ,1998) und die Dosiermenge der Oxidationsmittel variiert. In

einem zweiten Schritt wurde eine fixe Ozondosierung von 1,5 mg/L gewählt und das Verhältnis von H_2O_2:O_3 variiert.

Alle Einstellungen der Messkampagne werden in

Tabelle 10 dargestellt. Während der Versuche zur Oxidationsmitteloptimierung wurde die Anlage mit maximalem Durchfluss (Q=68 m^3/h) betrieben. Gemessen wurde der PCE-Abbau zwischen Messpunkt P1 (Rohwasser) und Messpunkt P4 (Ablauf Reaktionsbehälter).

Tabelle 10: Einstellungen zur Optimierung der Oxidationsmitteldosierung (Q=68 m^3/h)

	H_2O_2-Dosierung [mg/L]	O_3-Dosierung [mg/L]	Verhältnis H_2O_2:O_3 [g/g]
Optimierung Oxidationsmittel-Menge	0,25	0,5	0,5
	0,5	1,0	0,5
	0,75	1,5	0,5
	1,0	2,0	0,5
	1,25	2,5	0,5
	2,0	4,0	0,5
Optimierung Oxidations-mitell-Verhältnis	0	1,5	0
	0,3	1,5	0,2
	0,75	1,5	0,5
	1,2	1,5	0,8

Die O_3-Dosierung wurde durch die Messung der Ozonkonzentration im Gas [g/Nm^3] überprüft. In Messpunkt P2 (nach statischem Mischer) erfolgte eine Plausibilitätsprüfung der Ozonkonzentration im Wasser mittels AccuVac-Küvettentests. Eine Beschreibung der AkkuVac-Verfahrens befindet sich in Kapitel 5.5.2.

Die H_2O_2-Dosierung wurde über den Durchflussmesser der H_2O_2-Dosierstation überwacht. Die Konzentration der H_2O_2-Lösung wurde mittels mittels Titration in regelmäßigen Abständen überprüft (Methodenbeschreibung: Kapitel 5.5.3)

Die Einhaltung der Grenzwerte für Ozon (0,05 mg/L) wurde mit AccuVac-Küvettentests überprüft. Eine Messung der H_2O_2-Konzentration wurde nicht durchgeführt. Die Gründe dafür werden in Kapitel 6.1.4.4 erläutert.

5.3.3 Messpunkte

Während der Untersuchungen konnten mit Hilfe einer Messstation (Kapitel 5.3.4), die sich im Container befand, fünf verschiedenen Messstellen des Aufbereitungsprozesses beprobt werden. In Tabelle 11 befindet sich eine Zusammenstellung dieser Messpunkte.

Tabelle 11: Bezeichnung und Lokalisierung der Messpunkte.

Messpunkt	Bezeichnung
P1	Rohwasser
P2	Probe mit Ozon und Wasserstoffperoxid nach statischem Mischer
P3	Mitte Reaktionsbehälter (Reaktor 1)
P4	Ablauf Reaktionsbehälter (Reaktor 1)
P5	Ablauf Vorlagebehälter (Reaktor 2)

Messpunkt P1 (Zulauf der Anlage) diente zur Beprobung und dient der Charakterisierung des Rohwassers. Die Überprüfung der Oxidationsmitteldosierung erfolgt in Messpunkt P2 direkt nach der Einmischung der Oxidationsmittel. Zur Untersuchung der Reaktion im Reaktionsbehälter wurde der Messpunkt P3 in der Mitte des Behälters angeordnet.

Im Ablauf des Reaktionsbehälters (Messpunkt: P4) konnte überprüft werden, inwiefern der PCE-Abbau fortgeschritten ist.

Die letzte Probe konnte im Ablauf des Vorlagebehälters im Messpunkt P5 entnommen werden. Von hier soll in Zukunft die tatsächliche Einspeisung in den Hochbehälter und weiter ins Trinkwassernetz erfolgen. Alle gesetzlich geforderten Grenz- und Parameterwerte müssen hier eingehalten werden.

5.3.4 Messstation

Von jedem in Kapitel 5.3.3 beschriebenen Messpunkt (P1, P2, P3, P4, P5) führt eine Leitungen im freien Gefälle zur Messstation (Abbildung 27 und Abbildung 28). Dort ist es einerseits möglich Proben über einen Probenahmehahn „P“ zur weiteren Analyse zu entnehmen, andererseits können Sonden direkt im Wasserstrom messen.

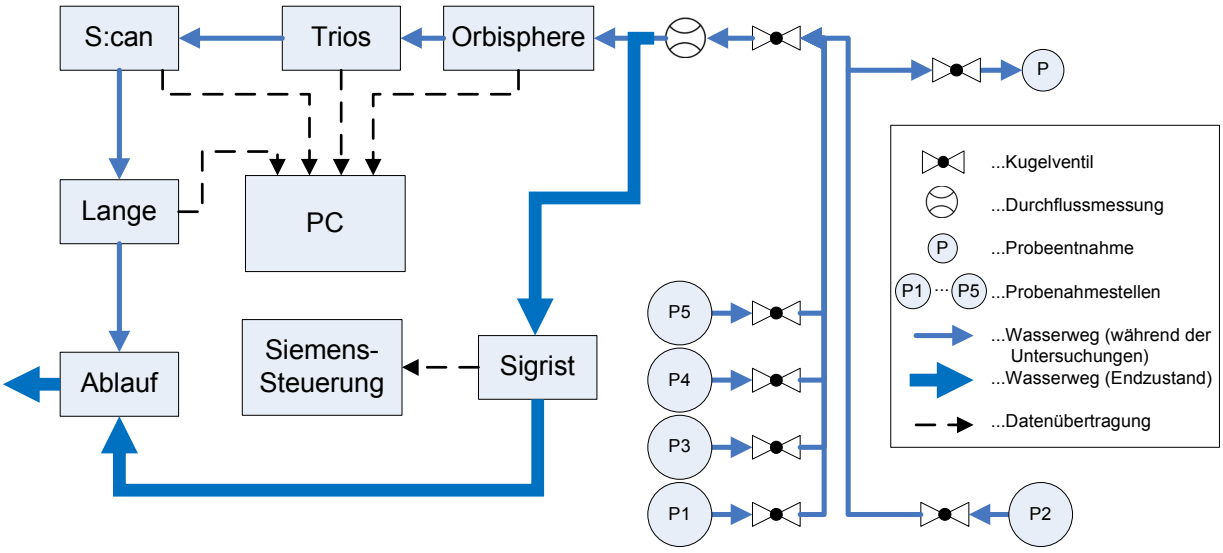


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Messstation.

P1-P5…Messpunkte
P…Probenahmehahn
1…Orbisphere
2…Trios
3…S::can
4…Lange
5…Ablauf
6…Durchflussmesser

Abbildung 28: Messstation mit Sonden, Messpunkten und PC

Über ein System von Kugelventilen konnte jeweils ein Messpunkt ausgewählt werden. Alle Sonden, die für eine spätere Überwachung in Frage kamen (Kapitel 5.2), wurden in Serie installiert. Dadurch war ein direkter Vergleich der Sonden möglich wurde.

Die Messwerte wurden während des Versuchsbetriebs online erfasst und aufgezeichnet. Eine Zusammenstellung der gemessenen Parameter befindet sich in Kapitel 5.5.

Der Ablauf der Messstation wurde über einen Schacht versickert, der mit einer Aktivkohlematte versehen wurde. Die Aktivkohlematte absorbiert eventuell im Wasser verbliebene Reste von PCE, Ozon und H_2O_2.

5.4 Konzept für die Automatisierung der Anlagenüberwachung

Nachdem die grundsätzliche Möglichkeit des Abbaus von PCE und die Optimierung der Oxidationsmittel geklärt waren, widmete sich der zweite Teil der Untersuchungen der Automatisierung der Überwachung der Anlage. Die Ergebnisse aus Kapitel 6.1 bildeten dabei die Basis für diese Untersuchungen.

In Kapitel 5.2 wurden potentielle Überwachungssonden vorgestellt. Um ein automatisches Alarmieren bzw. Abschaltung zu ermöglichen, mussten Grenzen definiert werden. Das Konzept dazu wird in Kapitel 5.4.1 beschrieben. Potentielle Überwachungsparameter und die Kriterien für die Wahl der Überwachungssonde werden in den Kapiteln 5.4.2 und 5.4.3 vorgestellt. Die Grundzüge der Anlagensteuerung werden in Kapitel 5.4.4 erläutert.

5.4.1 Grenzen der Oxidationsmitteldosierung

Aus dem ersten Teil der Untersuchungen ergab sich die optimale Oxidationsmitteldosierung zur PCE-Entfernung im Untersuchungsgebiet. Diese wurden als Standardeinstellungen mit O_3=1,5 mg/L und H_2O_2=0,75 mg/L definiert (Kapitel 6.1.2.3).

In der Praxis kann es zu Abweichungen der Oxidationsmitteldosierung von den Standard-einstellungen kommen. Hierbei war es wichtig zu entscheiden, ob es durch diese Abweichung zu einer Überschreitung der zulässigen Grenzwerte im Ablauf kommt (O_3=0,05 mg/L, H_2O_2=0,1 mg/L, PCE=5 µg/L; Kapitel 6.1.4.4 und 6.1.1.1). In diesem Fall muss die Anlage sofort abgeschaltet werden.

Zur Ermittlung der Oxidationsmitteldosierungen, bei denen es zu einer potentiellen Überschreitung der Grenzwerde kommt, wurden gezielt Abweichungen von den Standardeinstellungen herbeigeführt. Eine Zusammenstellung der Einstellungen und der potentiellen Risiken befindet sich in Tabelle 12.

Die Versuche wurden mit Durchflüssen von 30, 40, 50, 60, 70 m^3/h durchgeführt. PCE wurde bei 17 Einstellungen im Ablauf gemessen. Zur Überwachung der O_3-Konzentration im Ablauf, wurde bei 11 Einstellungen die O_3-Konzentration mit Küvettentest (Typ: „AccuVac“) und bei 21 Einstellungen die Absorption mittels Spektrometer (Typ: „S:can“) gemessen.

Tabelle 12: Einstellung zur Ermittlung jener Dosier-Bereiche, innerhalb derer die Ablaufwerte für O_3, H_2O_2 und der Zielwert für PCE eingehalten werden; Ox-Mittel=Oxidationsmittel.

H_2O_2	O_3	Verhältnis	Messungen	Anmerkung / potentielles Risiko
[mg/L]	[mg/L]	[g/g]	[n]	
Standard-Verhältnis (O_3 bzw. H_2O_2 über- oder unterdosiert)				
0,25	0,5	0,5	1	Ox-Mittel unterdosiert; PCE Konz. > Zielwert
0,5	1,0	0,5	5	
0,75	1,5	0,5	7	Standard-Einstellungen: Keine Risiko
1,15	2,3	0,5	1	Ox-Mittel überdosiert; Kosten
2	4	0,5	1	
Überdosierung H_2O_2				
1,5	1,2	0,8	1	H_2O_2 im Ablauf > Grenzwert, PCE Konz. > Zielwert
Überdosierung O_3				
0,75	1,8	0,4	1	O_3 im Ablauf > Grenzwert
0,75	2,2	0,3	1	
Unterdosierung H_2O_2				
0/0,3	1,5	0/0,2	4	PCE Konz. > Zielwert O_3 im Ablauf > Grenzwert
Unterdosierung O_3				
0,75	0,75	1	1	PCE Konz. > Zielwert H_2O_2 im Ablauf> Grenzwert
0,75	0,8	0,9	1	
0,75	1,2	0,6	1	
Unterdosierung O_3 und H_2O_2				
0,23	0,3	0,8	2	PCE Konz. > Zielwert H_2O_2 im Ablauf > Grenzwert
0,56	1,0	0,6	1	
0-0,56	1-1,4	<0,5	7	PCE Konz. > Zielwert O_3 im Ablauf > Grenzwert

5.4.2 Überwachungsparameter

Für die Prozessüberwachung standen zunächst die zwei Parameter Ozon- und H_2O_2-Dosierung zur Verfügung: Die Entfernung von PCE wurde demnach indirekt überwacht, indem davon ausgegangen wurde, dass die PCE-Konzentration bei ausreichender Oxidationsmitteldosierung im Ablauf unter dem Zielwert liegt.

Die Ozondosierung wurde über die Ozonkonzentration im Gas (das anschließend in die Hauptleitung injiziert wird) überwacht. Die Messung der Ozonkonzentration im Gas erfolgt mit einem Spektrometer der Firma „BMT“ (Kapitel 5.1.2.3), das über einen Regelkreis in die

Steuerung eingebunden war. Weicht die „Ist"-Konzentration von der „Soll"-Konzentration ab, erfolgt die Nachregelung automatisch. Ein geregelter Durchflussmesser gewährleistet die richtige H_2O_2-Dosierung. Sollte die Nachregelung nicht funktionieren wird O_3 bzw. H_2O_2 über- bzw. unterdosiert. In diesem Fall wird die Anlage geregelt heruntergefahren.

Es gibt allerdings Fälle, in denen eine falsche Oxidationsmitteldosierung von der Steuerung nicht erkannt wird. Das kann beispielsweis dann auftreten, wenn der LVS in Steuerung und Ozongenerator unterschiedlich eingestellt wird (menschliches Versagen) oder H_2O_2 verunreinigt ist und eine geringere Konzentration aufweist, als erforderlich. In diesem Fall stimmt zwar die O_3-Konzentration, aber die Menge nicht bzw. stimmt die H_2O_2-Menge, aber die Konzentration nicht. Damit die Grenzwerte im Ablauf nicht unbemerkt überschritten werden, war die Einführung eines dritten von Ozon- und H_2O_2-Dosierung unabhängiger Überwachungsparameter notwendig.

Nachdem es sich um Trinkwasser handelt, das kontinuierlich ins Trinkwassernetz eingeleitet werden soll, kamen theoretisch drei Parameter für die Überwachung in Frage: PCE, Ozon und Absorption (SAK 254) (Tabelle 13).

Tabelle 13: potentielle Überwachungsparameter, deren Messprinzip und die Aussage des Parameters

Parameter	Online-Betrieb	Messprinzip	Aussage
PCE	Nein	Laboranalysen	direkte Überwachung von PCE
Ozon	Ja	Amperometerie (z.B. Orbisphere, Hach-Lange)	Rückschluss auf PCE-Abbau
SAK 254	Ja	Spektrometerie (z.B. S:can, Trios)	Rückschluss auf Ozonkonzentration bzw. PCE-Abbau

Die Messung von **PCE** hat den Vorteil, dass die Konzentration direkt bestimmt werden kann. Die Bestimmung ist allerdings nur durch Laboranalytik (Kapitel 5.5.1) möglich und deshalb zeit- und kostenintensiv. PCE kann weder spektrometrisch noch amperometrisch bestimmt werden, wodurch dieser Parameter nicht zur Online-Überwachung geeignet ist.

Über die Messung von **Ozon** (mittels Amperometer) bzw. der **Absorption** (mittels Spektrometer) nach der Oxidationsmitteldosierung, kann darauf geschlossen werden, wie hoch die Restozonkonzentration im Wasser ist. Beide Parameter sind für die kontinuierliche Onlineüberwachung geeignet. Für jede Betriebseinstellung (Oxidationsmitteldosierung, Durchfluss, Sondendurchfluss) ergibt sich genau ein charakteristischer Wert für Absorption bzw. Ozon. Wenn die Betriebsbedingungen bekannt sind und gleichzeitig bekannt ist, dass unter diesen Bedingungen die PCE-Konzentration im Ablauf unter dem Zielwert liegt, kann ein Zusammenhang zwischen Absorption (bzw. Ozon) und PCE-Abbau hergestellt werden.

In Kapitel 6.1.2.3 wird gezeigt, dass unter Standardeinstellungen (O_3=1,5 mg/L; H_2O_2=0,75 mg/L) ausreichend PCE abgebaut wird. Wenn sich Ozonkonzentration bzw.

Absorption ändern, bedeutet das, dass entweder zu viel oder zu wenig Oxidationsmittel dosiert wird und ein potentielles Risiko für das Trinkwasser besteht (Kapitel 6.2.6.).

Die Auswahl des Überwachungsparameters kann nur im Zusammenhang mit der Sonden-Auswahl getroffen werden. Obwohl ein Parameter als solcher geeignet ist, kann die Sonde für den Prozess ungeeignet sein, wodurch auch der Parameter ausscheidet (Kapitel 6.2.4). Um die prinzipielle Eignung eines Parameters zu prüfen, wurden alle in Kapitel 5.2 beschriebenen Sonden (bis auf Sonde „Sigrist“) auch unter Laborbedingungen getestet (Kapitel 6.2.2).

Als Messpunkt ist prinzipiell jeder Punkt nach der Oxidationsmitteldosierung geeignet. Die Wahl des Messpunktes wird in Kapitel 6.2.3 beschrieben. Unabhängig von der Onlineüberwachung muss die PCE-Konzentration des Rohwassers jährlich durch ein zertifiziertes Labor überprüft werden (BGBL, 2001).

5.4.3 Wahl der Sonde

Alle Sonden (Kapitel 5.2) wurden zunächst unter Laborbedingungen und später in der Messstation (Kapitel 5.3.4) getestet.

Der Durchfluss durch die Sonden in der Messstation betrug, wenn nicht anders beschrieben, 170 L/h. Die Messwerte aller Sonden wurden lokal von einem PC aufgenommen und gespeichert. Mittels UMTS/VPN-Leitung war eine externe Überwachung möglich.

Neben dem Vorhandensein einer Datenschnittstelle, und dem Wartungsaufwand waren die Hydraulik (Kapitel 5.4.3.1) und die Stabilität (bzw. Drift) des Messsignals (Kapitel 5.4.3.2) für die Auswahl der Sonden maßgeblich.

5.4.3.1 Hydraulik

Es wurde untersucht, ob der für die jeweilige Sonde erforderliche Durchfluss von 170 L/h von der Messstation bereitgestellt werden kann. Die Überprüfung erfolgte durch Auslitern mittels Messzylinder und Stoppuhr.

Bezüglich der Spektrometer wurde untersucht, ob eine Änderung des Durchflusses eine Änderung der Absorption bewirkt. Dafür wurde der Durchfluss durch die Sonden zwischen 170-190 L/h, bei konstantem Rohwasserdurchfluss und konstanter Oxidationsmittel-dosierung, variiert.

5.4.3.2 Stabilität des Messsignals / Drift

Um die Stabilität des Messsignals zu überprüfen, wurde einerseits untersucht, ob es zu Schwankungen kommt und wie hoch die Amplitude ist und andererseits, ob es im Lauf der Zeit zu „Driften“ kommt. Unter Driften versteht man, die kontinuierliche Änderung eines Signals bei konstanten Betriebsbedingungen.

Zu diesem Zweck wurden Absorption und Ozonkonzentration mit unterschiedlichen Sonden über einen längeren Zeitraum unter gleichen Bedingungen gemessen und miteinander verglichen. Die Ergebnisse dazu befinden sich in den Kapiteln 6.2.4.4 und 6.2.5.

5.4.4 Anlagensteuerung

Die Steuerung und Regelung der Anlage erfolgt über eine Steuereinheit der Firma SIEMENS (Typ: Simatic S7-200, Abbildung 29). Alle Messsignale laufen hier zusammen, werden verarbeitet und gespeichert.

Abbildung 29: Anlagensteuerung

Über einen Touchscreen können Parameter wie Ozon- und H_2O_2-Dosierung eingegeben werden. Die Daten werden über USB-Stick ausgelesen. In Abbildung 30 sind die wichtigsten Ein- und Ausgabewerte zusammengefasst. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nicht alle Parameter dargestellt, sondern nur die, die für den Rahmen dieser Arbeit von Bedeutung sind. Eine Zusammenstellung aller Parameter befindet sich in Anhang **Fehler! erweisquelle konnte nicht gefunden werden.**.

Blau wurden jene Pfeile markiert, die in Verbindung mit der Ozondosierung stehen, hellgrün jene, welche die H_2O_2-Dosierung betreffen und braun strichpunktiert solch, aus denen das Verhältnis von H_2O_2:O_3 berechnet wurde. Unterbrochene Linien stellen, unabhängig von ihrer Farbe, die Regelkreise für Ozon bzw. H_2O_2 dar.

Orange schraffiert sind die Parameter dargestellt, die von der Steuerung aufgezeichnet werden, alle pink punktiert dargestellten Elemente des Diagramms (Pfeile, Parameter, Sonden etc.) wurden bzw. werden in Zukunft als Ergebnis der Untersuchungen in das MSR-Konzept integriert. Wie die Hintergrundkurve erstellt wurde, wird in Kapitel 6.1.1.3 erklärt.

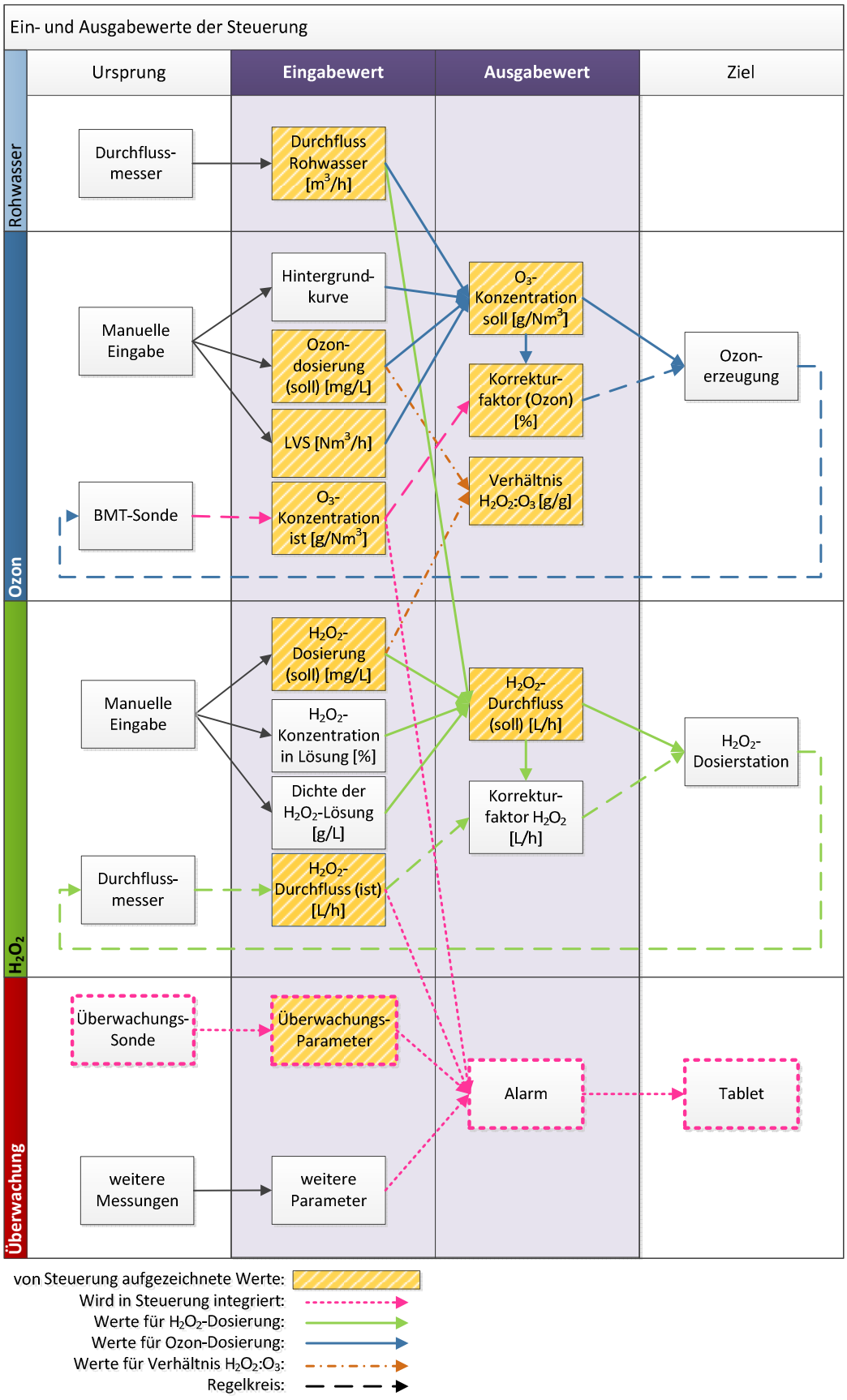


Abbildung 30: Überblick über die wichtigsten Ein- und Ausgabewerte der Steuerung

Im Folgenden werden die wichtigsten Zusammenhänge innerhalb der Steuerung beschrieben, für welche Parameter die Eingabe manuell erfolgt und für welche automatisch. Die in Abbildung 30 schematisch dargestellte Anlagenüberwachung wird in Kapitel 6.2 ausführlich beschrieben.

5.4.4.1 Ozondosierung

Die Vorgabe der Ozondosierung (Standardeinstellung: 1,5 mg/L; Kapitel 6.1.2.3) erfolgt manuell. Mithilfe von Hintergrundkurve (Kapitel 6.1.1.3) und Luftvolumenstrom (LVS), die ebenfalls manuell eingegeben werden, und des Rohwasserdurchflusses, wird die benötigte Ozonkonzentration im Gas [g/Nm^3] und die vom O_3-Generator benötigte Leistung [%] automatisch berechnet. Die erzeugte Ozonkonzentration [g/Nm^3] wird mittels Sonde (BMT) im Gas gemessen.

Der Ozonbedarf steigt, mit steigendem Rohwasserdurchfluss. Damit die Ozonproduktion automatisch angepasst wird, wurde die O_3-Messung im Gas in die Steuerung eingebunden und somit ein Regelkreis geschaffen. Überschreitet die Differenz zwischen Ist- und Sollwert der Ozonkonzentration im Gas einen Wert von 3 g/Nm^3, erfolgt eine automatische Nachregelung über den Korrekturfaktor [% Generatorleistung], der im Bedarfsfall auch manuell eingegeben werden kann.

LVS und Hintergrundkurve (Kapitel 6.1.1.3) werden einmalig eingegeben und müssen im Normalfall nicht geändert werden. Der in der Steuerung eingegebene LVS muss mit dem am Ozongenerator eingestellten Wert übereinstimmen.

Durchfluss Rohwasser [m^3/h], Ozondosierung [mg/L], Ozonkonentration Ist/Soll [g/Nm^3], LVS [Nm^3], Verhältnis H_2O_2:O_3 [g/g] und Korrekturfaktor [%] werden von der Steuerung aufgezeichnet und gespeichert.

5.4.4.2 H_2O_2-Dosierung

Die H_2O_2-Dosierung (Standardeinstellung: 0,75 mg/L; Kapitel 6.1.2.3) wird manuell vorgegeben. Zusammen mit der ebenfalls manuell eingegeben Konzentration der H_2O_2-Lösung [%], deren Dichte [g/L] und dem Rohwasserdurchfluss [m^3/h], wird die erforderliche H_2O_2-Dosierung [L/h] berechnet und an die H_2O_2-Dosierstation weitergeleitet.

Die Regelung der H_2O_2-Dosierung erfolgt über einen Durchflussmesser, der in die Steuerung eingebunden ist: Weicht die Differenz des H_2O_2-Durchflusses um mehr als ±0,05 L/h vom Sollwert ab, erfolgt eine automatische Nachregelung. H_2O_2-Dosierung [mg/L] und H_2O_2-Durchfluss Ist/Soll [L/h] werden von der Steuerung aufgezeichnet und gespeichert.

5.5 Chemische Analytik

In den folgenden Kapiteln wird beschrieben welche Parameter nach welchen Methoden analysiert wurden und wer die Analytik durchgeführt hat. In Tabelle 14 befindet sich eine Übersicht der vorgenommenen Untersuchungen. Die Ergebnisse der Analysen befinden sich in Anhang 12.3.

Tabelle 14: Übersicht der Parameter und Untersuchungsmethoden

Parameter	Name/ Typ	Verfahren / Prinzip	Frequenz	Ort	Messpunkt	Basis - Norm
Ozon - O3 [mg/L], flüssig						
	Orbispher Lange	amperometrische Durchflusssonde	kontinuierlich	in situ	P1, P2, P3, P4, P5	
	AccuVac	Indigomethode mit photometrischer Auswertung (Küvettentest)	Stichproben	in situ	P1, P2, P3, P4, P5	DIN 38408 — G 3 - 3
Ozon - O3 [g/Nm3], gasförmig						
	BMT	spektrometrische Durchflusssonde	kontinuierlich	in situ	P O3	
Wasserstoffperoxyd - H2O2 [mg/L], flüssig						
		Titration	Stichproben	Labor, TU Wien (1)		DIN 38408 — G 3 - 1
Absorption - Abs. [1/m], flüssig						
	S:can Trios Sigrist	spektrometrische Durchflusssonde	kontinuierlich	in situ	P1, P2, P3, P4, P5	
Chlorierte Kohlenwasserstoffe - CKW [mg/L], flüssig						
gemessene CKW (3): Trichlormethan Bromdichlormethan Dibromchlormethan Tribrommethan Trichlorfluormethan Dichlormethan 1.1.1-Trichlorethan, Tetrachlormethan, Trichlorethen	Tetrachlorethen 1.1-Dichlorethen trans-1.2-Dichlorethen cis-1.2-Dichlorethen 1.1-Dichlorethan 1.2-Dichlorethan 1.1.2-Trichlorethan 1.1.2.2-Tetrachlorethan	Gaschromatographische Bestimmung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen im Wasser mittels Head-Space und ECD-Detektion	Stichproben	Labor, extern (MA 39) (2)	P1, P2, P3, P4, P5,Vorfluter	DIN ISO 10301
Total Organic Carbon - TOC [mg/L], flüssig						
		thermische katalytische Verbrennung, Direktmethode (TOC=TC)	Stichproben	Labor, TU Wien (1)	P1, P2, P3, P4, P5, Vorfluter	DIN EN 1484
Bromid - Br [mg/L], flüssig						
		Ionenchromatographie	Stichproben	Labor, extern (MA 39) (2)	P1, P4, P5, Vorfluter	DIN EN ISO 10304-1
Bromat - BrO3 [mg/L], flüssig						
		Ionenchromatographie	Stichproben	Labor, extern (MA 39) (2)	P1, P4, P5, Vorfluter	DIN EN ISO 15061
Adsorbierbare organisch gebundene Halogene - AOX [mg/L], flüssig						
		coulometrische Detektion	Stichproben	Labor, extern (MA 39) (2)	P1, P4, P5, Vorfluter	EN ISO 9562 (2004)

(1) Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft, Technische Universität, Wien
(2) Prüf-, Überwachungs- und Zertifizierungsstelle der Stadt Wien, Magistratsabteilung 39 (IFUM - Labors für Umweltmedizin)
(3) Relevant für die Untersuchungen waren nur Tetrachlorethen und Trichlormethan, weil nicht unter Bestimmungsgrenze.

5.5.1 Chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW)

Aus der Gruppe der leichtflüchtigen aliphatischen chlorierten Kohlenwasserstoffe (kurz: CKW) wurden 17 Parameter untersucht (Tabelle 14). Proben wurden in allen Messpunkten (P1, P2, P3, P4, P5), entnommen und, wie in Kapitel 5.5.8 beschrieben, stabilisiert.

Die Untersuchung von CKW erfolgte durch die Prüf-, Überwachungs- und Zertifizierungsstelle der Stadt Wien, Magistratsabteilung 39 (IFUM - Labors für Umweltmedizin) nach DIN ISO 10301 als gaschromatographische Bestimmung mittels Head-Space und ECD-Detektion. Alle untersuchten Parameter und Messwerte befinden sich in Anhang 9.3.

Eine Zusammenstellung über Eigenschaften, Verwendung und Gefahren von CKW wurde in Kapitel 3.1 beschrieben.

5.5.2 Ozon

Die kontinuierliche Messung der Ozonkonzentration erfolgte mittels zwei Amperometer (Kapitel 5.2.2).

Zur Überprüfung der Amperometer wurde zusätzlich punktuell die Ozonkonzentration mittels Küvettentests (Typ „AccuVac“; Indigomethode nach DIN 38408-3) bestimmt. Bei dieser Methode wird das Messmedium durch ein Vakuum in die, mit Indigo versetzte, Küvette gesaugt. Im Inneren der Küvette erhält das Medium dadurch eine Blaufärbung. Durch die Reaktion von Ozon mit dem Indigo-Reagenz wird die Blaufärbung abgebaut. Je mehr O_3 in der Probe enthalten ist, umso weniger intensiv ist die Blaufärbung. Die Bestimmung des Ozongehalts erfolgt spektrometrisch bei einer Wellenlänge von 600 nm über den Vergleich mit einer Null-Probe (Aqua Dest.). Es wurden Küvetten mit einem Messbereich von 0,01-1,50 mg O_3/L eingesetzt.

Zur Überprüfung der Ozonerzeugung wurde die Konzentration im Produktgas kontinuierlich mit einem BMT-Gasspektrometer gemessen (Kapitel 5.1.2).

5.5.3 Wasserstoffperoxid (H_2O_2)

Die Wasserstoffperoxid-Konzentration der Vorlagelösung wurde mittels Titration auf Basis der DIN 38408-G 3–1 bestimmt. Bei dieser Methode wird lodid wird durch H_2O_2 zu Iod oxidiert, das mit Stärke eine blaue Verbindung bildet. Durch Titration mit Natriumthiosulfat wird die Lösung entfärbt. Aus dem Verbrauch an Natriumthiosulfat kann die Konzentration an H_2O_2 in der Wasserprobe ermittelt werden (DIN 38408-3, 2008).

5.5.4 Bromid/Bromat

Die Untersuchung von Bromid und Bromat erfolgte durch die Prüf-, Überwachungs- und Zertifizierungsstelle der Stadt Wien, Magistratsabteilung 39 (IFUM - Labors für Umweltmedizin) nach DIN EN ISO 10304-1 (Quantitative Bestimmung von Bromid in Grund-

und Trinkwasser mittels Ionenchromatographie) und DIN EN ISO 15061 (Quantitative Bestimmung von Bromat in Grund- und Trinkwasser mittels Ionenchromatographie)

5.5.5 Total Organic Carbon (TOC)

TOC wurde vom Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft, Technische Universität Wien, nach der Direktmethode (d.h. TC=TOC) nach DIN EN 1484 mit einem thermisch-katalytischen TOC-Messgerät (Typ: Shimadzu, Total Organic Carbon Analyzer, TOC-LCSH FA, E 200) bestimmt.

5.5.6 Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)

Die AOX-Analyse wurde von der Prüf-, Überwachungs- und Zertifizierungsstelle der Stadt Wien, Magistratsabteilung 39 (IFUM - Labors für Umweltmedizin) nach EN ISO 9562 (2004) durchgeführt. Dabei werden die in den unfiltrierten, angesäuerten Wasserproben enthaltenen organischen Substanzen durch das Schüttelverfahren an Aktivkohle adsorbiert. Die anorganischen Substanzen werden durch einen Waschschritt entfernt. Anschließend wird coulometrisch der Gehalt an AOX (angegeben als µg Cl^-/L) bestimmt. Eine Beschreibung der Untersuchungen befindet sich in Kapitel 6.1.4.3.

5.5.7 Zusatzanalysen

Im Zuge der Untersuchungen wurde eine Trinkwasservollanalyse und eine Pestizidanalyse von der Prüf-, Überwachungs- und Zertifizierungsstelle der Stadt Wien, Magistratsabteilung 39 (IFUM - Labors für Umweltmedizin) vorgenommen. Die untersuchten Parameter, die Ergebnisse und die Analysemethoden sind in Anhang 9.1 und Anhang 9.2 zusammengefasst.

5.5.8 Stabilisierung und Transport der Proben

CKW, Bromid, Bromat, AOX und TOC wurden nicht vor Ort, sondern im Labor bestimmt. Um die Reaktion von Restozon mit diesen Wasserinhaltsstoffen nach der Probenahme zu unterbinden, wurden die Proben durch Quenchen (Abstoppen der Reaktion) stabilisiert. Dabei wird die ablaufende Reaktion durch beifügen von Stabilisatoren rasch abgestoppt. Stabilisator und Dosierung desselben sind abhängig vom zu bestimmenden Parameter. Eine Aufstellung befindet sich in Tabelle 15.

Für die Probenahme wurde zunächst die ausgeheizte Probeflasche mit der Wasserprobe ausgespült. Danach wurde der Stabilisator vorgelegt und schließlich die Probeflasche langsam und luftblasenfrei mit Probewasser befüllt, verschlossen und gekühlt gelagert. Auch die Rohwasserproben wurden stabilisiert, damit die Vergleichbarkeit der Proben gegeben ist.

Tabelle 15: Stabilisierung der Proben

Parameter	Probe-menge	Stabilisator	Konzentration der Lösung	Dosierung Stabilisator
Einheit	[mL]			[mL/L]
CKW	100	Natrium-thiosulfat	0,1 M	3
Bromid/ Bromat	250	Ethylen-diamin (EDA)	10 %	2
AOX	100	Natriumsulfit	1,0 M	10
TOC	150	Natrium-thiosulfat	0,1 M	3

5.6 Grundlagen für die Ermittlung von Kosten und Energieverbrauch

In den Kapiteln 5.6.1 und 5.6.2 wird beschrieben, wie Investitions- und Betriebskosten ermittelt wurden. Kostenangaben aus der Literatur, die zum Vergleich mit eigenen Daten dienten, wurden aus folgenden Gründen nicht inflationsbereinigt:

- ⇨ Die Inflationsrate wird aufgrund von Indikatorwaren berechnet und beschreibt die Preissteigerung im Lauf der Zeit. Ozon-, Sauerstoffgeneratoren und andere Bestandteile von Trinkwasseraufbereitungsanlagen gehören im Regelfall nicht zu den Indikatorwaren. Aufgrund des technologischen Fortschrittes können die Kosten (z.B. eines Ozongenerators) sinken, obwohl die Inflationsrate steigt. Die Kostenentwicklung wäre also gegenläufig zur Inflationsrate. Eine Anpassung an die Inflationsrate würde somit die Realität nicht widerspiegeln.
- ⇨ Werte aus der Literatur stammen aus unterschiedlichen Ländern, in denen unterschiedliche Inflationsraten herrschen.

Würden all diese Faktoren, die mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind in die Berechnung mit einbezogen, ergäben sich wiederum mit Unsicherheiten behaftete Werte, deren Aussagekraft nicht höher wäre, als vor der Inflationsbereinigung. Kosten aus unterschiedlichen Literaturquellen dürfen demnach nicht direkt miteinander verglichen werden. Qualitativ vermitteln sie aber dennoch eine Vorstellung, wie die eigenen Ergebnisse gegenüber anderen Forschungsvorhaben eingeordnet werden können.

Die Berechnung des Energiebedarfs wird in Kapitel 5.6.4 beschrieben.

5.6.1 Investitionskosten

Für die Berechnung der *Investitionskosten* wurden die realen Kosten für Errichtung und Ausstattung der Anlage herangezogen. Für die Lebensdauer der Anlage wurden zwei Fälle unterschieden:

1) Basierend auf den Angaben in den Leitlinie zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (LAWA, 2005), in Folge „LAWA“, wurde für die maschinelle Ausrüstung eine Lebensdauer von 20 Jahren, für die restlichen Bestandteile der Anlage (Betonbehälter, Schächte etc.) eine Lebensdauer von 40 Jahren angenommen.
2) In einem weiteren Szenario wurde eine reduzierte Lebensdauer von 10 Jahren für alle Bestandteile der Anlage angenommen. Dieser Fall spiegelt die anfallenden Investitionskosten wider, sollte die Aufbereitung des Wassers in 10 Jahren, z.B. aufgrund der geringen PCE-Konzentration im Rohwasser, nicht mehr notwendig sein. Er wird in der Folge mit „10 Jahre“ bezeichnet.

Der Realzinssatz wurde in beiden Fällen nach LAWA (2005) mit 3 % p.a. festgelegt, die Kosten für Wartung und Instandhaltung mit 3 % der jährlichen Investitionskosten.

5.6.2 Betriebskosten

Die *Betriebskosten* teilen sich im Wesentlichen in Kosten für Energie (z.B. für die Erzeugung von Sauerstoff bzw. Ozon) und für Wasserstoffperoxid auf.

Für die gesamte Anlage stand nur ein Stromzähler zur Verfügung. Der Energieverbrauch ist somit eine Summe aus Energie für O_2- und O_3-Produktion und jener Energie, die für Klimaanlage, Restozonvernichter und sonstige Einrichtungen benötigt wird. Eine getrennte Betrachtung der einzelnen Anlagenkomponenten war nicht möglich, weil das Abschalten einer Komponente zum Abschalten der gesamten Anlage geführt hätte. Für die Berechnung der Energiekosten wurde ein Strompreis von 0,13 €/kWh herangezogen. Dies entspricht jenem der Jahresabrechnung der Anlage für das Jahr 2013.

H_2O_2 wurde in 60 L Gebinden mit einer Konzentration von 30 % angeliefert. Das entspricht einer Massenkonzentration von 333,6 g H_2O_2/L (^20 kg H_2O_2/Gebinde). Die Kosten betrugen pro Gebinde € 250,65 (^8,21 €/kg H_2O_2).

Die Ozonkonzentration im Gas hat ebenfalls einen Einfluss auf die Betriebskosten. Um diesen Einfluss zu quantifizieren, wurde der Energieverbrauch bei konstanter Oxidationsmitteldosierung (Ozon=1,5 g/m^3, H_2O_2=0,75 g/m^3), aber bei variablem Luftvolumenstrom (0,4-2,0 Nm^3/h) und zwei Einstellungen des Rohwasserdurchflusses (Q= 38m^3/h und Q=66 m^3/h) gemessen.

Personalkosten und Energiekosten für Pumpen wurden nicht in die Kalkulation mit einbezogen, damit die Vergleichbarkeit mit Werten aus anderen Studien gegeben bleibt.

5.6.3 Gesamtkosten

Um einen Überblick über die Bandbreite der Gesamtkosten zu erlangen, wurden vier Fallbeispiele berechnet. Diese decken grob gesprochen folgende Einflussfaktoren ab:

- ⇨ Standardeinstellungen (1,5 mg O_3/L; 0,75 mg H_2O_2/L; Kapitel 6.1.2.3) ⇔ reduzierte Oxidationsmitteldosierung (1,0 mg O_3/L; 0,5 mg H_2O_2/L)
- ⇨ Dauerbetrieb ⇔ „On / Off"-Betrieb
- ⇨ Standarddurchfluss (ca. 40 m^3/h) ←→ maximaler Durchfluss (ca. 70 m^3/h)

Eine genaue Beschreibung der einzelnen Fälle befindet sich in Kapitel 6.3.3. Der Zielwert von 5 µg/L (Kapitel 6.1.1.1) wird in allen Fällen eingehalten.

5.6.4 Energieverbrauch

Um den Energieverbrauch, der den Hauptbestandteil der Betriebskosten darstellt, vergleichen zu können, wurde der von Bolton et al. (2001) eingeführte Parameter E_{EO} herangezogen. E_{EO} hat die Einheit [kWh/m^3*Log-Stufe] und wird als jene Energie definiert, die aufgewendet werden muss, um einen Parameter in 1 m^3 Wasser um eine Log-Stufe (90 %) zu reduzieren. Anfangskonzentration (C_i) und Endkonzentration (C_f) in Formel 9 beziehen sich auf den zu entfernenden Stoff.

Die Berechnung erfolgte für den Durchlaufbetrieb nach Formel 9. Diese Formel wird für geringe Konzentrationen angewendet und basiert auf der Annahme einer Reaktion 1.Ordnung. Das bedeutet, dass die Energie, die benötigt wird, um die Konzentration eines Stoffes zu halbieren, unabhängig von der Anfangskonzentration dieses Stoffes ist (Bolton et al., 2001).

Formel 9

$$E_{EO} = \frac{P}{F \log\left(\frac{C_i}{C_f}\right)}$$

P…elektrische Energie (power) [kW]
F…Durchfluss (flowrate) [m^3/h]
C_i…Anfangskonzentration [mol/L]
C_f…Endkonzentration [mol/L]

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Oxidationsmitteldosierung

6.1.1 Voraussetzungen für die Versuchsdurchführung

Vor dem eigentlichen Beginn der Versuche wurden die Voraussetzungen für die Untersuchungen überprüft.

6.1.1.1 Festlegen des Zielwerts

Für die Messstelle Föhrenwald in Bad Fischau (Nr. 323000182 in Abbildung 4) liegen PCE-Messwerte seit den 1990er Jahren vor (Abbildung 31). Momentan liegt die PCE-Konzentration im Bereich des Parameterwerts von 10 µg/L.

Die PCE-Konzentration sinkt nicht kontinuierlich, sondern schwankt, sodass kein genauer Zeitpunkt angegeben werden kann, zu dem sie gesichert unter dem Parameterwert liegen wird. Da eine kontinuierliche Messung von PCE nicht möglich ist, muss ein Zielwert gefunden werden, der auch bei Schwankungen der PCE-Konzentration im Rohwasser die Einhaltung des Parameterwertes im Trinkwasser gewährleistet.

Dieser Zielwert muss unter dem von der Trinkwasserverordnung vorgeschriebenen Parameterwert von 10 µg/L liegen. Liegt der Zielwert zu nahe am Parameterwert, kann es bei Schwankungen der PCE-Konzentration im Rohwasser, unter der Annahme, dass der PCE-Abbau bei gleicher Oxidationsmitteldosierung prozentuell gleich bleibt, zu einer Überschreitung des Parameterwertes kommen. Liegt der Zielwert zu nahe bei 0 µg/L, ist ein hoher Einsatz an Oxidationsmittel nötig, was wiederum mit Kosten verbunden ist.

Zunächst wurden die Schwankungen mit Hilfe einer Regression quantifiziert (Formel 10). Die Standardabweichung der Regression wurde jeweils für Zeiträume von 5 Jahren berechnet und ist in Abbildung 31 jeweils nach der Hälfte des Zeitraums als grün unterbrochene Linie dargestellt (Beispiel: Zeitraum: 2000-2005; Darstellung der Standardabweichung im Jahr 2002).

Formel 10

$$f(x) = y_0 + \mathrm{a} * \mathrm{e}^{-\mathrm{bx}}$$

y_0=6,872

a=2.412.354.672

b=5,04E-4

x=Zeitraum [Jahre]

Aus Abbildung 31 wird sichtbar, dass die Standardabweichung im Lauf der Zeit immer geringer wird. Seit Beginn der Messungen (Zeitraum 1990-1995) ging sie bis zum Zeitraum 2010-2014 von 25 µg/L auf 1,9 µg/L zurück.

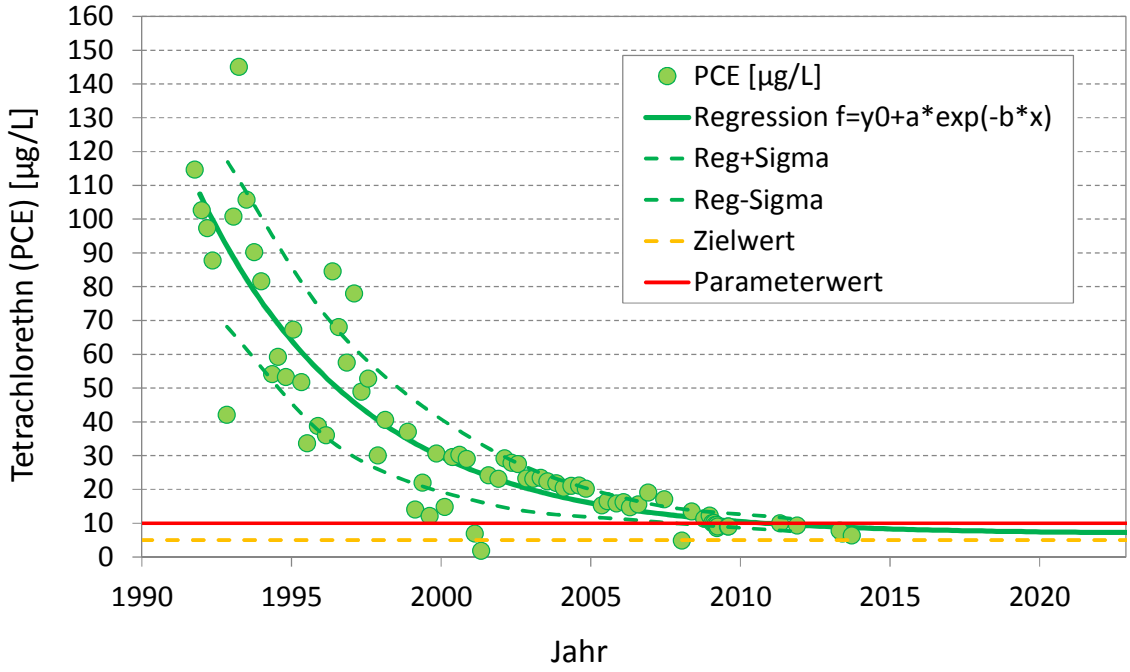


Abbildung 31: Entwicklung der PCE-Konzentration im Untersuchungsgebiet mit Regression (dunkelgrün), Standardabweichung (dunkelgrüne, unterbrochene Linie), Parameterwert (rot) und Zielwert (orange unterbrochene Linie).

Es wurde angenommen, dass auch in Zukunft die Standardabweichung sinken wird und dass sie nicht höher als in den letzten 10 Jahre sein wird (σ=2,8 µg/L). Wird die Standardabweichung verdreifacht, liegen 99,7 % aller Messwerte innerhalb dieses Bereichs. Durch Addition der dreifachen Standardabweichung und des Mittelwerts der PCE-Konzentration der letzten fünf Jahre (9,5 µg/L) ergibt sich, dass 99,9 % aller Werte unter einer PCE-Konzentration von 17,8 µg/L liegen. Das ist die maximal durch Schwankungen erwartete PCE-Konzentration. Bei einem Abbau von 45 % liegen 99,9 % der Werte unter dem Parameterwert.

Auf Basis dieser Berechnung wurde der Zielwert, bis zu dem der Abbau der PCE-Konzentration erfolgen soll, mit der Hälfte des Parameterwerts, also 5 µg/L, definiert. Bei einem Abbau von 70 % liegen 99,9 % der Werte unter dem Zielwert (99,999 % unter dem Parameterwert). Für die Untersuchungen wurde die Einhaltung des Zielwerts, also ein PCE-Abbau von 70 % angestrebt.

6.1.1.2 Ozonproduktion und LVS

Im Vorfeld der Untersuchungen wurde überprüft, ob die Ozonproduktion den Herstellerangaben entspricht. Zu diesem Zweck wurde eine Leistungsfahrt des Ozongenerators bei einem Luftvolumenstrom (LVS) von 1 bzw. 2 Nm^3/h und 93 % Sauerstoff im Zugas durchgeführt. Die Leistung des Ozongenerators wurde während der Leistungsfahrt zwischen 0 % (180 W) und 100 % (2000 W) variiert. Durch die Steigerung der Generatorleistung und bei gleichbleibendem LVS steigt die Ozonkonzentration im Gas.

In Abbildung 32 ist das Ergebnis für einen LVS von 1 Nm^3/h als durchgehende Linie dargestellt. Die unterbrochenen Linien markieren den vom Hersteller angegebenen Leistungsbereich.

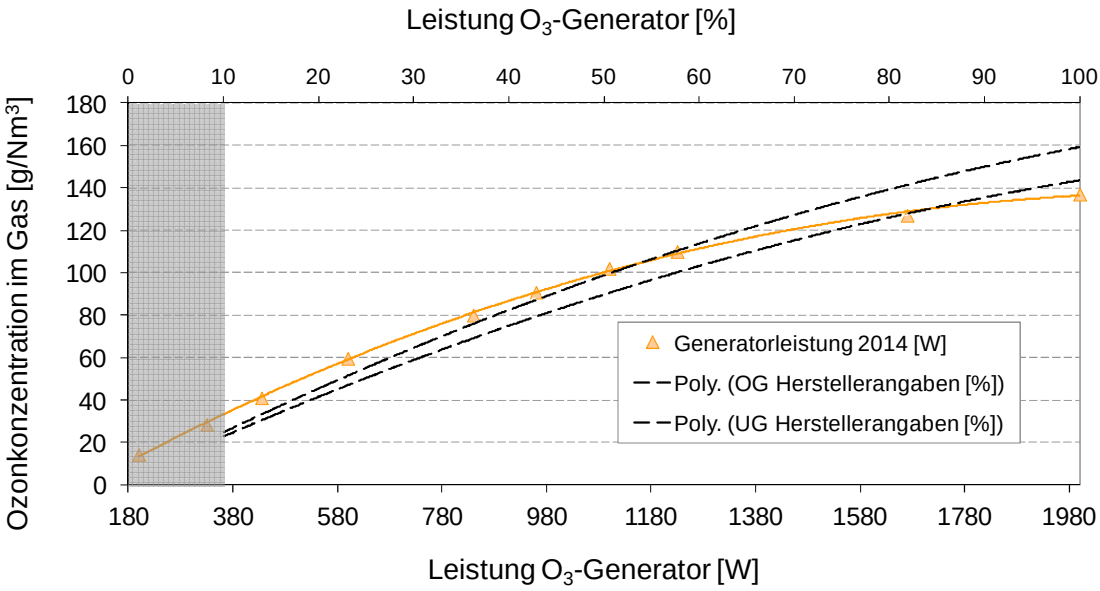


Abbildung 32: Leistungsfahrt des Ozongenerators bei LVS=1 Nm^3/h. Die unterbrochenen Linien geben den Leistungsbereich des Herstellers an.

Das Ergebnis der Leistungsfahrt entsprach den Herstellerangaben und lag für eine Generatorleistung von 450-1150 W bei 45-105 g O_3/h. Das entspricht der Bandbreite des Ozonbedarfs bei Standardeinstellungen (O_3=1,5 mg/L, Q=30-70 m^3/h).

Bis zu einer Generator-Leistung von 1050 W (100 g O_3/h) wurden die Herstellerangeben übertroffen. Über 1050 W lag die Generator-Leistung in dem vom Hersteller angegeben Bereich bzw. knapp darunter. Die maximale Ozonproduktion betrug 137 g O_3/h bei LVS=1 Nm^3/h und 2000 W Leistung. Die Leistungsfahrt für 2 Nm^3/h verlief ähnlich und wurde daher nicht dargestellt.

Die Standardeinstellungen für den Ozongenerator sind in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16: Standardeinstellungen des Ozongenerators

Parameter	Wert	Einheit
Betriebsdruck	0,5	[bar]
Luftvolumenstrom (LVS)	1,0	[Nm^3]
Luftvolumenstrom (LVS)	28	[%]
Sauerstoffgehalt im LVS	93	[% O_2]

Der LVS, der bereits in Kapitel 5.1.2.2 beschrieben wurde, muss sowohl am Ozongenerator als auch in der zentralen Steuerung, also an zwei verschiedenen Stellen, manuell eingegeben werden. Dadurch besteht das Risiko, dass die Werte an Steuerung und

Ozongenerator nicht übereinstimmt. Ist dies der Fall, kommt es entweder zu einer Über- oder einer Unterdosierung von Ozon, was zur Folge haben kann, dass die Ablaufkonzentrationen nicht eingehalten werden können.

Die Kostenersparnis, die durch das Umschalten des LVS erzielt werden kann, ging ebenfalls in die Entscheidung zur Wahl des LVS ein. Sie betrugen im ungünstigsten Fall (Lebensdauer „LAWA“, Q=38 m^3/h Dauerleistung) 4 % der Gesamtkosten. Der potentielle Schaden, der durch Fehler beim Umschalten entstehen kann, wird als größer erachtet, als der Nutzen, der durch eine Kosteneinsparung entsteht (siehe auch Kapitel 6.3.2).

Im Sinne eines einfachen Betriebes wurde der LVS mit 1 Nm^3/h als Standardeinstellung festgelegt (Tabelle 16). Mit diesem LVS kann die gesamte Bandbreite der benötigten Ozonproduktion (45-105 g O_3/h) bei Standardeinstellungen abgedeckt werden, ohne dass ein Umschalten nötig ist.

Dürnecker (2001) beschreibt, dass bei zunehmender Ozonkonzentration im Gas (niedriger LVS) und gleich bleibender Ozondosierung der PCE-Abbau zunimmt. Der Vorteil eines (geringfügig) höheren Abbaus wurde als geringer erachtet, als die Nachteile, die beim Ändern des LVS entstehen könnten.

6.1.1.3 Hintergrundkurve für die Steuerung der Ozonproduktion

Die Hintergrundkurve bildet den Zusammenhang zwischen Ozonproduktion [g/Nm^3] und Generatorleistung [%] ab und dient der Steuerung als Berechnungsgrundlage zur Ermittlung der gewünschten Ozonproduktion. Sie wird manuell in der Steuerung eingegeben und wurde im Zuge der Leistungsfahrt für einen LVS von 1 Nm^3/h ermittelt.

Die Werte, die für die acht in der Steuerung zur Verfügung stehenden Speicherplätze ermittelt wurden, sind in Tabelle 17 angegeben. Der achte Speicherplatz (300 % Generatorleistung) stellt den Endpunkt der Hintergrundkurve dar. Sollte es zu einer Überkorrektur des Ozongenerators kommen (geforderte Leistung >100 %), wird dadurch trotzdem nur das Maximum von 137 g O_3/Nm^3 erzeugt.

Tabelle 17: Hintergrundkurve für LVS=1 Nm^3/h.

Speicherplatz	Generatorleistung	Ozonproduktion
Nr°	[%]	[g/Nm^3]
1	0,5	14,3
2	10	28,5
3	25	59,6
4	35	80
5	50	90,8
6	70	102
7	100	137
8	300	137

Die Hintergrundkurve ist abhängig vom LVS. Bei Änderung des LVS muss auch die Hintergrundkurve neu eingegeben und gegeben falls mittels Leistungsfahrt neu ermittelt werden.

6.1.1.4 Überprüfung der H_2O_2-Dosierung

Die H_2O_2-Dosierung wird mittels Durchflussmesser, der mit der Steuerung verbunden ist, kontrolliert und geregelt. Die Messungen mit Durchflussmesser und Standrohr (Kapitel 5.1.2) stimmten überein. Bei der stichprobenartigen Überprüfung der H_2O_2-Konzentration im Vorlagetank mittels Titration (Kapitel 5.5.3) wurde keine Verminderung der H_2O_2-Konzentration festgestellt.

6.1.1.5 Hydraulische Kapazität und hydraulische Aufenthaltszeit

Zu Beginn der Untersuchungen lag der Zufluss zur Anlage bei max. 69 m^3/h. Der maximale Durchfluss sank im Laufe der Untersuchungen auf 66 m^3/h. Seit der Erneuerung der Förderpumpen (Herbst 2012) ist ein Betrieb zwischen 30-70 m^3/h möglich.

Die hydraulische Aufenthaltszeit im Reaktionsbehälter lag zwischen 14,5 min bei einem Durchfluss von 70 m^3/h und 33,8 min bei Q=30 m^3/h. Wird der Vorlagebehälter mitberücksichtigt, kommt es in etwa zu einer Verdoppelung der hydraulischen Aufenthaltszeit.

Nachdem der Wasserbedarf der Gemeinde im Jahresdurchschnitt bei 38-40 m^3/h liegt, wurde die Anlage standardmäßig in diesem Bereich betrieben. Um flexibel auf einen steigenden Wasserbedarf der Gemeinde (steigende Bevölkerungszahl, Spitzenabdeckung im Sommer etc.) reagieren zu können, besteht die Möglichkeit den Durchfluss auf bis zu 70 m^3/h Dauerleistung zu erhöhen.

6.1.1.6 Reaktordurchmischung

Nur, wenn PCE in Kontakt mit Ozon und H_2O_2 kommt, wird es auch abgebaut. Die Einmischung findet einerseits im statischen Mischer und andererseits im Reaktionsbehälter statt. Bei ungünstigen Strömungsverhältnissen im Reaktionsbehälter können sich Kurzschlussströmungen im Inneren des Reaktionsbehälters bilden, wodurch keine vollständige Durchmischung stattfindet. Die Kontaktzeit für einen Teil des Wassers im Reaktor wird deutlich verkürzt, was einen reduzierten PCE-Abbau zur Folge haben kann.

Zur Überprüfung, ob in den Reaktoren vollständige hydraulische Durchmischung herrscht, wurden Tracerversuche durchgeführt. Da es sich um eine Trinkwasseraufbereitung handelt, wurde auf jegliche Zugabe von Fremdstoffen verzichtet und Ozon als Tracer eingesetzt. Um möglichst ungünstige Verhältnisse zu simulieren, wurden die Versuche bei minimaler Aufenthaltszeit und maximaler Pumpenleistung (Q=69 m^3/h) durchgeführt. Die Randbedingungen des Versuchs, sind in Tabelle 18 angegeben.

Die Versuche wurden exemplarisch im Reaktionsbehälter (R 1) durchgeführt, weil dieser einerseits für den Abbauprozess relevanter ist als der Vorlagebehälter und andererseits die Ozonkonzentrationen im Zulauf des Vorlagebehälters so niedrig war, dass Tracerversuch für diesen Behälter nicht aussagekräftig durchgeführt werden konnten. Nachdem der Vorlagebehälter gleich konstruiert ist wie der Reaktionsbehälter, ist das Ergebnis des Reaktionsbehälters auch für den Vorlagebehälter gültig.

Tabelle 18: Randbedingungen während der Tracerversuche und Anfangswerte für die Berechnung. Abkürzungsverzeichnis für die Formeln.

Randbedingungen Versuch	Variable	Wert	Einheit
Durchfluss	Q	69	[m^3/h]
Volumen Reaktionsbehälter	V	16,9	[m^3]
Generatorleistung bei t=0		100 (2000)	[%] ([W])
Generatorleistung bei t=t		0 (180)	[%] ([W])
Luftvolumenstrom O_3-Generator		2	[Nm^3/h]
Werte für Berechnung (Ergebnisse der Leistungsfahrt)			
Zeitkonstante (Q/V= Volumenwechsel/h)	τ	4,08	[1/h]
O_3-Konzentration im Zulauf bei t=0	c_0	4,35	[mg/L]
O_3-Konzentration im Ablauf bei t=0	c_{04}	4,11	[mg/L]
O_3-Konzentration im Zulauf bei t=t	c_{in}	0,2	[mg/L]
O_3-Konzentration im Ablauf bei t=t	c	gesucht	[mg/L]

Für den Tracerversuch wurde zunächst auf eine konstante Ozonkonzentration von c_0=4,35 mg/L aufgelüftet. Um den Ozonzerfall möglichst gering zu halten und der Tracer (Ozon) möglichst gut sichtbar bleibt, wurde kein H_2O_2 dosiert. Die O_3-Konzentration im Zulauf (c_0) war unter konstanten Ausgangsbedingungen (Steady State; t=0) fast genauso hoch, wie die im Ablauf (c_{04}).

Anschließend wurde die Ozondosierung so weit wie möglich gedrosselt. Dies war bis zu einer Ozonkonzentration im Zulauf von c_{in}=0,2 mg/L möglich, weil ein vollständiges Abschalten des Ozongenerators zum geregelten Herunterfahren der gesamten Anlage geführt hätte und damit eine Fortsetzung des Tracerversuchs unmöglich geworden wäre.

Die Ozonkonzentration im Ablauf (Abklingkurve) wurde während der Versuche zum einen amperometrisch und spektrometrisch gemessen und zum anderen unter der Annahme einer vollständigen Durchmischung berechnet.

Für die Berechnung der Abklingkurve wurde die in Formel 11 angegebene Differenzialgleichung herangezogen.

Formel 11

$$V \cdot \frac{dc}{dt} = Q \cdot c_{in} - Q \cdot c - k_a \cdot c \cdot V$$

Der Zerfall von Ozon wurde mit der Abbaurate k_a (siehe Formel 12) berücksichtigt.

Formel 12

$$k_a = \frac{Q}{V} \cdot \frac{(c_0 - c_{04})}{c_{04}}$$

Die Lösung der Differentialgleichung ist in Formel 13 angegeben.

Formel 13

$$c = -\frac{e^{-t\cdot\left(\frac{1}{\tau}+k_a\right)} \cdot \left(\frac{1}{\tau}\cdot c_{in} - c_o \cdot \left(\frac{1}{\tau}+k_a\right)\right)}{\left(\frac{1}{\tau}+k_a\right)}$$

In Abbildung 33 ist die berechnete Abklingkurve (durchgehende Linie) im Vergleich zu den gemessenen Abklingkurven dargestellt. Die Abklingkurve wurde sowohl amperometrisch als Ozonkonzentration mit der Sonde „Orbisphere“ gemessen (unterbrochene Linie), als auch spektrometrisch als Absorption mit der Sonde „S:can“ (strichpunktierte Linie). Auf der linken Ordinate ist die Ozonkonzentration abzulesen, auf der rechten Ordinate die Absorption.

Die gemessenen Kurven von Absorption und Ozonkonzentration sind bei entsprechender Skalierung der Achsen nahezu deckungsgleich, was auf die Verlässlichkeit der Messwerte schließen lässt Die Abklingkurve der O_3-Konzentration, die sich rein rechnerisch bei voller Durchmischung ergibt, wird in Abbildung 33 mit durchgehender Linie dargestellt. Die berechnete Kurve ist mit den gemessenen Kurven quasi ident. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass der Reaktionsbehälter vollständig durchmischt ist und keine Kurzschlussströmungen auftreten, die zu einer Verkürzung der Aufenthaltszeit führen könnte.

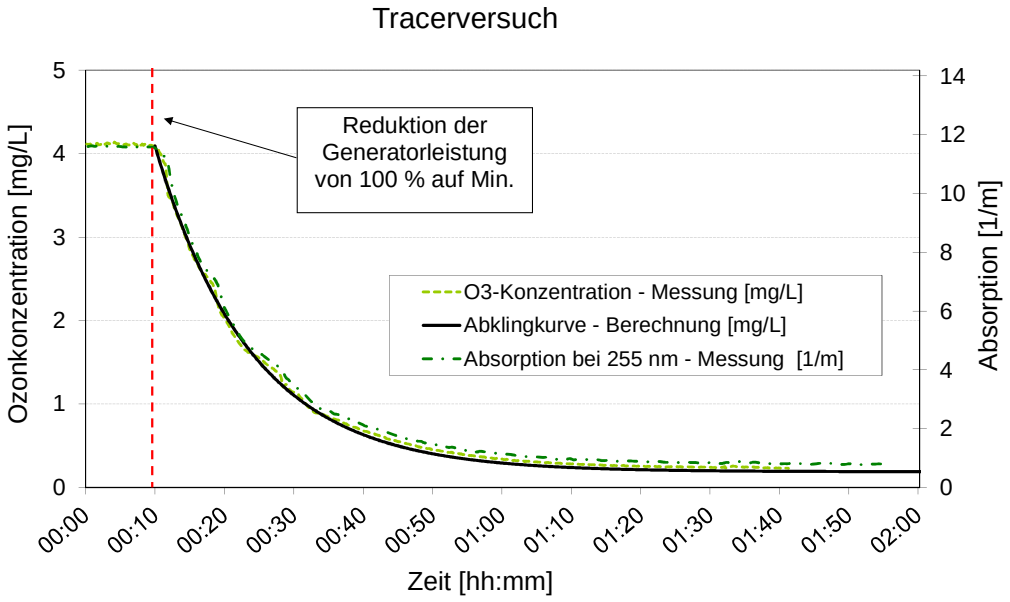


Abbildung 33: Tracerversuch im Reaktionsbehälters: Experimentell (Sonden: Orbisphere und S:can) und rechnerisch ermittelte Abklingkurven.

Nachdem ein Großteil der Reaktion von O_3/H_2O_2 mit PCE innerhalb der ersten 20-30 sec. stattfindet (Sunder und Hempel, 1997), ist die Kontaktzeit für den Abbau nicht ausschlaggebend. Viel wichtiger ist die Ozontransferrate (engl.: ozone transfer efficiency). Diese ist hauptsächlich von der O_3-Konzentration im Gas (je höher, umso besser die Transferrate) und der Einmischung in die Flüssige Phase (im vorliegenden Fall: statischer Mischer) abhängig (Aieta et al., 1988).

Eine - im Vergleich zur Reaktionszeit - lange hydraulische Aufenthaltszeit von 14,7 min. bzw. 13,5 min. (Reaktionsbehälter + Vorlagebehälter) ist daher weniger für den PCE-Abbau von Bedeutung, sondern dient vielmehr dazu, dass Restozon aus dem Wasser entweichen kann.

6.1.2 Optimierung der Oxidationsmitteldosierung zur PCE-Entfernungen

6.1.2.1 Ozondosierung

Zur Feststellung der optimalen Ozondosierung wurde das Oxidationsmittelverhältnis auf den aus der Literatur bekannten Wert von H_2O_2:O_3=0,5 g/g fixiert (Dürnecker, 2001; Werderitsch, 1998) und die Dosierung von Ozon und H_2O_2 unter Einhaltung dieses Verhältnisses variiert (Kapitel 5.3.2). Bei einem fixen Verhältnis steht die PCE-Entfernung in direktem Zusammenhang mit der Ozondosierung: Je mehr Ozon dosiert wird, desto mehr PCE wird abgebaut (Abbildung 34).

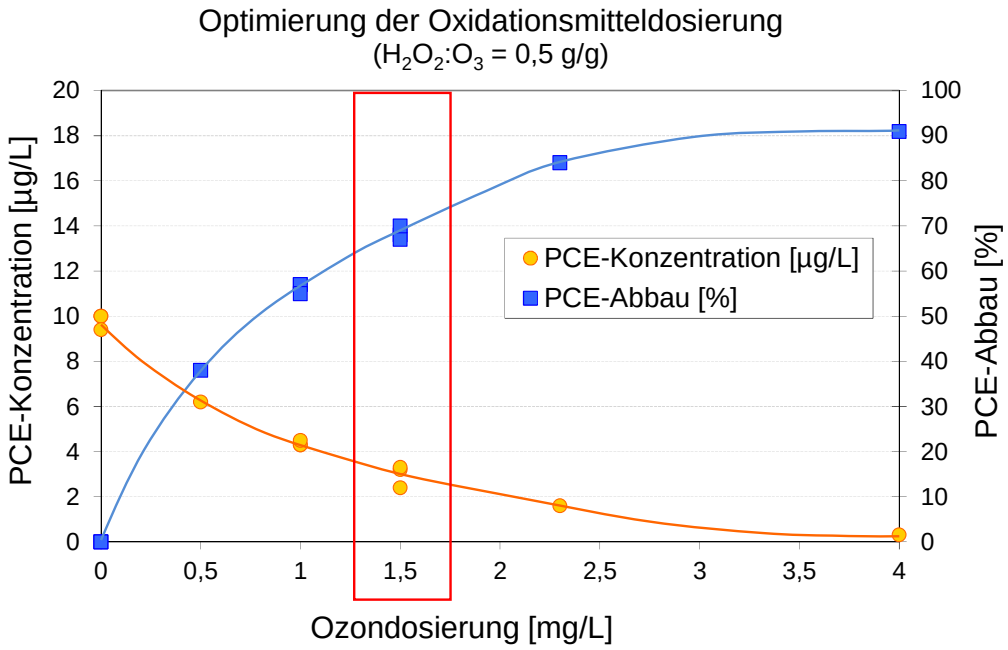


Abbildung 34: PCE-Entfernung bzw. -Konzentration nach der Dosierung unterschiedlicher Mengen von Ozon bei einem Verhältnis H_2O_2:O_3=0,5.

Mit einer Einstellung von O_3=1,5 mg/L, H_2O_2=0,75 mg/L wurden etwa 70 % der PCE-Konzentration abgebaut. Dies entsprach einer Konzentration von 3 µg PCE/L im Ablauf. Mit dieser Einstellung kann der Zielwert von 5 µg/L auch bei den zu erwartenden Schwankungen (Kapitel 6.1.1.1) eingehalten werden. Sie wurden als Standardeinstellungen definiert.

Eine Steigerung des Abbaus auf 90 % war mit einer Oxidationsmitteldosierung von 4 mgO_3/L und 2 mg H_2O_2/L möglich. Die Reduktion der Oxidationsmitteldosierung auf 1,0 mg O_3/L und 0,5 mg H_2O_2/L ergab einen PCE-Abbau von 55 % (PCE-Konzentration im Ablauf: 4,5 µg/L).

6.1.2.2 Verhältnis der Oxidationsmittel

Für die Optimierung des Oxidationsmittelverhältnisses wurde die Ozondosierung mit 1,5 mg/L fixiert und das Verhältnis von H_2O_2:O_3 variiert (Abbildung 35). Alle Einstellungen wurden in Kapitel 5.3.2 angegeben.

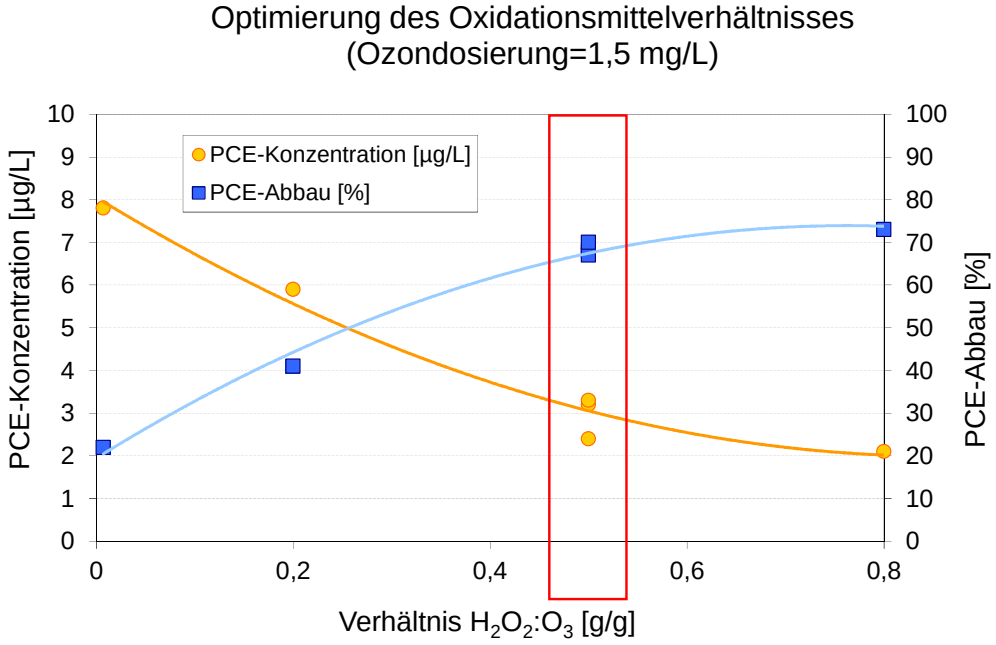


Abbildung 35: PCE-Entfernung bzw. -Konzentration bei unterschiedlichen Verhältnis H_2O_2:O_3=0,5 und einer Ozondosierung von 1,5 mg/L.

Je höher der Anteil von H_2O_2 (bei gleicher O_3-Dosierung) ist, umso mehr PCE wird abgebaut. Ohne H_2O_2-Dosierung wird etwa 20 % der PCE-Konzentration abgebaut. Bei einem Verhältnis H_2O_2:O_3=0,5 g/g beträgt der Abbau ca. 70 %; Wird das Verhältnis auf 0,8 erhöht, verbessert sich der Abbau im Vergleich zu einem Verhältnis von 0,5 nur um 2 Prozentpunkte.

Das optimale Verhältnis von H_2O_2:O_3 ist abhängig von der Wassermatrix und muss für jedes Untersuchungsgebiet neu bestimmt werden (Aieta et al., 1988). In der Literatur wird ein optimales Verhältnis von H_2O_2:O_3 mit 0,4 g/g (Werderitsch 1998) bzw. mit 0,5 g/g (Past, 2007) angegeben. Durch eine Steigerung dieses Verhältnisses bis 0,8 erhöhte sich der Abbau bei Dürnecker (2001) geringfügig. Verhältnisse >0,8 g/g erbrachte keine Steigerung der Abbauleistung.

Die Bildung von Nebenprodukten (z.B. Bromat, Kapitel 6.1.4.1) und die Einhaltung der Grenzwerte für O_3 und H_2O_2 (Kapitel 6.1.4.4) hatten neben der Abbaueffizienz von PCE ebenfalls Einfluss auf die Wahl des Verhältnisses.

6.1.2.3 Standardeinstellungen für den Betrieb der Anlage

Die Wahl der Standardeinstellungen erfolgte in Hinsicht auf PCE-Entfernung, Betriebssicherheit, Wirtschaftlichkeit und Benutzerfreundlichkeit.

Für die Oxidationsmitteldosierung gilt: Wird zu wenig O_3 und H_2O_2 dosiert, wird PCE unzureichend abgebaut, wird zu viel dosiert, steigen die Aufbereitungskosten, ohne Verbesserung der Trinkwasserqualität.

Ab einer *Oxidationsmitteldosierung* von O_3=1,0 mg/L und H_2O_2=0,5 mg/L kann der Parameterwert für PCE eingehalten werden. Unter Anbetracht der Tatsache, dass die Kosten (Kapitel 6.3.3) bei einer Ozondosierung von 1,5 mg/L nicht wesentlich steigen, wurde 1,5 mg O_3/L als Standarddosierung für eine sichere Aufbereitung gewählt.

Ein *Standardverhältnis* von H_2O_2:O_3=0,5 g/g wurde gewählt, nachdem bei einem höheren Verhältnis kein wesentlich höherer Abbau erfolgt und, weil bei diesem Verhältnis mit keiner Bromatbildung zu rechnen ist (Kapitel 6.1.4.1)

Der *Standarddurchfluss* wurde mit 40 m^3/h festgelegt, weil dies dem durchschnittlichen Jahreswasserverbrauch der Gemeinde entspricht. Auf Wunsch des Auftraggebers ist ein Betrieb der Anlage zwischen 30-70 m^3/h möglich.

Die Anlage wurde standardmäßig mit 1 Nm^3/h *LVS* betrieben. Der Durchfluss durch die Sonde wurde konstant auf 170 L/h gehalten. Die Einstellungen, die als Standardeinstellungen definiert wurden, wurden in Tabelle 19 zusammengefasst. Bei diesen Einstellungen werden 70 % der PCE-Konzentration abgebaut und der Zielwert sowie alle relevanten Grenzwerte (Bromat, O_3, H_2O_2) eingehalten.

Tabelle 19: Standardeinstellungen für die Anlage

Parameter	Wert	Einheit
Durchfluss	40 (möglich: 30-70)	[m^3/h]
Ozondosierung	1,5	[g/m^3]
Wasserstoffperoxiddosierung	0,75	[g/m^3]
Verhältnis H_2O_2:O_3	0,5	[g/g]
LVS (Luftvolumenstrom)	1,0	[Nm^3/h]
Sondendurchfluss	170	[L/h]

Bei einer ähnlichen Ausgangskonzentration von PCE (ca. 10 mg/L) und einem ähnlichen Abbau (ca. 70 %) lag die Ozondosierung bei Werderitsch (1998) bei 4 mg/L Ozon. Der gleiche Abbau konnte bei den eigenen Versuchen und bei Dürnecker (2001) mit einer deutlich geringeren Ozondosierung von 1,5 mg/L erreicht werden. Ein Grund dafür könnte eine höhere Effizienz des Oxidationsmitteeintrags sein. Diesem Sachverhalt wurde aber nicht näher nachgegangen.

6.1.3 Verlauf des PCE-Abbaus in den Anlagenteilen

In Zuge der Untersuchungen wurde festgestellt, in welchen Teilen der Anlage der höchste PCE-Abbau stattfindet.

Dieser Versuch wurde mit maximalem Durchfluss (Q=68 m^3/h) und mit reduzierter Oxidationsmitteldosierung (O_3=1,0 mg/L; H_2O_2 =0,5 mg/L) durchgeführt, um die ungünstigen Bedingungen (minimale hydraulische Aufenthaltszeit, min. Oxidationsmitteldosierung) zu simulieren. In Tabelle 20 wurden die Fließzeiten zwischen den Messpunkten angegeben.

Tabelle 20: Fließzeiten zwischen den einzelnen Messpunten

Messpunkte	Anlagenteile	Dauer	Einheit
P1	Zulauf	-	-
P1*	Oxidationsmitteldosierung	-	-
P1*-P2	Oxidationsmitteleintrag → Messpunkt P2	4	sec.
P2-P4	Aufenthaltszeit Reaktor 1 (Zulauf-Ablauf Reaktionsbehälter)	14,9	min.
P4-P5	Aufenthaltszeit Reaktor 2 (Zulauf-Ablauf Vorlagebehälter)	13,7	min.

In Abbildung 36 ist der zeitliche Verlauf des PCE-Abbaus dargestellt. Die Zeit wurde ab der Oxidationsmitteldosierung (Zeitpunkt t=0 min.) gemessen.

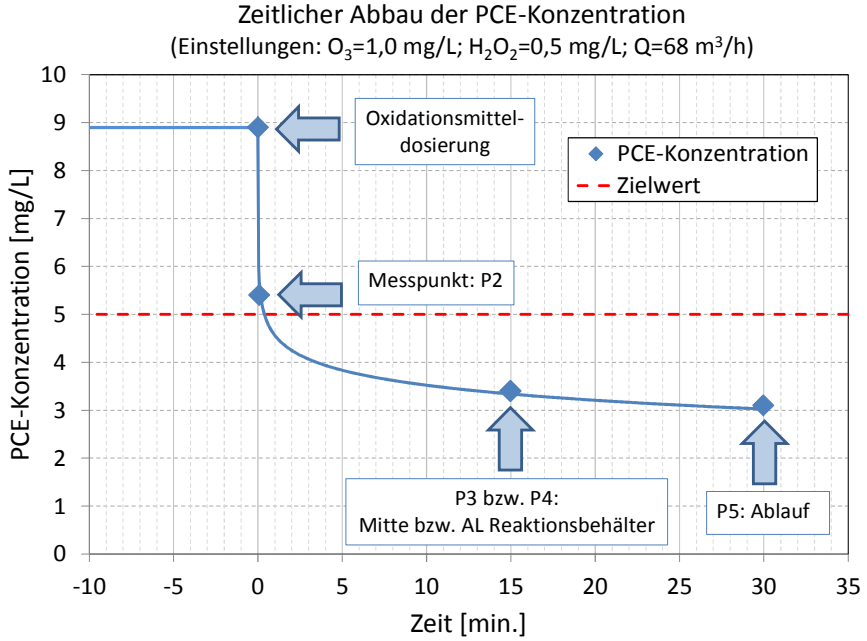


Abbildung 36: Abbau der PCE-Konzentration in den Messpunkten. Einstellungen: O_3=1,0 mg/L; H_2O_2=0,5 mg/L; Q=68 m^3/h; P1, P2, P3, P4, P5 = Messpunkte.

Der PCE-Abbau folgte einem logarithmischen Verlauf und betrug trotz der ungünstigen Bedingungen insgesamt mehr als 65 %. 40 % der PCE-Konzentration wurden innerhalb von

4 sec. zwischen Oxidationsmitteleintrag und Messpunkt P2 abgebaut. Im Reaktionsbehälter (zwischen Messpunkt P2 und P3 bzw. P4) wurden weitere 20 % abgebaut.

Für den Messpunkt in der Mitte des Reaktionsbehälters (P3) konnte keine Fließzeit ermittelt werden. Die PCE-Konzentration in Messpunkt P3 war gleich jener im Ablauf dieses Reaktors (P4). Dies ist ein weiterer Beweis dafür, dass vollkommene Durchmischung in diesem Reaktor herrscht (Kapitel 6.1.1.6).

Der Großteil des PCE-Abbaus fand direkt nach der Einmischung der Oxidationsmittel statt. Nach dem Reaktionsbehälter ist die Reaktion abgeschlossen. Im Vorlagebehälter findet (wie vorgesehen) kein PCE-Abbau statt. Die geringe Differenz, die zwischen zu und Ablauf gemessen wurde liegt im Bereich der Messgenauigkeit.

Die hydraulische Verweilzeit ist im vorliegenden Fall für den Abbau nicht limitierend (siehe auch Kapitel 6.1.1.6). Theoretisch könnte sie also noch verkürzt werden, wodurch eine größere Durchflussmenge möglich wäre.

6.1.4 Unerwünschte Wasserinhaltsstoffe nach der Oxidation

PCE wird bei Anwendung von AOP (O_3/H_2O_2) vollständig mineralisiert (Sunder und Hempel, 1997). Bei den Untersuchungen wurde keine Bildung von Abbauprodukten (z.B. Trichlorethen, 1,1-Dichlorethen) festgestellt. Allerdings können sich aufgrund der Rohwasserzusammensetzung und der Höhe der Oxidationsmitteldosierung andere unerwünschte Nebenprodukte bilden. Dieser Sachverhalt wird in den nächsten Kapiteln diskutiert.

6.1.4.1 Bromat

Bromid ist in Süßwasser in Konzentrationen von einigen µg/L bis einige mg/L enthalten (Magazinovic et al., 2004) und in diesen Konzentrationen nicht toxisch (Flury und Papritz, 1993). Durch anthropogene Aktivitäten, wie chemische Industrie oder Kohleabbau, kann es zum Anstieg der Bromidkonzentrationen im Wasser kommen (Valero und Arbós, 2010). Im Inlandwasser erfolgt die Erhöhung der Bromidkonzentration hauptsächlich durch anthropogene Aufsalzung, da sich Bromid als Begleition in Kali- und Natriumchloridsalzen befindet (Haag et al., 1982).

Bei der Oxidation mit O_3 (auch bei der erweiterten Oxidation unter Verwendung von Ozon) kann es, in Gegensatz z.B. zu Photokatalyse und Fenton-Prozess, in Anwesenheit von Bromid potentiell zur Bildung von Bromat kommen (Linden und Mohseni, 2014), einem Stoff, der als potentiell krebserregend eingestuft wird (Bull und Cottruvo, 2006; Myllykangas et al., 2003). In der Trinkwasserverordnung (BGBL, 2001) ist daher der Parameterwert für Bromat mit 10 µg/L festgelegt.

Von Gunten (2006) gibt an, dass das Potential der Bromatbildung bei gleich bleibendem Verhältnis von H_2O_2:O_3 (0,5 g/g) steigt, umso höher die Dosierung der Oxidationsmittel ist. Sind im Rohwasser hohe Konzentrationen von Bromid und hohe Konzentrationen des zu

entfernenden Spurenstoffes vorhanden, kann dies dazu führen, dass der Parameterwert für Bromat überschritten wird, bevor der Parameterwert für den Spurenstoff unterschritten wird. Nachdem nicht beide Parameterwerte unterschritten werden können, ist die Bromatbildung in so einem Fall der limitierende Faktor dafür, dass das Verfahren nicht eingesetzt werden kann.

Das Verhältnis von H_2O_2:O_3 spielt eine entscheidende Rolle bei der Bildung von Bromat. Von Gunten und Hoigné (1994) haben untersucht, dass die Bildung von Bromat bei einem Verhältnis von 0,35 g/g und einer konstanten Ozondosierung von 2 mg/L ein Maximum erreicht. Bei höheren Verhältnissen gewinnt die Bildung von OH-Radikalen an Bedeutung und die Bildung von Bromat tritt in den Hintergrund.

Die Analysen haben gezeigt, dass die Bromidausgangskonzentration im vorliegenden Rohwasser knapp an der Bestimmungsgrenze von 10 µg/L und im Mittel bei 12 µg/L liegt. Aufgrund dieser geringen Bromidkonzentrationen, besteht nur ein geringes Potential zur Bromatbildung. Zur Untersuchung der Bromatbildung wurde bei einer konstanten Ozondosierung (1,5 mg/L) das Verhältnis H_2O_2:O_3 variiert. Die Versuche wurden mit Verhältnissen (H_2O_2:O_3) von 0,0 / 0,2 / 0,5 und 0,8 g/g durchgeführt.

Die höchste Bromat-Konzentration (8 µg/L) wurde bei einer Ozondosierung von 1,5 mg/L ohne H_2O_2–Dosierung gemessen und lag unter dem Parameterwert von 10 µg/L. Ab einem Verhältnis von H_2O_2:O_3=0,5 lagen die Werte für Bromat unter der Bestimmungsgrenze von 5 µg/L (Abbildung 37). Werte, die unter der Bestimmungsgrenze lagen, wurden in Abbildung 37 knapp unterhalb der Bestimmungsgrenze dargestellt.

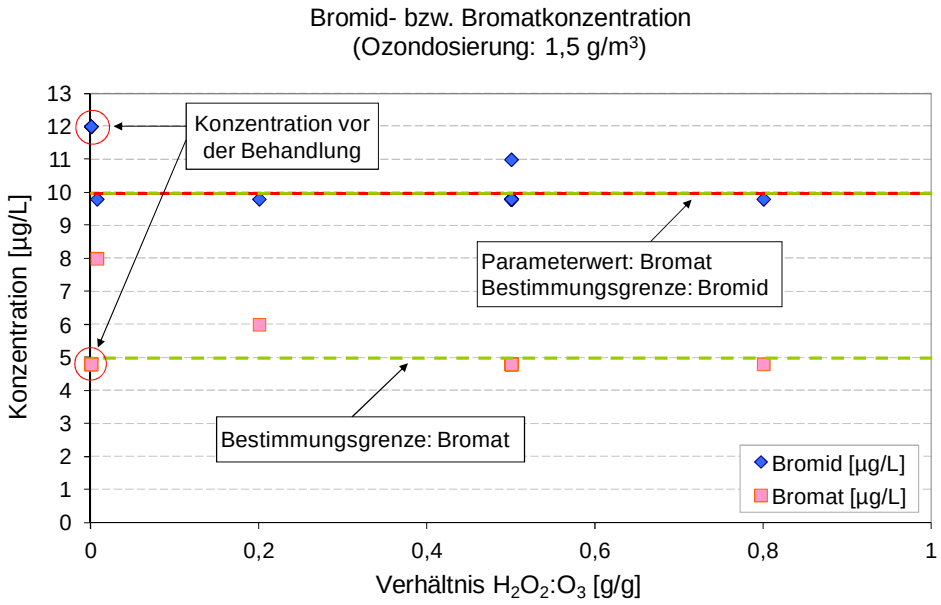


Abbildung 37: Bromid- bzw. Bromatkonzentration vor und nach der AOP-Behandlung mit einer Ozondosierung von 1,5 mg/L und unterschiedlichen Dosierungen von H_2O_2.

Die Bildung von Bromat wird durch das Verhältnis von H_2O_2:O_3 beeinflusst. Je mehr H_2O_2 im Verhältnis zu O_3 eingesetzt wird, umso weniger Bromat wurde gebildet. Bestätigt werden

diese Ergebnisse auch bei (Dürnecker, 2001), wo ebenfalls eine geringere Bromatbildung mit steigendem Verhältnis von H_2O_2:O_3 gemessen wurde.

Für den Fall, dass die H_2O_2-Dosierung ausfällt, ist aufgrund der geringen Bromidkonzentration im Rohwasser nicht damit zu rechnen, dass der Parameterwert für Bromat überschritten wird.

Andere Einflussfaktoren für die Bildung von Bromat, wie z.B. Alkalinität, Kontaktzeit und Temperatur waren aufgrund der geringen Bromidkonzentrationen im Rohwasser nicht kritisch. Eine gute Zusammenfassung zu diesem Thema befindet sich bei Dürnecker (2001).

6.1.4.2 Mutagenität

Mutagenität kann bei der Oxidation in Anwesenheit von Bromid entstehen. Durch AOP mit O_3 und H_2O_2 in einem Verhältnis von O_3:H_2O_2=0,3-0,7 [g/g] wurde beobachtet, dass die Mutagenität zurückgeht (Myllykangas et al., 2003).

Aufgrund der geographischen Nähe zum Wasserwerk der MA 31 in Moosbrunn und der Ähnlichkeit der Gegebenheiten, wurde auf das für dieses Wasserwerk erstellte Gutachten betreffend das mutagene und gentoxikologische Potential von Haider (2006) zurückgegriffen. Die Proben wurden für dieses Gutachten mit einer Testbatterie untersucht, die Mutagenitätstests mit Bakterien (Ames-Test), Comet-Assay mit Säugetierzellen und Kleinkerntests mit Pflanzenzellen umfasste.

Unter den Betriebsbedingungen erbrachte keiner der Tests einen Hinweis auf die Entstehung mutagener bzw. gentoxischer Effekte.

6.1.4.3 Adsorbierbare, organisch gebundene Halogene (AOX)

AOX können durch die Oxidation von organischen Verbindungen im Rohwasser gebildet werden. Dabei handelt es sich um einen unspezifischer Summenparameter, der keine exakte Aussage über die toxische Relevanz organischer Halogenverbindungen erlaubt (Müller, 1995). Als „Screening-Test“ hat dieser Parameter aber dennoch seine Berechtigung (Schulze-Rettmer, 2001), weil einige halogenorganischen Verbindungen im Verdacht stehen krebserregend zu sein (Drewes und Jekel, 1998). Nicht alle AOX sind toxisch. Sind AOX vorhanden, können toxische Verbindungen darunter sein, sind keine AOX vorhanden kann dieses Risiko ausgeschlossen werden.

Im Zuge dieser Untersuchungen wurden AOX bei zwei unterschiedlichen Ozon-Dosierungen (1,0 und 1,5 g/m^3) und einem Oxidationsmittelverhältnis von H_2O_2:O_3=0,5 bei einem Durchfluss von 68 m^3/h im Ablauf des Reaktionsbehälters überprüft.

Bei der Rohprobe lag die AOX-Konzentration bei 15 µg/L. Die Konzentration der beiden behandelten Proben lag unter der Bestimmungsgrenze von 10 µg/L. Während der Oxidation kam es zu keiner Bildung von AOX. Die geringe im Grundwasser enthaltene AOX-Konzentration wurde durch die Oxidation weiter reduziert. Alle Messergebnisse befinden sich in Anhang 9.3.

6.1.4.4 Restkonzentration an Oxidationsmittel

Die Restkonzentration an Ozon bei Abgabe an den Verbraucher ist im Österreichischen Lebensmittelbuch (BMGFJ, 2007) mit 0,05 mg/L begrenzt. In Abbildung 38 wurde die Ozonkonzentration im zeitlichen Verlauf, unter stationären Bedingungen (O_3=1,0 mg/L, H_2O_2=0,5 mg/L, Q=68 m^3/h) dargestellt. Als rote unterbrochene Linie ist der Grenzwert für Ozon im Ablauf eingezeichnet.

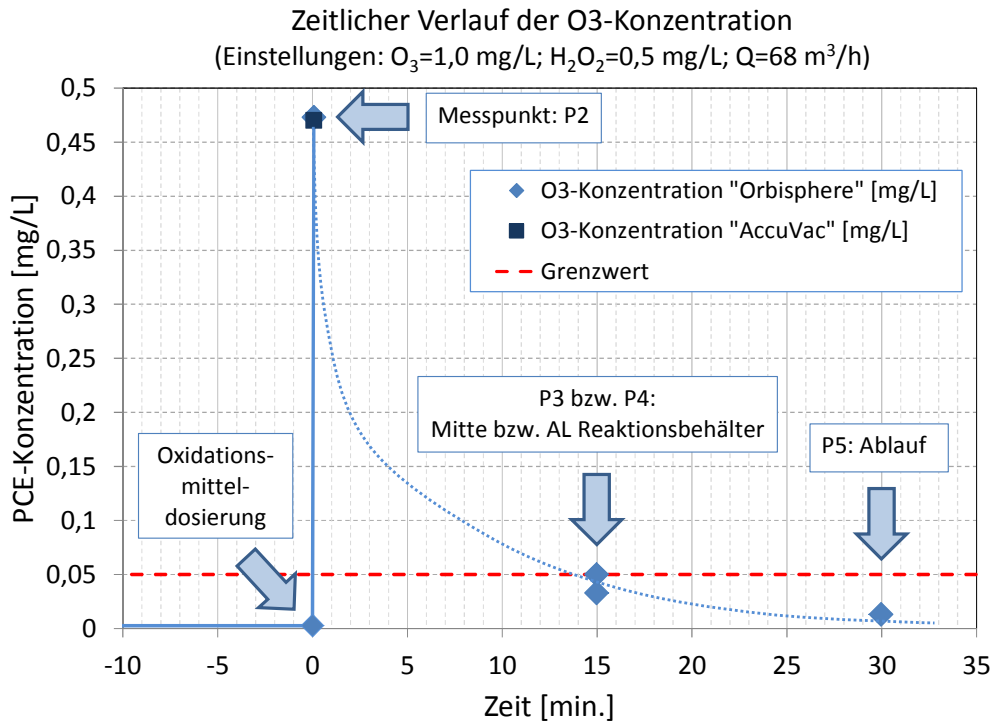


Abbildung 38: Ozonkonzentration im Verlauf der Anlage gemessen mit der Sonde „Orbisphere“ und mit Küvettentests „AccuVac“

Die Ozonkonzentration wurde in allen Messpunkten mit der Sonde „Orbisphere“ gemessen. In Messpunkt P2 wurde die Messung mittels Küvettentest („AccuVac“) überprüft. Die beiden Werte stimmten in diesem Punkt mit O_3=0,47 mg/L überein.

Die Ozonkonzentration stieg nach der Oxidationsmitteldosierung schlagartig auf einen Wert von 0,47 mg/L (P2) und nahm nach diesem Maximum logarithmisch ab. In der Mitte (P3) bzw. im Ablauf (P4) des Reaktionsbehälters waren die Ozonkonzentrationen annähernd gleich (0,05 bzw. 0,033 mg/L). Sie lag in P4 bereits unter dem Grenzwert von 0,05 mg/L. Im Ablauf (P5) sank sie weiter auf 0,013 mg/L ab.

Unter Standardbedingungen (O_3=1,5 mg/L, H_2O_2=0,75 mg/L, Q=40 m^3/h) wurde die Restozonkonzentration im Ablauf (P5) mit Küvettentest („AccuVac“) gemessen. Sie lag mit 0,038 mg/L ebenfalls unter dem Grenzwert.

Die Restkonzentration von H_2O_2, die bei Abgabe an den Verbraucher nicht überschritten werden darf, beträgt 0,1 mg/L (BMGFJ, 2007). Der Beweis für die Einhaltung der H_2O_2-Konzentration im Ablauf wurde indirekt geführt: Da Ozon sehr rasch mit H_2O_2 reagieren,

können die beiden Oxidationsmittel nicht gleichzeitig im Wasser vorhanden sein. Kann - wie im vorliegenden Fall - eine Restkonzentration an Ozon nach der Dosierung von H_2O_2 gemessen werden (z.B. Messpunkt P2: Zulauf Reaktionsbehälter), bedeutet das, dass bereits hier kein H_2O_2 mehr vorhanden ist und somit auch nicht im Ablauf der Anlage (P5). Eigene Messungen der H_2O_2-Konzentration im Ablauf wurden nicht durchgeführt.

6.2 Automatisierung der Anlagenüberwachung

Die Erkenntnisse aus Kapitel 6.1 ergaben, dass die Entfernung von PCE grundsätzlich mit AOP (O_3/H_2O_2) im Untersuchungsgebiet möglich ist. Sie bilden die Grundlage für die Untersuchungen der folgenden Kapitel.

In Kapitel 6.2.1 wird beschrieben, bis zu welchen Grenzen der Oxidationsmitteldosierung die Grenzwerte im Ablauf eingehalten werden können. Die Wahl eines für die Überwachung des Prozesses geeigneten Parameters und einer geeigneten Sonde wird in den Kapiteln 6.2.2 und 6.2.4 behandelt. Der optimale Messpunkt, an dem die Sonde eingesetzt werden sollte, wird in Kapitel 6.2.3 erläutert. In Kapitel 6.2.5 wird behandelt, wie mit der Problematik der Schwankungen des Messsignals umgegangen wurde. Schließlich wird in Kapitel 6.2.6 die Parametrisierung der Ergebnisse aus den Kapiteln 6.2.1 und 6.2.5 beschrieben, die für die Automatisierung der Überwachung erforderlich war.

Die Konzepte zu den einzelnen Kapiteln wurden bereits in Kapitel 5.4 beschrieben.

6.2.1 Bestimmung der Grenzen der Oxidationsmitteldosierung

Bei Standardeinstellungen (O_3=1,5 mg/L; H_2O_2=0,75 mg/L; Kapitel 6.1.2.3) werden im Fall des vorliegenden Grundwassers alle Grenzwerte im Ablauf eingehalten. Für die Automatisierung der Überwachung ist es aber notwendig festzustellen, inwiefern die Oxidationsmitteldosierungen variiert werden können, sodass die Grenzwerte im Ablauf gerade noch eingehalten werden. Auf diese Weise ergibt sich der Betriebsbereich der Anlage (siehe auch Kapitel 6.2.6). In Kapitel 5.4.1 wurden die dafür untersuchten Einstellungen beschriebenen und in Abbildung 39 graphisch dargestellt.

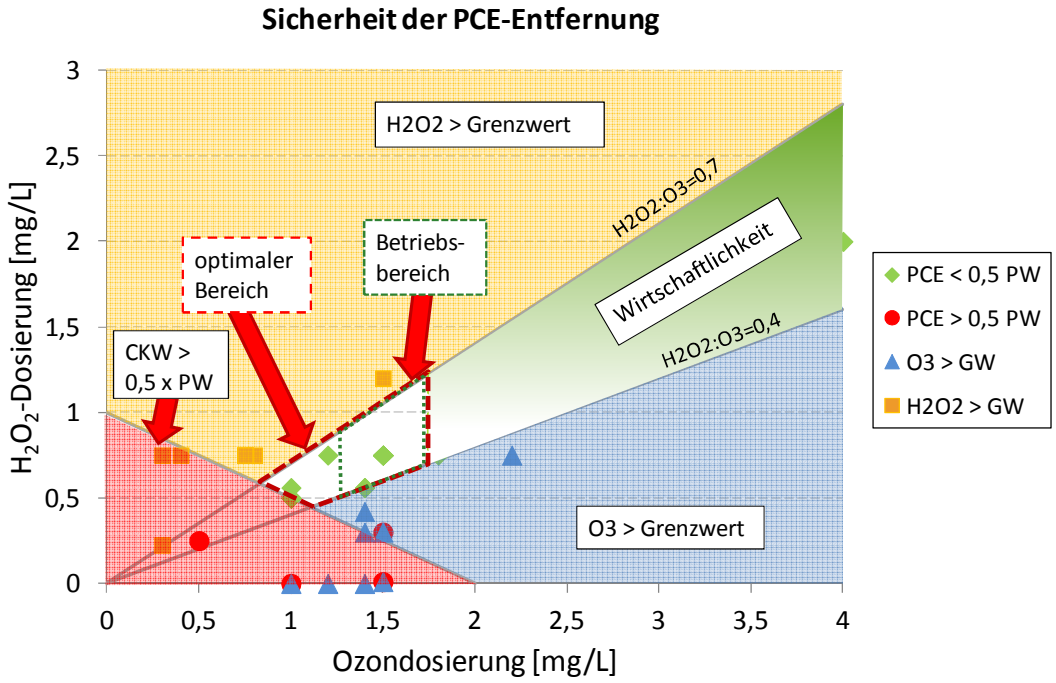


Abbildung 39: Betriebsbereich für eine sichere und wirtschaftliche PCE-Entfernung.

Auf der x-Achse ist die Ozondosierung aufgetragen, auf der y-Achse die H_2O_2-Dosierung. Als grüne Rauten sind jene Werte dargestellt, bei denen die PCE-Konzentration unter dem Zielwert von 5 µg/L lag und gleichzeitig die Ozonkonzentration unter dem Grenzwert von 0,05 mg/L lag. Diese Werte kamen zwischen den Geraden, die ein Verhältnis von H_2O_2:O_3 von 0,4 bzw. 0,7 g/g markieren, zu liegen. Wie in Kapitel 6.1.2 beschrieben, kann über einer O_3-Dosierung von 1,75 mg/L bei einem Verhältnis von H_2O_2:O_3=0,5 g/g keine wesentliche Steigerung des PCE-Abbaus erreicht werden und die Kosten steigen aufgrund des erhöhten Oxidationsmitteleinsatzes (Kapitel 6.3.2). Folglich wurde die Obergrenze für die Ozondosierung mit O_3=1,75 mg/L gewählt.

In Abbildung 39 sind jene Werte als rote Punkte in einem rot hinterlegten Bereich dargestellt, bei denen für PCE nicht mehr eingehalten wurde. Dies war zum einen dann der Fall, wenn die Ozon ohne H_2O_2 dosiert wurde und die Dosierung unter O_3=2 mg/L lag. Zum anderen konnte der Zielwert nicht eingehalten werden, wenn H_2O_2 ohne Ozon dosiert wurde und die Dosierung unter H_2O_2=1,5 mg/L lag.

Bei einem Verhältnis von H_2O_2:O_3<0,4 g/g liegt die Ozonkonzentration im Ablauf über dem Grenzwert von 0,05 mg/L (blauer Bereich). Die Werte sind mit blauen Dreiecken dargestellt. Die gelben Quadrate stellen jene Werte dar, bei denen das Verhältnis H_2O_2:O_3>0,7 g/g liegt und die potentiell den Grenzwert für H_2O_2 (0,1 mg/L) überschreiten könnte. Nachdem H_2O_2 im Ablauf nicht gemessen werden konnte, stützt sich diese Annahme auf Angaben bei Dürnecker (2001), wonach bei einem Verhältnis H_2O_2:O_3>0,7 g/g mit einer H_2O_2-Konzentration von >0,1 mg/L zu rechnen ist. Bei Past (2007) wird beschrieben, dass bei einem Verhältnis von H_2O_2:O_3=0,5 g/g und einer O_3-Dosierung von 2,5 mg/L die Grenzwerte für O_3 und H_2O_2 im Ablauf eingehalten wurden.

Der Betriebsbereich, also jener Bereich, in dem sowohl die Grenzwerte eingehalten werden, als auch die Wirtschaftlichkeit gegeben ist, wurde mit roter, unterbrochener Linie eingezeichnet. Um praktikable Zahlen für die weiteren Untersuchungen zur Verfügung zu haben, wurde dieser Bereich weiter reduziert (grün gepunktete Linie), sodass sich für den Betriebsbereich eine O_3-Dosierungen von 1,25-1,75 mg/L und ein Verhältnis von H_2O_2:O_3 von 0,4-0,7 g/g ergab. Diese Werte sind in Tabelle 21 im Vergleich zu den Standard-einstellungen dargestellt.

Tabelle 21: Bereiche der Oxidationsmitteldosierung, in denen alle Grenz- und Parameterwerte im Ablauf eingehalten werden können.

Parameter	Standard-Einstellungen	zulässigen Untergrenze	zulässigen Obergrenze	max. Konzentrationen im Ablauf	Einheit
PCE	-	-		< 5	[µg/L]
O_3	1,5	1,25	1,75	< 0,05	[mg/L]
H_2O_2	0,75	0,50	1,23	< 0,1	[mg/L]
H_2O_2:O_3	0,5	0,4	0,7	-	[g/g]

In Folge wird zwischen zwei Bereichen unterschieden: Der optimale Bereich ist bei Standardeinstellungen gegeben. Befinden sich die Einstellungen im Betriebsbereich, besteht zwar kein Risiko für das Trinkwasser, die Einstellungen sind aber nicht optimal.

6.2.2 Wahl des Überwachungsparameters

Wie in Kapitel 5.4.2 beschrieben, ist neben der Überwachung der Ozon- und H_2O_2-Dosierung noch ein dritter Parameters für die Überwachung des Prozesses nötig. Für die Wahl dieses Parameters wurden alle zur Verfügung stehenden Sonden (Kapitel 5.2) unter Laborbedingungen getestet. Während der Laborversuche wurden die Sonden kontinuierlich mittels Schlauchquetschpumpe aus einem Batch-Reaktor über eine Bypassleitung beschickt. Um eine gleichzeitige Messung zu ermöglichen, wurden alle Sonden in Serie geschaltet.

Im Batch-Reaktor wurde deionisiertes Wasser kontinuierlich mit Ozon belüftet und auf einem konstanten Niveau von O_3=3,5 mg/L gehalten. Anschließend wurden in den Reaktor punktuell H_2O_2-Dosen von 0,4-4,2 mg/L injiziert. Eine Stunde nach der ersten H_2O_2-Dosierung wurde die O_3-Dosierung auf 2 mg/L reduziert.

Abbildung 40 zeigt, dass jeweils die Sonden gleichen Typs, also die Messungen der Amperometer (orange bzw. gelbe Linie) und der Spektrometer (blaue bzw. violette Linie) so gut wie deckungsgleich verliefen. Die Messungen der beiden unterschiedlichen Parameter (Absorption und O_3-Konzentration) verliefen parallel

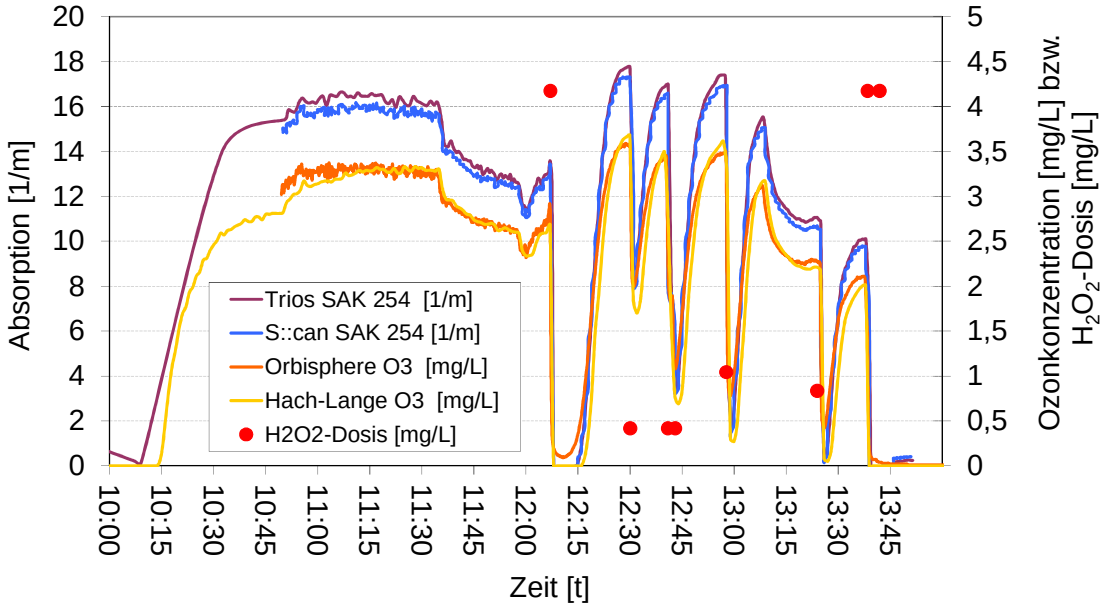


Abbildung 40: Übereinstimmung der verschiedenen Sonden und Messprinzipien unter Laborbedingungen

Alle Sonden reagierten spontan und in ähnlicher Weise auf die Dosierung von H_2O_2. Durch die Reaktion von H_2O_2 mit O_3 kommt es zur Bildung von OH-Radikalen. Folglich sinkt die O_3-Konzentration. Nachdem das gesamte H_2O_2 zur Radikalbildung mit Ozon verbraucht wurde, stieg die Ozonkonzentration bei kontinuierlicher Belüftung mit Ozon wieder auf den

ursprünglichen Wert an. Je höher die H_2O_2-Dosis war, umso länger dauerte es, bis die O_3-Konzentration wieder ihr Ausgangsniveau erreichte. Das gleiche Experiment wurde mit einer niedrigeren Ozonkonzentration (2 mg/L) wiederholt und führte zum gleichen Ergebnis.

Diese Versuche haben gezeigt, dass beide Parameter (Absorption und Ozon) gleich geeignet sind. Somit kamen alle vier im Labor getesteten Sonden potentiell für die Überwachung der Anlage in Frage und wurden in Folge zur weiteren Überprüfung in die Messstation der Versuchsanlage eingebaut.

6.2.3 Wahl des Messpunktes

Für die Überwachung der Anlage standen potentiell vier Messpunkte zur Verfügung (Kapitel 5.3.3, Tabelle 11):

- ⇨ P2 (nach Oxidationsmitteldosierung)
- ⇨ P3 (Mitte Reaktionsbehälter)
- ⇨ P4 (Ablauf Reaktionsbehälter)
- ⇨ P5 (Ablauf Anlage).

Da in Messpunkt P1 das Rohwasser gemessen wird, kam dieser Punkt von vorherein nicht für die Anlagenüberwachung in Frage. Ein ausreichender hydraulischer Durchfluss, der Grundvoraussetzung für die Eignung als Messpunkt war, stand in allen Messpunkten zur Verfügung.

Past (2007) beschreibt, dass das Messsignal zu Beginn des Prozesses gemessen werden sollte, um ein aussagekräftiges Signal zu erhalten. Bei diesen Untersuchungen war die Änderung der Absorption nach einer Aufenthaltszeit von 18,4 min so gering, dass keine Aussage über den Prozess in der Anlage getroffen werden konnte. Diese Forderung steht im Spannungsfeld dazu, dass es zu Beginn des Prozesses zu Ausgasungen des Ozon-Luft-Gemischs kommt, welche die spektrometrische Messung stören können. Das spricht wiederum dafür, dass eine Sonde möglichst spät im Prozess, z.B. im oder nach dem Reaktionsbehälter (P3 oder P4) angeordnet werden sollte, weil das Messmedium in diesen Punkten weitgehend gasblasenfrei ist.

Weiters muss sich im gewählten Messpunkt das Messsignal deutlich vom Messsignal für Rohwasser unterscheiden und ein deutlicher Unterschied zwischen den einzelnen Einstellungen der Oxidationsmitteldosierung erkennbar sein. Um diesen Unterschied zu quantifizieren, wurden Absorption und Ozonkonzentration in allen Messpunkten und bei konstantem Durchfluss von Q=38 m^3/h gemessen (Abbildung 41).

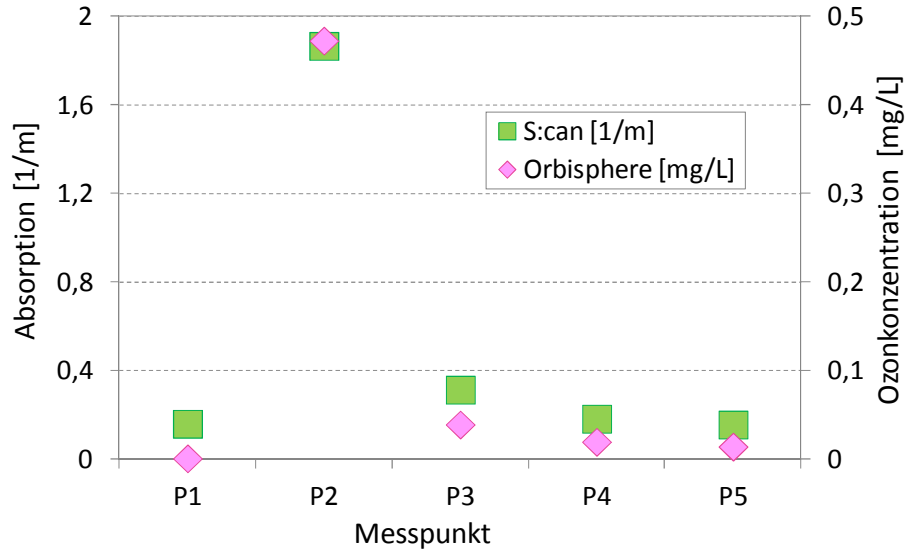


Abbildung 41: Signalhöhe der Sonden S:can und Orbisphere in den Messpunkten P1, P2, P3, P4 und P5 bei Q=38 m^3/h, O_3=1,0 mg/L und H_2O_2=0,5 mg/L.

Messpunkt P1 spiegelt die Absorption bzw. die Ozonkonzentration des Rohwassers wider. Die Messwerte betrugen 0,16 m^{-1} bzw. 0 mg/L. Direkt nach der Einmischung der Oxidationsmittel (P2) waren die Messwerte mit 1,87 m^{-1} bzw. 0,47 mg/L am höchsten. Die geringen Werte in P3 (Reaktormitte) deuten darauf hin, dass die Reaktion in Reaktormitte so gut wie abgeschlossen ist. Da sich die Messwerte in den Messpunkten P3, P4 und P5 nur geringfügig von jenen unterscheiden, die im Rohwasser gemessen wurden, waren sie für die Prozessüberwachung nicht geeignet.

Der einzige Messpunkt, der für die Überwachung in Frage kam, war ist demnach Messpunkt P2, der sich unmittelbar nach der Einmischung der Oxidationsmittel befindet. Die Schwankungen, die in diesem Messpunkt aufgrund der Ausgasungen auftraten, werden in Kapitel 6.2.5 behandelt.

6.2.4 Wahl der Sonde

Fünf Sonden kamen für die Überwachung des Aufbereitungsprozesses in Frage (Kapitel 5.2).Für den optimalen Vergleich wurden die Sonden während der Auswahlphase in Parallelschaltung getestet.

Die Sonde der Firma „*Hach-Lange*“ war die einzige im Freispiegel durchflossene Sonde. Im Zuge der Untersuchungen kam es regelmäßig zum Überlaufen dieser Sonde, weshalb ein störungsfreier Betrieb nicht möglich war. Für eine kontinuierliche Überwachung kam diese Sonde nicht in Frage und wurde deshalb in die folgenden Erläuterungen nicht weiter mit einbezogen.

Das Amperometer Typ „*Orbisphere*“ wurde aufgrund des Wartungsaufwandes nicht näher in Betracht gezogen: Dieser beläuft sich darauf, dass die Membran (ein Verschleißteil) gewechselt werden muss, sobald es zu einer größeren Abweichung vom Messsignal kommt. Es erfolgt keine automatische Warnung an die Steuerung, wodurch das Personal für die

Überwachung des Signals zuständig ist. Für die Reinigung der Elektroden sind mehrere Säuren nötig, was wiederum die Problematik der sachgemäßen Handhabung und Lagerung in einer kleinen Gemeinde, die über kein Labor verfügt, mit sich bring.

Für das Spektrometer der Firma *Trios* ergaben sich Lieferverzögerungen nach einem Ausfall der Lichtquelle. Auch diese Sonde wurde für den weiteren Einsatz nicht mehr herangezogen.

Die beiden verbleibenden Spektrometer, die für die Überwachung in Frage kamen, stammten von den Firmen „*Sigrist*“ und „*S:can*“. Im Folgenden werden die wichtigsten Kriterien zusammengefasst, die zur Auswahl der Sonde beigetrugen. Wenn nicht anders beschrieben fanden die Messungen in Messpunkt P2 statt.

6.2.4.1 Hydraulik

Bei Spektrometern ist zu beachten, dass die Absorption mit steigendem Sondendurchfluss sinkt (und umgekehrt). Eine Änderung des Sondendurchflusses kann insbesondere dann auftreten, wenn der Rohwasserzulauf geändert wird. Aufgrund der Hydraulik der Messstation ändern sich die Druckverhältnisse und somit der Durchfluss durch die Sonde. Der Durchfluss durch die Sonde wurde während der Versuche regelmäßig überprüft und, wenn nicht anders angegeben, auf 170 L/h konstant gehalten. Im Bedarfsfall muss er mittels Rotameter nachgestellt werden.

6.2.4.2 Datenschnittstelle

Die Einbindung in die zentrale Steuerung war eine Grundvoraussetzung und war bei allen untersuchten Sonden möglich.

6.2.4.3 Wartungsaufwand

Für ein stabiles Messsignal ist es notwendig, die Sonden in regelmäßigen Abständen zu warten. Bei den Spektrometern (Sigrist, S:can), besteht die Wartung hauptsächlich darin, die Durchflussküvette bei Verschmutzung zu reinigen. Die Reinigungsintervalle sind vom jeweiligen Messmedium abhängig. Handelt es sich dabei um Trinkwasser, muss die Reinigung laut Herstellerangaben im Regelfall nicht öfter als 1x/Monat erfolgen. Nach der Reinigung der Küvette sollte bei allen Spektrometern ein Spektralabgleich (Kalibration) erfolgen.

Je nach Modell muss nach einer gewissen Anzahl von Betriebsstunden die Lichtquelle gewechselt werden. Bei Verschmutzung oder Ausfall der Lichtquelle erfolgt eine Alarmierung der Steuerung. Beim Modell der Firma Sigrist befindet sich zum Schutz der Elektronik ein Trocknungsgranulat, das ca. 2x/Jahr getauscht werden muss.

6.2.4.4 Drift

Die Problematik der Drift des Messsignals wird anhand des Vergleichs zwischen den beiden Spektrometern „S:can“ und „Sigrist“ diskutiert. Bei den zu dieser Problematik durchgeführten

Versuchen wurden die Sonden unter den in Tabelle 22 angegebenen Bedingungen betrieben.

Tabelle 22: Einstellungen (Durchfluss, Oxidationsmittel-Dosierungen) für den Vergleich der beiden Sonden (S:can /Sigrist).

Sonde	Durchfluss	Ozon	H_2O_2	Verhältnis
	[m^3/h]	[mg/L]	[mg/L]	[g/g]
Sigrist	40	1,5	0,75	0,5
S:can	38	1,0	0,5	0,5

In Abbildung 42 wurde exemplarisch wurde ein Driftereignis (Zeitraum ca. 24 h) zur Veranschaulichung herausgegriffen. In diesem Zeitraum kam es bei der S:can-Sonde zu Driften, also zu einem Anstieg des Messsignals, trotz gleichbleibender Einstellungen, während das Signal der Sigrist-Sonde weitgehend stabil verlief.

Die Drift kam wahrscheinlich aufgrund von Luftblasenbildung zustande. Die Vermutung liegt nahe, dass sich zunächst kleinste Luftblasen, die aufgrund des Prozesses ausgasen können, an den Fenstern der Messküvette anlagern. Durch diese optische Störung der Spektrometer steigt die Absorption in allen Wellenlängen an. Erreichen die Luftblasen eine kritische Größe, lösen sie sich wieder von den Fenstern der Messküvette ab und es kommt zu einem schlagartigen Absinken der Absorption.

In Abbildung 42 werden die Rohdaten, die mit der Sigrist-Sonde gemessen wurden, den S:can-Rohdaten gegenübergestellt (dunkelgrüne und hellgrüne Linie). Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Zeit normiert (Darstellung in % des betrachteten Zeitraums). Das abrupte Absinken des Signals der S:can-Sonde ist an der hellgrünen Linie deutlich zu erkennen.

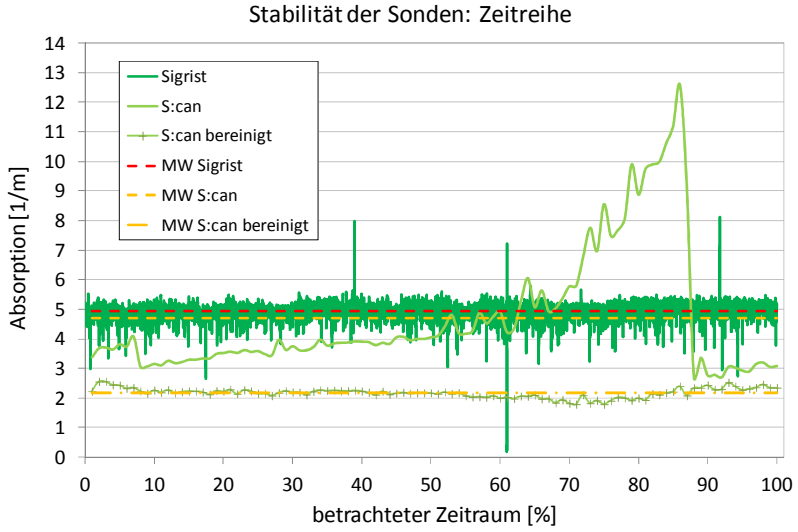


Abbildung 42: Vergleich der Stabilität der Absorption von „Sigrist“, „S:can“ und „S:can bereinigt“ in Abhängigkeit der Zeit (dargestellt in [%] des betrachteten Zeitraums); MW=Mittelwert. Einstellungen: Tabelle 22.

Durch die Subtraktion des Messwertes bei einer Wellenlänge von 360 nm konnte die Drift bei der S:can-Sonde kompensiert werden (Linie mit Querstrichen). Dadurch erhält man ein quasi lineares Signal, das aber näher an der Absorption für Rohwasser liegt. Dieses Signal wird in der Folge als „bereinigtes“ Signal bezeichnet.

Neben dem Vorteil eines stabileren Signals ergeben sich durch diese Art der Kompensation auch Nachteile:

- ⇨ Durch die Kompensation ist das Signal niedriger als das Rohsignal, wodurch die Unschärfe zwischen zwei Einstellungen steigt.
- ⇨ Jeder Berechnungsschritt bringt eine Unsicherheit in das System.
- ⇨ Die Anfertigung eines genaueren Modells wäre notwendig.

Beim Vergleich der beiden Sonden ist zu sehen, dass das Signal der Sigrist-Sonde (dunkelgrün) langfristig stabiler ist, als das der S:can-Sonde (hellgrüne Linie in Abbildung 42) und keine Drift auftritt. Zur Orientierung wurden die Mittelwert (punktierte Linien) ebenfalls eingezeichnet.

Für die Dauerlinie (Abbildung 43) wurden die Messwerte der Größe nach gereiht und dann normiert abgebildet. Die Absorption bei 10 % bedeutet also, dass 10 % aller Werte unter diesem Absorptionswert liegen. Je horizontaler die Kurve verläuft, umso stabiler ist der Messwert. Das bereinigte Signal der S:can-Sonde (Linie mit Querstrichen) ist in der Stabilität vergleichbar mit dem Signal der Sigrist-Sonde.

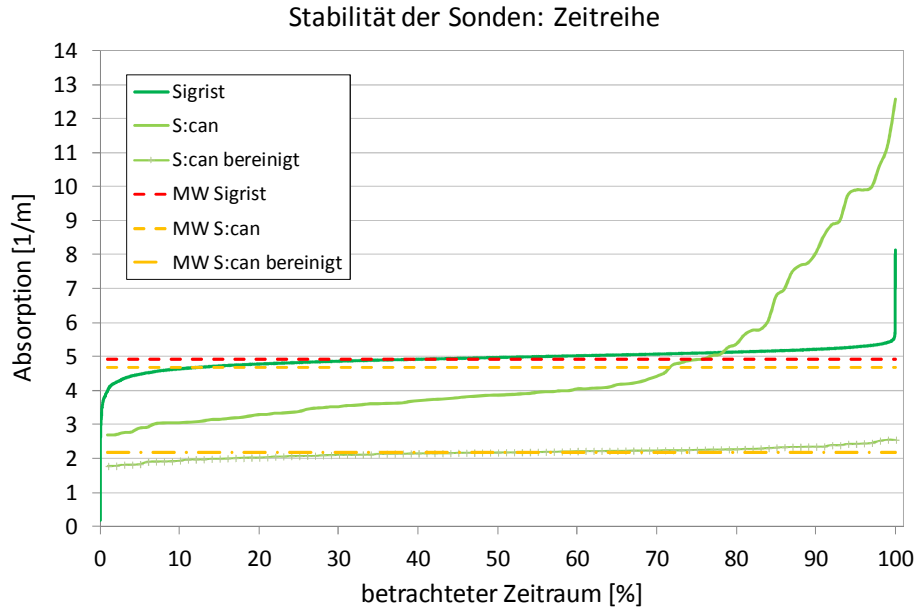


Abbildung 43: Vergleich der Stabilität der Messsignale (Sigrist bzw. S:can, S:can bereinigt) als Dauerlinie. Auf der X-Achse ist die Häufigkeit der Unterschreitung eines Werts in [%] dargestellt; MW= Mittelwert. Gleiche Werte wie für Abbildung 42. Einstellungen: Tabelle 22.

Vergleicht man die Amplitude des Rohsignals der Sigrist-Sonde mit der des bereinigten Signals der S:can-Sonde, ist diese beim Modell Sigrist höher (Abbildung 44). Das ist

möglicherweise ebenfalls auf die Luftblasen zurückzuführen. Eine Vermutung ist, dass die Ablösung der Luftblasen häufiger erfolgt, dafür aber die Turbulenzen größer sind. Im Vergleich der Rohsignale ist zu erkennen, dass sowohl die Quartile (25/75 %-Wert), als auch die 5/95 % Perzentile bei der S:can-Sonde deutlich höher sind, als bei der Sigrist-Sonde.

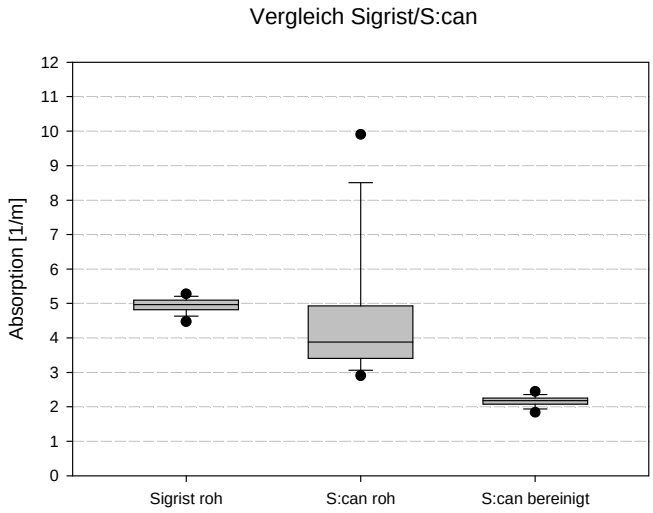


Abbildung 44: Darstellung der Schwankungsbreite in Form eines Box-Plot-Diagramms. Dargestellt werden jeweils Median, 25 %/75 %-Quartile (Box) und 5 %/95 %-Perzentil-Werte für „Sigrist roh“, „S:can roh“ und „S:can bereinigt“.

6.2.4.5 Entscheidung

In Tabelle 23 befindet sich als Zusammenfassung ein Überblick über die Entscheidungskriterien zu Auswahl der Überwachungssonden. Dabei bedeutet „+“, dass die Sonde in der jeweiligen Kategorie potentiell geeignet ist, „±“ bedeutet eine bedingte Eignung und „-“ bedeutet, dass die Sonde in dieser Kategorie und im vorliegenden Fall schlecht geeignet ist. Keine Angaben wurden für die Sonde der Firma „Lange“ in den Kategorien „Drift“ und „Amplitude“ gemacht, nachdem sie wegen hydraulischer Probleme von vornherein für die Überwachung nicht in Frage kam.

Tabelle 23: Übersicht über die Vor- und Nachteile der Sonden

	Sigrist	Trios	S:can	Orbisphere	Hach-Lange
Art	Spektrometer	Spektrometer	Spektrometer	Amperometer	Amperometer
Datenschnittstelle	+	+	+	+	+
Drift	+	±	±	+	k.A.
Amplitude / Schwankungen	±	±	±	+	k.A.
Wartungsaufwand	+	+	+	-	-
hydraulische Eignung	+	+	+	+	-

„+“=geeignet; „±“=bedingt geeignet; „-“schlecht geeignet; k.A.= keine Angabe

Beide Spektrometer kommen für den Einsatz zur Überwachung der Anlage in Frage. Bei beiden Sonden ergaben sich Probleme aufgrund von Ausgasungen im System: Bei der Sigrist-Sonde entstand dadurch eine höhere Amplitude, die S:can-Sonde neigte zur Drift. Die Entscheidung über die Anschaffung der Sonde lag letztlich beim Auftraggeber (also der Gemeinde Bad Fischau-Brunn), die für das Spektrometer der Firma Sigrist ausfiel (in der Folge: „Sonde“). Als Überwachungsparameter ergab sich aus dieser Wahl die Absorption (Kapitel 6.2.2).

6.2.5 Stabilität des Messsignals als Grundlage für die Prozessüberwachung

Bei der erweiterten Oxidation mit O_3 und H_2O_2 wird (wie schon beschrieben) ein Gemisch aus Ozon und Sauerstoff gasförmig in das Rohwasser eingemischt. Unter Druck geht das Gas in Lösung und durch den Gasaustausch können die Oxidationsmittel mit PCE reagieren. Unter Standardbedingungen werden ca. 25 L Gas/m^3 Wasser eingemischt. Nimmt der Druck im Lauf der Anlage ab, wie z.B. in der Durchflussküvette der Sonde oder im Reaktionsbehälter, kommt es zum Ausgasen. Die dabei entstehenden Gasblasen stören die optische Messung des Spektrometers. Als Folgen können Drift (Kapitel 6.2.4.4) und Schwankungen des Messsignals auftreten.

Um derartige Störungen zu vermeiden, ist ein Einsatz der Sonde, an einer Stelle, an der die Ausgasung schon erfolgt ist, also im oder nach dem Reaktionsbehälter, optimal. Wie in Kapitel 6.2.3 beschrieben, ist die Ausgasung an diesen Stellen aufgrund der langen Aufenthaltszeit schon so weit fortgeschritten, dass die Ozonkonzentration im Wasser nur mehr minimal ist und das Signal für eine Überwachung der Anlage zu niedrig ist.

Eine Möglichkeit um eine gasblasenfreie Messung zu gewährleisten ist die Erhöhung des Drucks. Dadurch bleibt das Gas in Lösung und es kommt nicht mehr zum Ausgasen in der Sonde. Diese Möglichkeit war technisch so aufwendig, dass sie vom Auftraggeber nicht durchgeführt wurde.

Eine weitere Möglichkeit war die gezielte Entgasung des Messmediums vor der Sonde mit einem Entgasungsbehälter. Ziel dabei war es, die Aufenthaltszeit im Entgasungsbehälter einerseits so lange zu gestalten, dass eine weitgehende Ausgasung stattfinden kann, andererseits aber so kurz, dass die Reaktion noch nicht vollständig abgeschlossen ist und das Messsignal möglichst hoch ist. Die Ergebnisse zu diesen Versuchen befinden sich in Kapitel 6.2.5.1.

Als weitere Ursachen für die Schwankungen des Signals wurde die pulsierende Dosierung von H_2O_2 vermutet. Die Ergebnisse dazu befinden sich in Kapitel 6.2.5.2.

6.2.5.1 Einfluss des Entgasungsbehälter auf das Messsignal

Um die Gasbläschen aus dem Messmedium zu entfernen, die die Messung der Absorption beeinträchtigen, wurde ein Entgasungsbehälter vor der Sonde installiert. Ein Plan des Entgasungsbehälters befindet sich in Anhang 9.7. Der Entgasungsbehälter bestand aus

einem von unten nach oben durchflossenen Behälter mit einem Volumen von 2,5-3 L (Füllstand: 30-35 cm). Zwischen Zulauf und Ablauf war eine 30 cm hohe Trennwand eingebaut. Über die Regulierung des Durchflusses (Rotameter) und des Füllstandes (Niveauregelung mittels Schwebekörper), konnte die Aufenthaltszeit genau eingestellt werden. Für die Versuche wurde bei einem Durchfluss von 180 L/h und einem Füllstand von 35 cm eine Aufenthaltszeit von 3 min eingestellt. Dadurch sollte es zum geregelten Ausgasen des im Wasser gelösten Gases im Entgasungsbehälter und nicht zum willkürlichen Ausgasen in der Durchflusszelle der Sonde kommen.

Die Aufenthaltszeit könnte durch Erhöhung des Durchflusses noch verringert werden. Eine Erhöhung durch Reduktion des Durchflusses ist ebenfalls möglich, aber nur sinnvoll, wenn die Aufenthaltszeit im Entgasungsbehälter geringer als jene im Reaktionsbehälter wäre.

Durch den Betrieb mit Entgasungsbehälter sollten geringere Schwankungen der Absorption auftreten und gleichzeitig sollte sich die Absorption bei Standardeinstellungen deutlich von der Absorption von Rohwasser und der Absorption bei anderen Einstellungen (Oxidationsmitteldosierungen, Durchfluss) abheben.

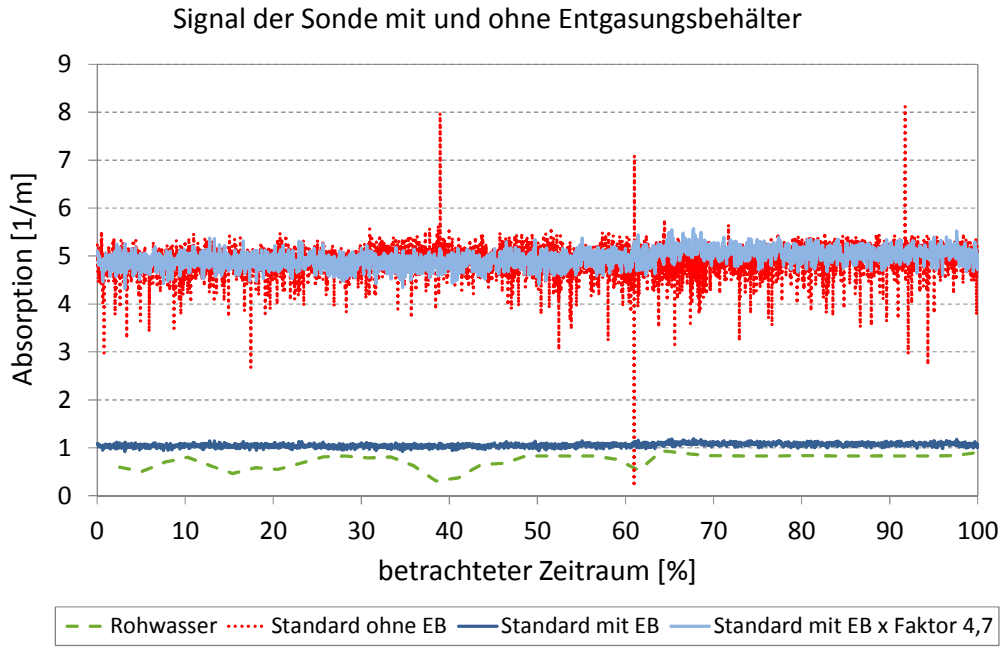


Abbildung 45: Absorption bei Standardeinstellung (Q=40m^3/h, O_3=1,5 mg/L, H_2O_2= 0,75 mg/L) mit und ohne Entgasungsbehälter im Vergleich zur Absorption von Rohwasser und der skalierten Absorption mit Entgasungsbehälter. Zeitraum normiert auf 100 %; EB=Entgasungsbehälter.

Um die Wirkung des Entgasungsbehälters zu überprüfen, wurde die Anlage bei Standardeinstellungen (Q=40 m^3/h, O_3=1,5 mg/L, H_2O_2=0,75 mg/L, LVS=1 Nm^3/h) mit und ohne Entgasungsbehälter betrieben. Zusätzlich wurde die Absorption des Rohwassers

gemessen. In Abbildung 45 sind die Ergebnisse dieser Messungen dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung wurde der Zeitraum der Messungen auf 100 % normiert.

Mit Entgasungsbehälter (Abbildung 45, dunkelblaue Linie) betrug die Standardabweichung der Absorption 0,04 m^{-1} und war damit ca. sechsmal geringer als die Standardabweichung ohne Entgasungsbehälter (hellblaue Linie). Ohne Entgasungsbehälter betrug der Mittelwert der Absorption 4,93 m^{-1} und war somit etwa fünfmal höher als das Signal mit Entgasungsbehälter (1,06 m^{-1}). Die Absorption mit Entgasungsbehälter befand sich auf einem ähnlichen Niveau wie die Absorption von Rohwasser (0,73 m^{-1}; Abbildung 45, grün unterbrochene Linie).

Um den Unterschied der Absorption zwischen Rohwasser und Entgasungsbehälter zu verdeutlichen wurde die Absorption mit Entgasungsbehälter mit den empirisch ermittelten Faktor von 4,7 skaliert. Dadurch befand sich das Signal mit Entgasungsbehälter (Abs. mit EB*4,7=4,75 m^{-1}) auf dem Niveau der Absorption ohne Entgasungsbehälter (Abs. ohne EB: 4,93 m^{-1}). Die Skalierung hatte zur Folgen, dass die Schwankungen um den (stabilen) Mittelwert ebenfalls skaliert wurden (Abbildung 45, hellblaue Linie), sodass die Standardabweichung der skalierten Absorption mit Entgasungsbehälter (0,17 m^{-1}) in einem ähnlichen Bereich lagen wie die Standardabweichung der Absorption ohne Entgasungsbehälter (0,28 m^{-1}; Abbildung 45, rot punktierte Linie)

Nachdem die Absorption mit Entgasungsbehälter weniger schwankten, als ohne, zeigten die Versuche, dass die Schwankungen mit dem Ausgasen in der Durchflussküvette zusammenhängen. Der Entgasungsbehälter erfüllte seine Funktion, also die Reduktion der Gasblasen in der Sonde und die Verringerung der Amplitude der Absorption. Absolut gesehen brachte er aber keine (wesentliche) Reduktion der Schwankungen, weil Signal und Amplitude durch Skalierung das gleiche Niveau wie das Signal ohne Entgasungsbehälter erreichten.

Dieser Umstand wird auch durch das Boxplot-Diagramm (Abbildung 46) verdeutlicht. Dargestellt werden der Medianwert, das Quartil und das 5%/95%-Perzentil. Die Absorption von Rohwasser und jene bei Standardeinstellungen mit Entgasungsbehälter befanden sich quasi auf demselben Niveau. Auch die Absorption bei Standardeinstellungen und die des skalierten Wertes mit Entgasungsbehälter waren praktisch ident.

Nachdem der Entgasungsbehälter keine deutlichen Vorteile für den Betrieb und die Überwachung der Anlage ergab, wurde von einem dauerhaften Einsatz abgesehen und alle weiteren Versuche ohne Entgasungsbehälter durchgeführt.

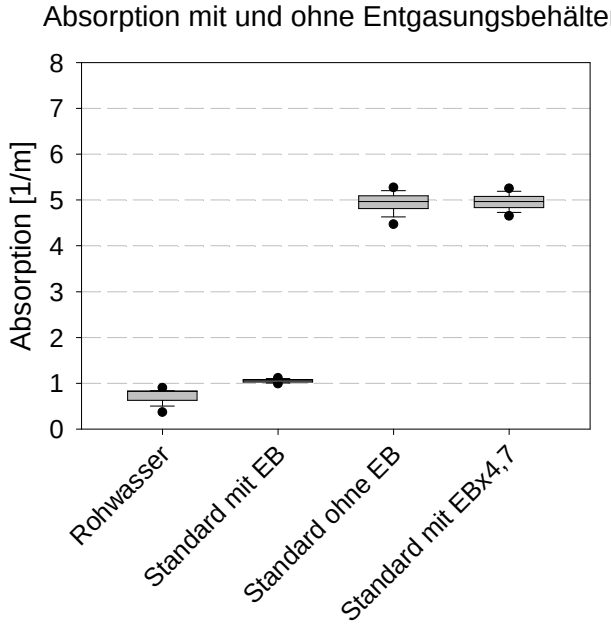


Abbildung 46: Vergleich im Boxplot-Diagramm: Absorption [1/m] von Rohwasser, bei Standardeinstellung (Q=40m³/h, O_3=1,5 mg/L, H_2O_2= 0,75 mg/L) mit und ohne Entgasungsbehälter und skalierte Absorption (x4,7) mit Entgasungsbehälter. Gleiche Datenbasis wie Abbildung 45; EB=Entgasungsbehälter.

6.2.5.2 Einfluss der H_2O_2-Dosierung

Die Konzentration der eingesetzten H_2O_2-Lösung beträgt 30 %. Daraus ergibt sich, bei einer Standarddosierung von 0,75 mg H_2O_2/L und einem Durchfluss von 30-70 m³/h, eine Dosiermenge von 0,066-0,152 L/h. Diese geringe Menge kann mit der zur Verfügung stehenden Pumpe nur impulsartig dosiert werden. Eine Dämpfung stand nicht zur Verfügung.

Aus Abbildung 47 wird ersichtlich, dass die Amplitude bei einer geringeren Dosierung höher ist, als bei einer höheren Dosierung. Zur Veranschaulichung des Phänomens wurde eine sehr geringe H_2O_2-Dosierung von 0,056 L/h (hellblaue Line) im Vergleich zur Dosierung bei Standardeinstellungen (0,152 L H_2O_2/h; dunkelviolette Linie) gewählt. Im Durchschnitt ist die Dosierung bei beiden Mengen konstant.

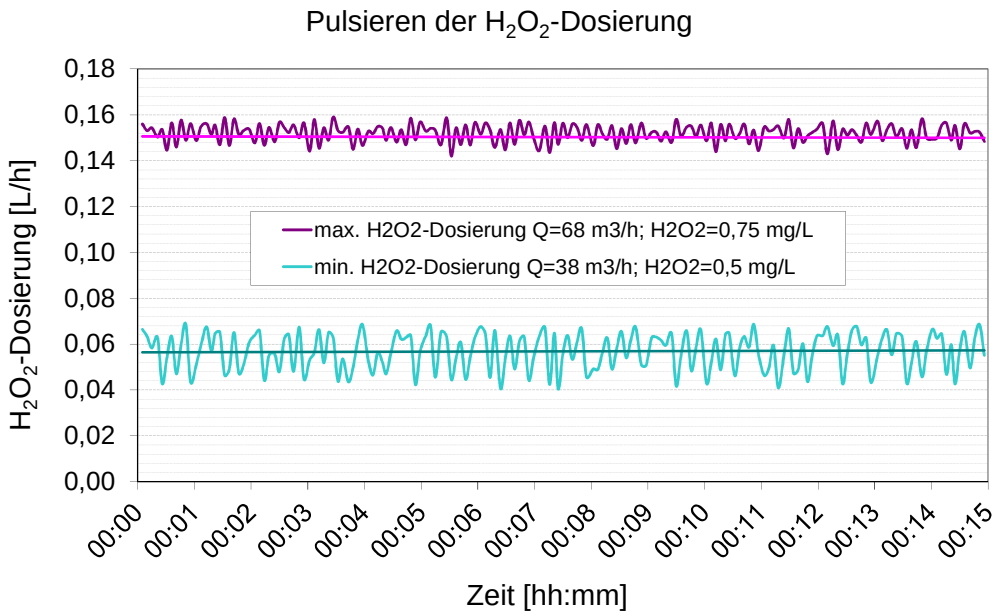


Abbildung 47: Schwankungen der H_2O_2-Dosierungen bei einer niedrigen Dosierung (0,056 L/h ^0,5 mg/L; Q=38 m^3/h) und einer hohen Dosierung (0,152 L/h ^0,75 mg/L; Q=68m^3/h).

Durch die Verdünnung der H_2O_2-Lösung könnten höhere Mengen dosiert werden, wodurch eine Reduktion des Pulsierens zu erwarten wäre. Um potentielle Fehler bei der Manipulation der H_2O_2-Lösung zu vermeiden, kam eine Verdünnung aber nicht in Frage.

Ein weiterer Ansatz zur Reduktion des Impulses wäre der Einbau einer Dämpfung nach der Dosierpumpe. Im Zuge dieses Projektes war dies nicht möglich.

Der Einfluss der H_2O_2-Dosierung auf die Schwankungen der Absorption konnte nicht direkt untersucht werden, weil ein Abschalten des Ozongenerators die Abschaltung der gesamten Anlage zur Folge hatte. Die Untersuchung erfolgte also indirekt, indem die H_2O_2-Dosierung abgeschaltet (bzw. auf ein Minimum von 0,001 L/h reduziert) wurde. Bei dieser Einstellung traten die gleichen Schwankungen der Absorption auf, wie mit regulärer H_2O_2-Dosierung. Aus diesem Grund wird angenommen, dass der Einfluss der Schwankungen durch die H_2O_2-Dosierung auf die Absorption gering ist gegenüber den Schwankungen, die durch Ausgasungen verursacht werden (Kapitel 6.2.5.1). Bei den Schwankungen der Absorption handelt es sich somit um ein unvermeidbares, rein messtechnisches Problem das nicht durch die pulsierende H_2O_2-Dosierung verursacht wird.

6.2.6 Parametrisierung der Prozessüberwachung und Integration in die Steuerung

In Kapitel 6.2.1 wurden die Grenzen der Oxidationsmitteldosierung ermittelt, ab denen das Risiko besteht, dass die Grenzwerte im Ablauf nicht mehr eingehalten werden können. Weiters wurde in Kapitel 5.4.2 dargelegt, dass für einen sicheren Betrieb ein dritter Überwachungsparameter notwendig ist.

Die Absorption erwies sich als am besten geeigneter dritter Parameter für die Überwachung (Kapitel 6.2.4.5). Jeder Betriebseinstellung kann ein charakteristischer Absorptionswert (Sollwert) zugeordnet werden. Abweichungen vom Sollwert werden unmittelbar sichtbar und weisen darauf hin, dass es zu Veränderungen der zentralen Prozessbedingungen (Rohwasserdurchfluss, O_3- und H_2O_2-Dosierung, Durchfluss durch das Spektrometer) gekommen ist. Der Betreiber hat dadurch die Möglichkeit sofort darauf zu reagieren.

Obwohl der Messwert langfristig stabil war, ergaben sich aufgrund der Kleinheit der Anlage kurzfristige Schwankungen bei der Adsorptionsmessung (Kapitel 6.2.5). Diese Schwankungen machten es sinnvoll, Absorptionsbereiche zu definieren. Durch die Festlegung der Grenzen dieser Bereiche kann eine klare Aussage darüber getroffen werden, ob die Aufbereitung optimal läuft bzw. ab welchem Absorptionswert das Risiko besteht, dass die Grenzwerte im Ablauf nicht mehr eingehalten werden.

Aufgrund dieser Überlegungen wurden drei Sicherheitsstufen definiert, die über den Absorptionswert überwacht werden können:

- ⇨ Bei **Stufe I** herrschen optimale Betriebsbedingungen; die Oxidationsmitteldosierung liegt im optimalen Bereich.
- ⇨ Bei **Stufe II** kann davon ausgegangen werden, dass zwar der PCE-Zielwert und die anderen relevanten Grenzwert im Ablauf gesichert eingehalten werden, die tatsächlichen Einstellungen (Oxidationsmitteldosierung) aber nicht den Standard-einstellungen entsprechen und der Prozess somit nicht optimal läuft. Mit Stufe II hat das Personal die Möglichkeit, Prozessfehler (Einstellungen; Oxidationsmittel-dosierung) frühzeitig zu erkennen und zu korrigieren, ohne dass es zur sofortigen Abschaltung der Anlage kommt.
- ⇨ In **Stufe III** deutet die Absorption darauf hin, dass die Grenzwerte nicht eingehalten werden. Befindet sich die Absorption in Stufe III wird die Anlage daher automatisch abgeschaltet.

Die drei Überwachungsparameter und die drei Sicherheitsstufen für die Absorptionsmessung sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

Tabelle 24: Überwachungskonzept der Anlage mit drei Parametern und drei Sicherheitsstufen der Absorption

Priorität	Überwachungs-parameter	Optimum	Bereich bzw. Stufe	Einheit	Über-/Unterschreitung
1	Ozondosierung	1,5	1,25-1,75	[mg/L]	Sofortiges geregeltes Herunterfahren der Anlage
2	Verhältnis O_3:H_2O_2	0,5	0,4-0,7	[g/g]	
3	Sollwert der Absorption bei Standard-einstellungen		Stufe I		Optimaler Aufbereitungsbereich
			Stufe II		Warnung und geregeltes Herunterfahren nach 720 min.
			Stufe III		Sofortiges geregeltes Herunterfahren der Anlage

Die Absorption wurde direkt nach der Oxidationsmitteldosierung, aber noch vor dem Reaktionsbehälter gemessen (Kapitel 6.2.3). Die Ergebnisse zur Ermittlung der Absorptionsgrenzen von Stufe I, Stufe II und Stufe III werden in den Kapiteln 6.2.6.1-6.2.6.4) beschrieben und dargestellt.

6.2.6.1 Ermittlung der Grenzen für Stufe I

Zur Bestimmung der Absorptionskennwerte für Stufe I (optimale Bedingungen) wurden die charakteristischen Sollwerte der Absorption für verschiedene Durchflüsse (30, 40, 50, 60, 70 m³/h) bei Standardeinstellungen der Oxidationsmittel ermittelt. Der Sollwert ist der langfristige Mittelwert der Absorption über den die Einstellung gefahren wurde (2-4 Tage).

In Abbildung 48 ist die Absorption exemplarisch für Standardeinstellungen bei einem Durchfluss von Q=40 m^3/h dargestellt (hellblaue Linie).

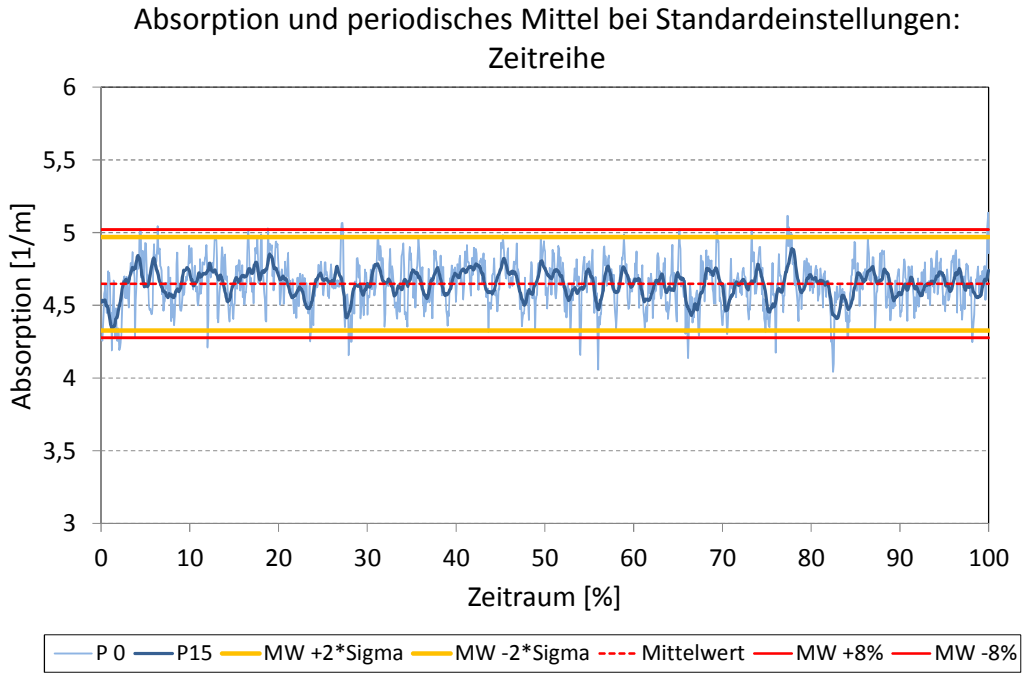


*Abbildung 48: Absorption bei Standardeinstellungen; rote, unterbrochene Linie: Mittelwert (=Sollwert); hellblaue Linie: Absorption (P0); dunkelblaue Linie: gleitender Durchschnitt (Periode 15 min); gelbe Linie: Sollwert ± 2*Standardabweichung; rote Linie: Sollwert ±8 %; Sigma=Standardabweichung.*

Die Datensätze enthielten jeweils n=1400-4100 Werte (Messung im Minutentakt). Wird die Schwankungsbreite mit der doppelten Standardabweichung (σ) begrenzt (gelbe Linie), liegen 97,2 % aller gemessenen Werte innerhalb dieses Bereichs (Tabelle 25). Empirisch wurde ermittelt, dass der Bereich von ±2σ um den Sollwert etwa dem Bereich von ±8 % um den Sollwert entspricht (rote Linie). Die Schwankungsbreite befand sich bei allen anderen Durchflüssen in einem ähnlichen Bereich, sodass die **Grenzen der Absorption für Stufe I** (optimale Einstellungen) mit **±8 % des Sollwertes** der Absorption beim jeweiligen Durchfluss festgelegt wurden. Befindet sich die Absorption außerhalb dieses Bereichs, erfolgt eine Warnung durch die Steuerung.

Tabelle 25: Prozentsatz der Absorptionswerte, die bei Standardeinstellungen (O_3=1,5 mg/L, H_2O_2=0,75 mg/L, Q=40 m^3/h) außerhalb des Bereichs von ± 8 % um den Sollwert liegen; „roh“=Absorption ohne Glättung; „P15“=gleitender Durchschnitt der Absorption mit einer Periode von 15 min; „MW“=Mittelwert.

	Einheit	< MW –8 %	> MW –8 %, < MW +8 %	> MW +8 %
Wert: roh	[%]	1,9	97,2	0,9
Wert: P15	[%]	0	100	0

Bei den wenigen Ausreißern, die außerhalb dieses Bereichs lagen, handelt es sich um Gasbläschen, die die spektrometrische Messung stören (Kapitel 6.2.5), die Aufbereitung des Trinkwassers aber nicht beeinflussen. Nachdem kurzfristige Überschreitungen der Stufe I

relativ häufig auftreten, würde es ebenso häufig zu Warnmeldungen kommen. Im Fall sehr hoher Spitzen könnte es sogar zu einer Abschaltung kommen (Kapitel 6.2.6.3). Um das zu vermeiden wurde der gleitende Durchschnitt mit einer Periode von 15 min (in Folge: „P15“) eingeführt (Abbildung 48, dunkelblaue Linie). Dadurch werden kurzfristige Spitzen abgemindert, und 100 % der Werte liegen innerhalb des Bereichs von ±8 % des Sollwerts.

P15 wurde deshalb gewählt, weil 15 Minuten der geringsten hydraulischen Aufenthaltszeit im Reaktionsbehälter (max. Q=70 m^3/h) entsprechen. Sollte P15 dennoch außerhalb von Stufe I liegen, bedeutet das, dass die Absorption bereits seit 15 min. permanent außerhalb dieses Bereichs liegt. Nach 15 min hat das aufbereitete Wasser den Reaktionsbehälter durchflossen, wurde aber noch nicht ins Trinkwassernetz eingespeist. Eine rechtzeitige Abschaltung der Anlage bzw. eine Verwerfung des Wassers ist möglich. Somit ist sichergestellt, dass nur Wasser ins Trinkwassernetz eingespeist wird, das die Ablaufkriterien erfüllt.

Bei der Darstellung als Dauerlinie (Abbildung 49) wurde dieselbe Datenbasis herangezogen wie für die Zeitreihe (Abbildung 48). Die Absorptionswerte sind hier der Größe nach aufsteigend geordnet: Je horizontaler die Linie verläuft, umso geringer sind die Schwankungen. Auch hier wurden die Absorption (P0) dem gleitenden Durchschnitt mir Periode 15 Mittel gegenübergestellt. Die doppelte Standardabweichung (2σ) ist als gelbe Linie dargestellt, die Grenzen von Stufe I (±8 % des Sollwertes) als rote Linie dargestellt. Auch aus dieser Darstellung wird deutlich, dass P15 geringere Schwankungen aufweist, als die Roh-Absorptionswerte und, dass alle Werte innerhalb der Grenzen von Stufe I liegen.

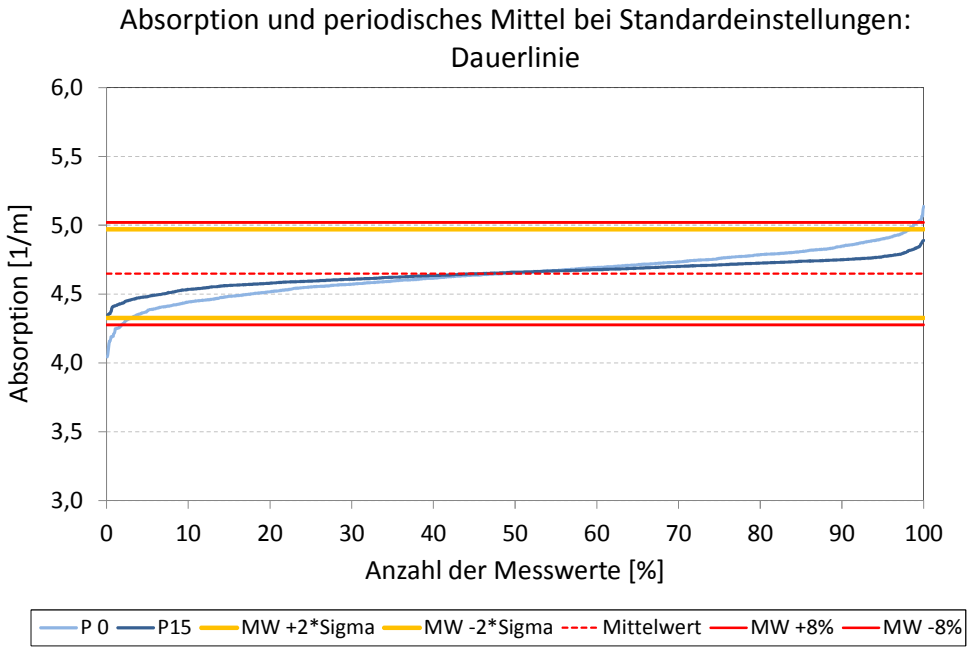


*Abbildung 49: Dauerlinie der Absorption bei Standardeinstellungen; rote, unterbrochene Linie: Mittelwert (=Sollwert); hellblaue Linie: Absorption; dunkelblaue Linie: gleitender Durchschnitt (Periode 15 min); gelbe Linie: Sollwert ± 2*Standardabweichung; rote Linie: Sollwert ±8 %; Sigma=Standardabweichung.*

6.2.6.2 Kombination der Oxidationsmitteldosierungen zur Bestimmung der Grenze zwischen Stufe II und Stufe III

Die Absorptionsgrenze zwischen Stufe II und Stufe III markiert jenen Wert, ab dem das ein Risiko besteht, dass die Grenzwerte im Ablauf nicht mehr eingehalten werden können. Zur Ermittlung dieser Grenze wurden jene Oxidationsmitteldosierungen herangezogen, bei denen die Ablaufwerte (noch) gesichert eingehalten werden können (Kapitel 6.2.1) Aus je zwei Grenzen (Ober- und Untergrenze) für zwei Parameter (O_3-Dosierung und Verhältnis H_2O_2:O_3) ergeben sich zwei gleichwertige Kombinationen für Bestimmung der Obergrenze (Fall A und Fall B) und zwei für die Bestimmung der Untergrenze (Fall C und Fall D). Sie sind in Tabelle 26 dargestellt.

Tabelle 26: Einstellungen zur Eruierung der Abschaltgrenzen (Absorption)

Parameter	Einheit	Fälle			
		A	B	C	D
O_3-Dosierung	[mg/L]	1,75	1,25	1,75	1,25
H_2O_2-Dosierung	[mg/L]	0,7	0,5	1,225	0,875
H_2O_2:O_3	[g/g]	0,4 [1]*	0,4 [1]*	0,7 [2]*	0,7 [2]*
PCE-Abbau	< 5 µg/L	OK	OK	OK	OK
O_3 im Ablauf	< 0,05 mg/L	OK	OK	OK	OK
H_2O_2 im Ablauf	< 0,1 mg/L	OK	OK	OK	OK
Fall zu Bestimmung der:		OG	OG	UG	UG
Fall wurde für die Bestimmung gewählt:		Ja	Nein	Nein	Ja
Grund		höhere OG als bei Fall B, weil absolut mehr Ozon dosiert wird	Vorzeitiges Abschalten der Anlage, weil OG niedriger, als bei Fall A	Vorzeitiges Abschalten der Anlage, weil UG höher, als bei Fall D	niedrigere UG als bei Fall C, weil absolut weniger Ozon dosiert wird

[1]*Überdosierung O_3; [2]*Überdosierung H_2O_2; UG=Untergrenze; OG=Obergrenze; Ox-Mittel= Oxidationsmittel.

Die Absorption wurde zunächst mit den Oxidationsmitteldosierungen laut Fall A-Fall D (Tabelle 26) exemplarisch für einen Durchfluss von Q=40 m³/h ermittelt. Grundsätzlich steigt die Absorption mit steigender Ozondosierung und sie sinkt, mit steigender H_2O_2-Dosierung. Bei einem Verhältnis (H_2O_2:O_3) von 0,4 (Fall A und Fall B) kann also die Absorption höher sein, als bei einem Verhältnis von 0,5 (Standardbedingungen), oder 0,7 (Fall C und Fall D), auch wenn die Oxidationsmitteldosierung insgesamt geringer ist (vgl. Fall B und Fall C).

Absolut gesehen wird in Fall A der größte Ozonüberschuss dosiert und in Fall D der geringste, weshalb auch angenommen wurde, dass sich die geeignetsten Grenzen aus

diesen Einstellungen ergeben. In Tabelle 26 wurden diese Fälle grün hinterlegt. Nachdem aber nur experimentell erhoben werden kann, welche Kombinationen am besten geeignet sind, wurden alle vier Fälle unter Standardeinstellungen bei einem Durchfluss von Q=40 m^3/h getestet. In Abbildung 50 sind Medianwert, Quartile und 5/95%-Perzentile, sowie alle Ausreißer dargestellt.

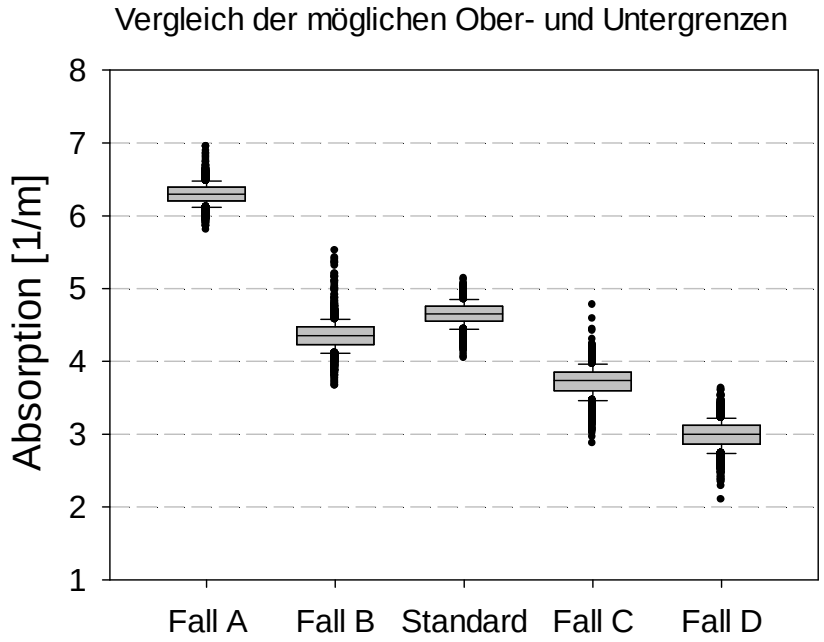


Abbildung 50: Vergleich der möglichen Ober- und Untergrenzen bei Q=40 m^3/h; Fälle laut Tabelle 26; Standard=Standardeinstellungen der Oxidationsmitteldosierung.

Da die Absorption Schwankungen unterliegt, ergibt sich jeweils eine Bandbreite für Standardeinstellungen (Standard), für die Obergrenze (Fälle A und B) und für die Untergrenze (Fälle C und D). Die Bandbreite für Ober- und Untergrenze dürfen nicht in jene der Standardeinstellung hineinragen, da es sonst zur (unerwünschten) Abschaltung der Anlage kommt.

Die Wahl für die Grenzen fiel – wie erwartet - auf Fall A für die Obergrenze und Fall D für die Untergrenze, weil es sich dabei um jene Fälle handelt, deren Bandbreiten möglichst weit von Stufe I entfernt sind und es zu keinen Überschneidungen mit dieser Stufe kommt. Fall B kam nicht als Obergrenze in Frage, weil alle Werte, bis auf einigen Ausreißern, unterhalb der Absorptionswerte von Stufe I lagen. Bei Fall C gab es Überschneidungen der Ausreißer mit Stufe I, weshalb dieser Fall ebenfalls nicht für die Ermittlung der Grenzen von Stufe II herangezogen wurde.

Die Versuche zur Bestimmung Grenzen zwischen Stufe II und Stufe III (Kapitel 6.2.6.3) wurden folglich mit den Einstellungen von Fall A und Fall D und bei Durchflüssen von Q=30, 40, 50, 60 und 70 m^3/h durchgeführt.

6.2.6.3 Ermittlung der Grenze zwischen Stufe II und Stufe III

Nachdem der optimale Betriebsbereich (Stufe I) ermittelt wurde, wurde in einem nächsten Schritt jene Grenze ermittelt, ab der ein Risiko besteht, dass die Grenzwerte im Ablauf nicht mehr gesichert eingehalten werden können. Ab dieser Grenze (Stufe III) erfolgt eine sofortige Abschaltung der Anlage. Stufe II ist jener Bereich, in der zwar alle Grenzwerte im Ablauf eingehalten werden könne, die Einstellungen der Anlage aber nicht optimal sind.

Der Sollwert der Absorption für die Obergrenze von Stufe II wurde mit den Einstellungen O_3=1,75 mg/L und H_2O_2:O_3=0,4 ermittelt (Fall A, Kapitel 6.2.6.2). Aufgrund der Messwert-Schwankungen ergab sich, wie bei Stufe I, ein Bereich, der mit Sollwert ± 2σ begrenzt wurde. Die Untergrenze dieses Bereichs (Sollwert - 2σ) wurde als Obergrenze für Stufe II definiert.

Auf ähnliche Weise wurde die Untergrenze von Stufe II bestimmt: Der Sollwert der Absorption für die Untergrenze wurde mit den Einstellungen O_3=1,25 mg/L und H_2O_2:O_3=0,7 ermittelt (Fall D, Kapitel 6.2.6.2). Die Obergrenze (Sollwert + 2σ) des sich ergebenden Bereichs (Sollwert ± 2σ) wurde als Untergrenze für Stufe II definiert.

Die engsten Grenzen ergaben sich bei einem Durchfluss von 60 m³/h. Sie wurden als ungünstigster Fall für die Ermittlung eines empirischen Wertes für die äußere Absorptionsgrenze von Stufe II herangezogen. Dieser Wert ergab sich zu ±17 % des Sollwerts bei Standardeinstellungen.

Stufe II wurde somit als jener Bereich definiert, in dem die Absorption mehr als ± 8 %, aber weniger als ± 17 % vom Sollwert bei Standardeinstellungen abweicht.

Stufe III ist jener Bereich, in dem ein potentielles Risiko besteht, dass die Grenzwerte im Ablauf nicht eingehalten werden. Er ergibt sich aus den Grenzen von Stufe II und beschreibt jene Absorption, die mehr als ± 17 % vom Sollwert bei Standardeinstellungen abweicht.

6.2.6.4 Überwachungsparameter und Sicherheitsstufen im Überblick

Die drei Sicherheitsstufen der Absorptionsgrenzen ergeben sich wie folgt:

- ⇨ **Stufe I:** In einem Bereich von ±8 % um den Sollwert des unter Standard-einstellungen ermittelten Absorptionswertes sind die Betriebsbedingungen optimal.
- ⇨ **Stufe II:** In einem Bereich von ±8 bis 17 % um den Sollwert werden noch alle verfahrensrelevanten Grenzwerte eingehalten. Die Oxidationsmitteldosierung ist aber nicht mehr optimal. Es erfolgt eine Alarmierung des Personals mit einer verzögerten Abschaltung der Anlage, wenn innerhalb einer definierten Zeit von 720 min. keine Reaktion erfolgt.
- ⇨ **Stufe III:** In einem Bereich von >+17 % und <-17% um den Sollwert besteht das Risiko, dass die Grenzwerte im Ablauf nicht mehr eingehalten werden können. Es erfolgt die sofortige Abschaltung der Anlage und eine Alarmierung des Personals.

In Abbildung 51 wurden die Stufen I-III graphisch für den Betriebsbereich der Anlage (Q=30-70 m³/h) dargestellt. In Grün der optimale Bereich (Stufe I: MW ±8 %) dargestellt, in Gelb Stufe II (>MW ±8 % und < MW ±17 %) und in Rot Stufe III (MW ±17 %). Mit zunehmendem Durchfluss steigt die Absorption leicht an.

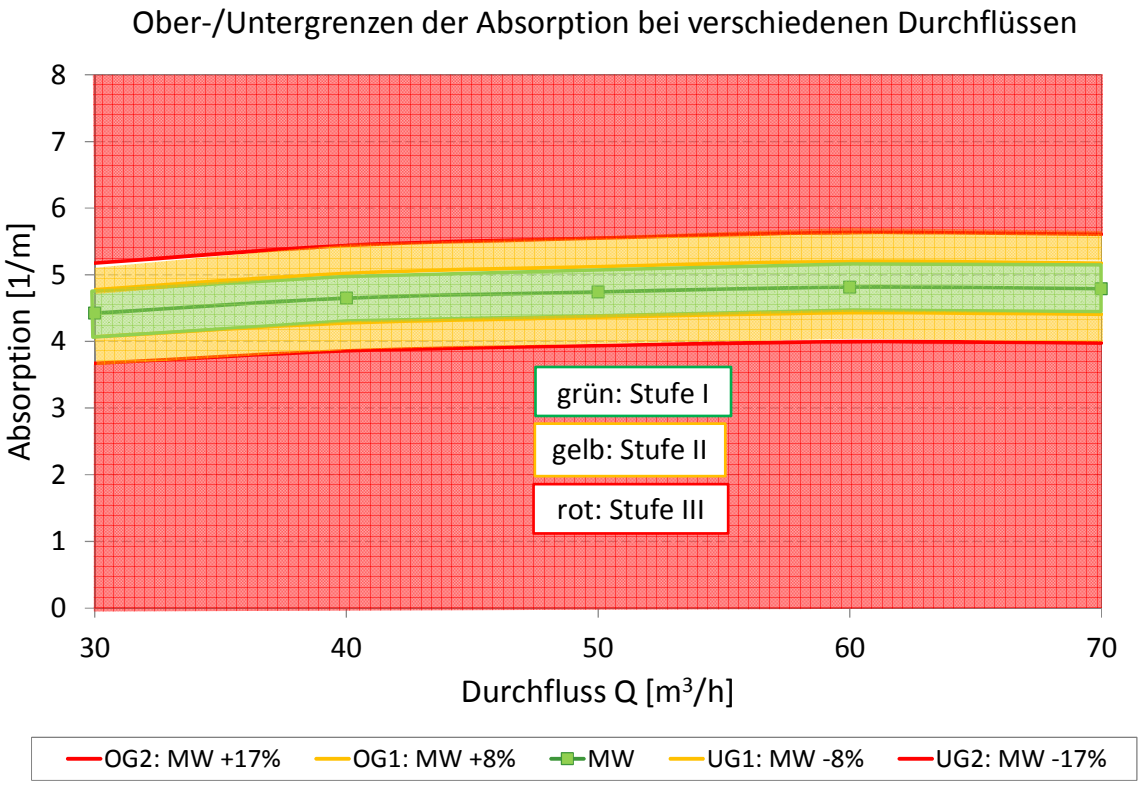


Abbildung 51: Darstellung des optimalen Bereiches (Stufe I, grün) und jener Bereiche, in denen es zu einer Warnung (Stufe II, gelb) bzw. zu einer sofortigen Abschaltung kommt (Stufe III, rot); MW=Mittelwert bei Standardeinstellungen.

In Tabelle 27 befindet sich eine Zusammenfassung der Absorptionswerte für die ermittelten Grenzen von Stufe I, Stufe II und Stufe III. Diese Werte gelten nur unter den Bedingungen, unter denen sie ermittelt wurden (Oxidationsmitteldosierung, LVS, Sondendurchfluss). Werden diese Bedingungen geändert, müssen auch die Grenzen neu ermittelt werden. Die Standardabweichung betrug bei Standardbedingungen abhängig vom Durchfluss 0,15-0,17 m^{-1}. Die Datenbasis umfasste n=1400-4100 Werte pro Einstellung.

Tabelle 27: Absorptionsgrenzen der Stufen I-III Werte zur Integration in die Steuerung; OG= Obergrenze; UG=Untergrenze; MW=Mittelwert bei Standardeinstellungen.

Stufe	III (OG)	II (OG)	I	II (UG)	III (UG)
Empirischer Wert	> MW +17%	> MW +8%	MW	< MW -8%	< MW -17%
Durchfluss	Absorption				
[m^3/h]	[1/m]				
30	5,2	4,8	4,4	4,1	3,7
40	5,4	5,0	4,7	4,3	3,9
50	5,5	5,1	4,7	4,4	3,9
60	5,6	5,2	4,8	4,4	4,0
70	5,6	5,2	4,8	4,4	4,0

Gemeinsam mit den anderen beiden Überwachungsparametern ergibt sich das, in Tabelle 28 dargestelltes, Gesamtbild der Anlagenüberwachung.

Tabelle 28: Überwachungsparameter und 3-Stufen-Konzept der Absorption; MW=Mittelwert der Absorption bei Standardeinstellungen (=Sollwert).

Priorität	Parameter	Optimum	Stufe	Bereich	Einheit	Über-/Unterschreitung
1	Ozondosierung	1,5	-	1,25-1,75	[mg/L]	Sofortiges geregeltes Herunterfahren der Anlage
2	Verhältnis O_3:H_2O_2	0,5	-	0,4-0,7	[g/g]	
3	Absorption	(Abhängig von Q → siehe Tabelle 27)	I	<MW ± 8%	[1/m]	Optimaler Bereich
			II	> MW ± 8% und < MW ± 17%	[1/m]	Warnung und geregeltes Herunterfahren nach 720 min.
			III	>MW ± 17%	[1/m]	Sofortiges geregeltes Herunterfahren der Anlage

Die Zeit, die zwischen der Warnung und der Abschaltung liegt, wurde mit 12 h relativ lange angesetzt. In diesem Bereich ist die Aufbereitung nicht gefährdet, aber der Aufbereitungsprozess läuft nicht optimal. Die Dauer von 12 h gibt dem Personal ausreichend Zeit, das Problem zu lokalisieren und darauf zu reagieren. Alle Ablaufkonzentrationen werden während dieser Zeit eingehalten, die Anlage läuft aber nicht im optimalen Bereich, also weniger wirtschaftlich.

6.2.7 Validierung der Grenzen

Die Alarm- bzw. Abschaltgrenzen laut Tabelle 27 wurden über einen Zeitraum von ca. drei Monaten validiert. Dabei wurden überprüft, ob der gleitende Durchschnitt der Absorption mit einer Periode von 15 min und bei Standardeinstellungen (Durchflüsse: 30, 40, 50, 60, 70 m³/h), im optimalen Bereich von ±8 % des Mittelwerts liegt, wie es das Überwachungskonzept vorsieht (Kapitel 6.2.6.4). Die Einstellungen liefen jeweils über mindestens zwei Tage. Damit es während dieser Untersuchungen zu keinen automatischen Abschaltungen kommt, wurden die Alarme nicht scharf geschaltet.

Bei einem Durchfluss von 30, 50 und 60 m³/h lagen <1 % der Werte außerhalb des optimalen Bereichs und es wäre in maximal 10 Fällen (Q=60 m³/h) zu einer Abschaltung gekommen. Alle Werte, die über bzw. unter den Abschaltgrenzen (±17 % des Mittelwerts) lagen, traten während Manipulationsphasen der Anlage auf (z.B. Umschalten).

Bei einem Durchfluss von 40 m³/h wäre es in 11 % der Fälle zu einem Alarm und in 4 % der Fälle zu einer Abschaltung gekommen. Bei genauerer Betrachtung handelt es sich dabei allerdings um 5 Einzelereignisse, die ebenfalls bei der Manipulation der Anlage (Reinigung der Sonde, Änderung der Einstellungen etc.) auftraten.

Bei einem Durchfluss von 70 m³/h reagierte die Absorption sehr sensibel auf Schwankungen des Durchflusses. Das Rohwasser wird von zwei Pumpen gefördert die alle zwei Wochen im Wechsel betrieben werden. Die maximale Leistung der einen Pumpe beträgt 68 statt 70 m³/h. Beim Wechsel auf die schwächere Pumpe sank die Absorption um etwa 1 m^{-1}. Dadurch fielen diese Bereiche fast gänzlich aus dem optimalen Bereich und lagen teilweise unter der Abschaltgrenze.

Generell wurden die Abschaltgrenzen mit ±17 % des Mittelwerts möglichst eng und für alle Durchflüsse gleich gewählt. Dieser Fall trat bei der oberen Abschaltgrenze für Q=70 m³/h auf. Bei allen anderen Durchflüssen und bei den Untergrenzen könnten die Grenzen weiter gewählt werden, sollte es im Routinebetrieb zu häufigen Abschaltungen kommen, obwohl PCE ausreichend abgebaut wird und die Grenzwerte für die Oxidationsmittel eingehalten werden.

Für den Betrieb ist in Hinsicht auf die Alarm- bzw. Abschaltgrenzen folgendes zu beachten:

- ⇨ Die Absorption sollte in den ersten 5 min nach Änderung der Einstellungen (im Normalfall nur der Durchfluss)von der Steuerung ignoriert werden, sodass sich die Absorption auf den neuen Wert einstellen kann.
- ⇨ Bei Manipulation der Anlage im laufenden Betrieb (z.B. Reinigung der Sonde) sollten die Alarme außer Kraft gesetzt werden, damit es nicht zur automatischen Abschaltung der Anlage kommt.
- ⇨ Schwankungen des Durchflusses sollten insbesondere bei maximalem Durchfluss vermieden werden.

6.2.8 Routinebetrieb: Alarme und Kontrolle

Im Vordergrund der Untersuchungen stand die Etablierung einer automatischen Prozessüberwachung, wie in den vorhergegangenen Kapiteln beschrieben. Für den Routinebetrieb der Anlage ist, neben der Überwachung der Oxidationsmitteldosierung und der Absorption im Ablauf, auch die Überwachung anderer Parameter und Anlagenteile nötig. Dazu gehören z.B. der Füllstand des H_2O_2-Behälters, der Rohwasserzulauf und die Raumluftüberwachung.

Entspricht ein Parameter nicht dem Sollwert, wird ein Alarm ausgelöst, der auf einen Tablet-PC übertragen wird. Die Alarme unterteilen sich in drei Kategorien:

1) Information: kein Risiko für die Aufbereitung
2) Warnung: Aufbereitung läuft nicht optimal; Handlungsbedarf des Personals
3) Alarm: Risiko für die Aufbereitung → Anlage wird sofort geregelt heruntergefahren.

Eine Liste aller Parameter bzw. Alarme, die in die Steuerung eingebunden sind, befindet sich in Anhang **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**. Darin werden die Ursachen der Alarme beschrieben und Maßnahmen vorgeschlagen, wie der optimale Betriebszustand wieder hergestellt werden kann.

Damit es zu möglichst wenigen Störfällen im Routinebetrieb kommt, ist eine regelmäßige **Kontrolle** der Anlage nötig. Gerade in kleinen Gemeinden, in denen das Personal auch Funktionen abgesehen vom Betrieb der Trinkwasseraufbereitung innehat, ist es wichtig, dass die Routine im Umgang mit der Anlage erhalten bleibt. Bei der Erarbeitung des Konzepts für die tägliche Kontrolle wurde daher darauf geachtet, dass zeitaufwendige Tätigkeiten (z.B. manuelles Einstellen der O_3-Konzentration im Gas) wegfallen, dass aber die Feinjustierung (z.B. Durchfluss der Sonde) manuell vorgenommen werden muss. Ein Vorschlag für einen täglichen Kontrollgang befindet sich in Anhang 9.9.

Manche Parameter und Anlagenteile müssen in längeren zeitlichen Intervallen überprüft werden (z.B. Sauerstoffkonzentration im Zugas des Ozongenerators). Ein Vorschlag für einen monatlichen Kontrollgang befindet sich in Anhang 9.10.

PCE und Ozonkonzentration im Ablauf werden laut Bescheid einmal jährlich gemessen.

6.3 Kosten und Energieverbrauch

Die Grundlagen für die Berechnung von Kosten und Energieverbrauch werden in Kapitel 5.6 beschrieben. Bei den Kosten handelt es sich um reale Kosten, die während der Errichtung bzw. des Betriebs ermittelt wurden.

6.3.1 Investitionskosten

Die Investitionskosten für den Anlagen-Container inklusive maschineller Ausrüstung betrugen ca. 160.000 €, die für die Bestandteile der Anlage (Reaktions- und Vorlagebehälter etc.) ca. 230.000 €. Zur Berechnung der Investitionskosten wurden zwei unterschiedliche Lebensdauern angenommen (Kapitel 5.6). In Abbildung 52 sind die spezifischen Investitionskosten in Abhängigkeit der aufbereiteten Jahreswassermenge für den Fall „LAWA“ und den Fall „10 Jahre“ dargestellt. Auf der primären Horizontalachse befindet sich die Dauerleistung in [m^3/h], auf der sekundären ist die entsprechende Jahreswassermenge [m^3/a] aufgetragen.

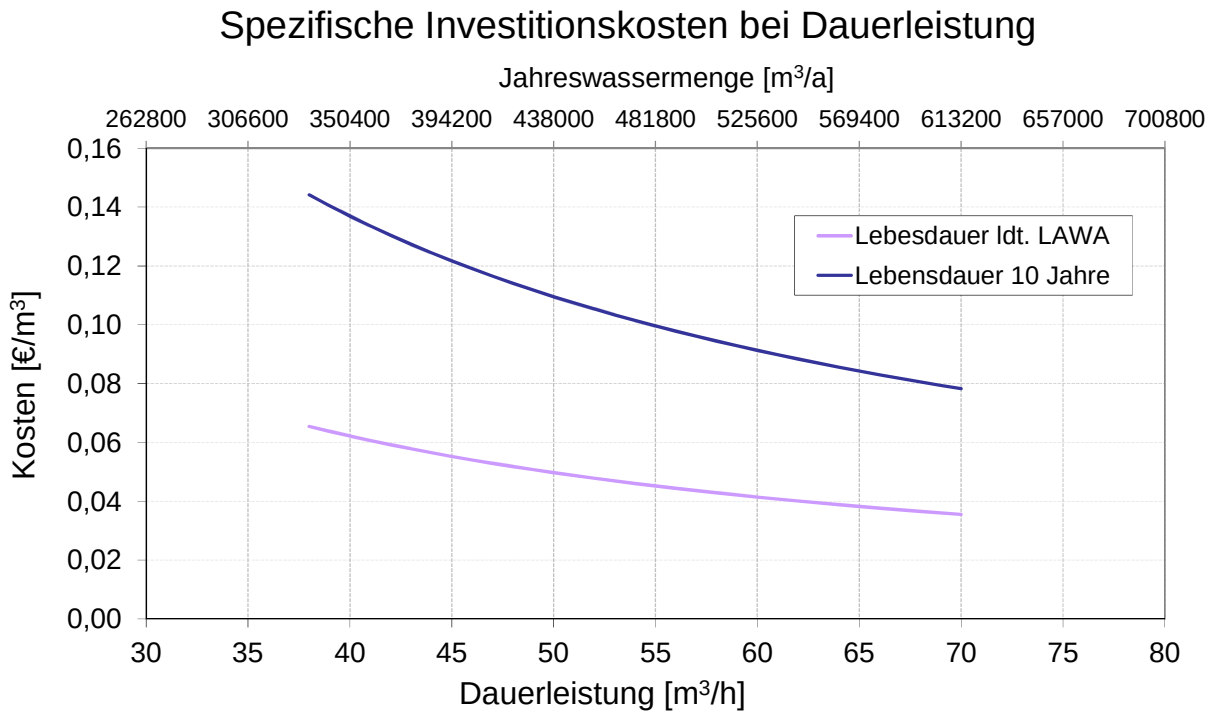


Abbildung 52: Spezifische Investitionskosten für eine Lebensdauer von 10 Jahren und lt. (LAWA, 2005) in Abhängigkeit der aufbereiteten Jahreswassermenge.

Je mehr Wasser aufbereitet wird, desto geringer werden die spezifischen Investitionskosten. Für eine Wassermenge von 330.000 m^3/a (38 m^3/h Dauerleistung) betragen die Investitionskosten rund 0,065 €/m^3 (LAWA) bzw. 0,144 €/m^3 (10 Jahre), für die maximal mögliche Aufbereitungsmenge (600.000 m^3/a; ca. 66 m^3/h Dauerleistung) ist mit etwa 0,037 €/m^3 (LAWA) bzw. 0,083 €/m^3 (10 Jahre) zu rechnen.

6.3.2 Betriebskosten

Die Betriebskosten setzen sich im Wesentlichen aus den Kosten für Energie und für H_2O_2 zusammen.

20 bzw. 30 % der Betriebskosten entfallen auf H_2O_2. Die spezifischen Kosten für die H_2O_2-Dosierung waren und lagen unter Standardeinstellungen (Q=40 m^3/h, O_3=1,5 mg/L, H_2O_2=0,75 mg/L) bei 0,006 €/m^3 Rohwasser (Abbildung 53).

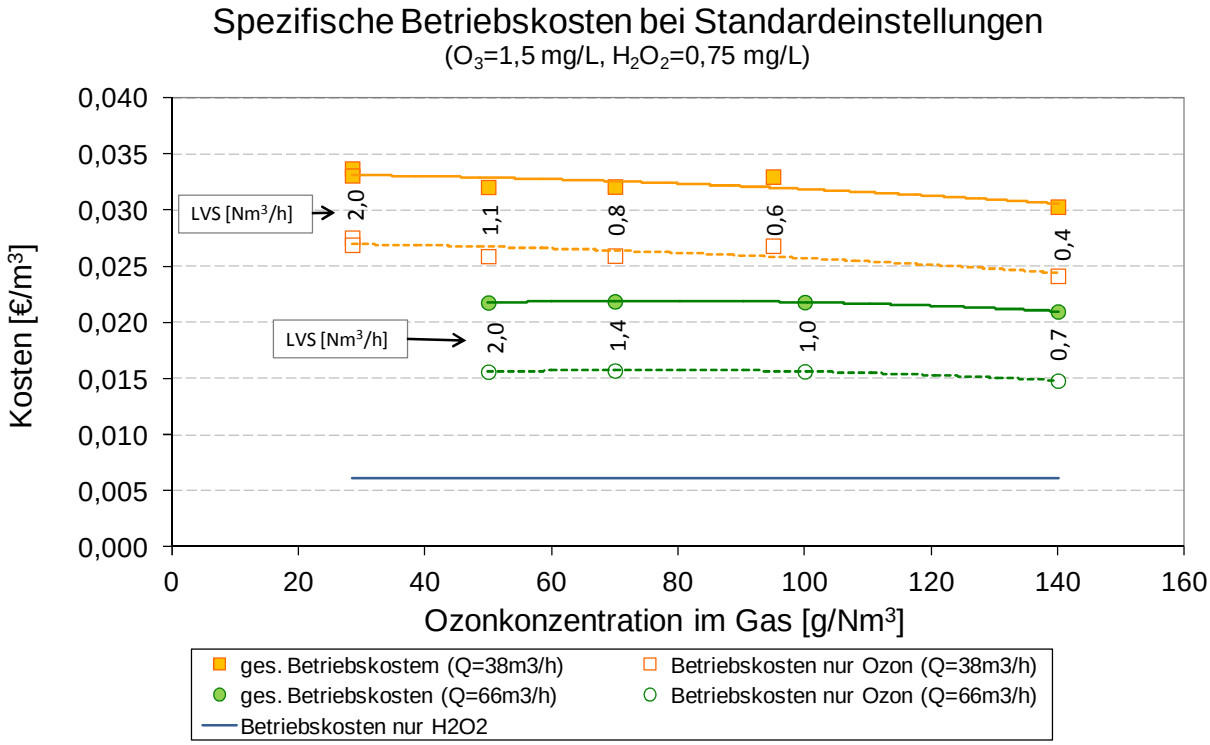


Abbildung 53: spezifische Betriebskosten bei Standardeinstellungen in Abhängigkeit der Ozonkonzentration im Gas; Zahlen in der Graphik geben den Luftvolumenstrom (LVS) an.

Die Energiekosten haben mit 70% bzw. 80 % (Rohwasserdurchfluss 66 bzw. 40 m^3/h) den größeren Anteil an den Betriebskosten. Energie wird im Wesentlichen für die O_2- und die O_3-Produktion sowie für Klimatisierung, Kompressoren und Licht benötigt.

Die bedeutendsten Einflussfaktoren für den Stromverbrauch sind die Leistung des Ozongenerators und die Höhe des Luftvolumenstroms (LVS): Der Energieverbrauch ist bei hohem LVS höher, als bei niedrigem LVS und bei hoher Leistung des Ozongenerators höher, als bei niedriger. Durch Reduktion des LVS oder Steigerung der Leistung des Ozongenerators steigt die Ozonkonzentration im Gas (Kapitel 5.1.2.2).

Wie in Abbildung 53 dargestellt, sinkt der Energieverbrauch, je höher die Ozonkonzentration im Gas ist. In wirtschaftlicher Hinsicht ist somit eine möglichst hohe Ozonkonzentration im Gas erstrebenswert. Absolut gesehen ist die Einsparung, die durch die Änderung der

Ozonkonzentration entsteht, gering und beträgt je nach Wassermenge 5-12 % der Betriebskosten.

Einen wesentlich größeren Einfluss auf die Betriebskosten hat die Aufbereitungsmenge: Bei maximalem Durchfluss (Q=66 m^3/h) ergeben sich um ca. 30 % niedrigere Betriebskosten, als bei einem Durchfluss von Q=38 m^3/h. Das liegt daran, dass der Stromverbrauch um lediglich 4 % steigt, auch wenn die Aufbereitungsmenge um 73 % erhöht wird. Bei einem Durchfluss von Q=38 m^3/h benötigt die Gesamtanlage eine Leistung von 7,6 kW.

Die gesamten Betriebskosten betrugen für Q=38 m^3/h 0,03 €/m^3 und für 66 m^3/h etwa 0,021 €/m^3 bei Standardeinstellungen und LVS=1 Nm^3/h.

Im Vergleich dazu betragen die Energiekosten für die Brunnenpumpe ca. 0,039 €/m^3. Die Annahmen zur Berechnung des Energieverbrauchs für die Pumpe waren eine Pumpenleistung von 12 kW und ein Durchfluss von Q=40 m^3/h. Da die Pumpen nicht unmittelbar zum Aufbereitungsprozess gezählt werden könne, wurden sie nicht in die Berechnung einbezogen.

6.3.3 Gesamtkosten

Die Gesamtkosten setzten sich aus den Investitionskosten und den Betriebskosten zusammen.

Vier Szenarien wurden berechnet, um die Bandbreite der Gesamtkosten abzuschätzen (Tabelle 29). Die Betriebskosten, die für die Fallbeispiele herangezogen wurden, wurden auf Basis eines LVS=1 Nm^3/h berechnet.

Tabelle 29: Fallbeispiele zur Schätzung der Betriebskosten.

Fall	Beschreibung
A	Ozon- und H_2O_2-Dosierung: Standardeinstellungen (Ozon=1,5 g/m^3, H_2O_2=0,75 g/m^3) Minimale Pumpenleistung: Q=38 m^3/h, Dauerleistung Jährliche Wassermenge: 332.880 m^3/a
B	Ozon- und H_2O_2-Dosierung: Standardeinstellungen (Ozon=1,5 g/m^3, H_2O_2=0,75 g/m^3) Maximale Pumpenleistung: Q=66 m^3/h, On/Off-Betrieb Jährliche Wassermenge: 332.880 m^3/a
C	Ozon- und H_2O_2-Dosierung: Standardeinstellungen (Ozon=1,5 g/m^3, H_2O_2=0,75 g/m^3) Maximale Pumpenleistung: Q=66 m^3/h, Dauerbetrieb Jährliche Wassermenge: 578.160 m^3/a
D	Ozon- und H_2O_2-Dosierung: reduziert Dosierung (O_3=1,0 g/m^3, H_2O_2=0,5 g/m^3) Minimale Pumpenleistung: Q=38 m^3/h, Dauerleistung Jährliche Wassermenge: 332.880 m^3/a

In Abbildung 55 und Abbildung 54 werden die Ergebnisse der Berechnungen graphisch dargestellt. Die Betriebskosten heben sich farblich von den Investitionskosten ab. Die 10-

jährige Lebensdauer („10 Jahre“) wurden mit unterbrochener Linie und die länger Lebensdauer („LAWA“) mit durchgehenden Linien dargestellt.

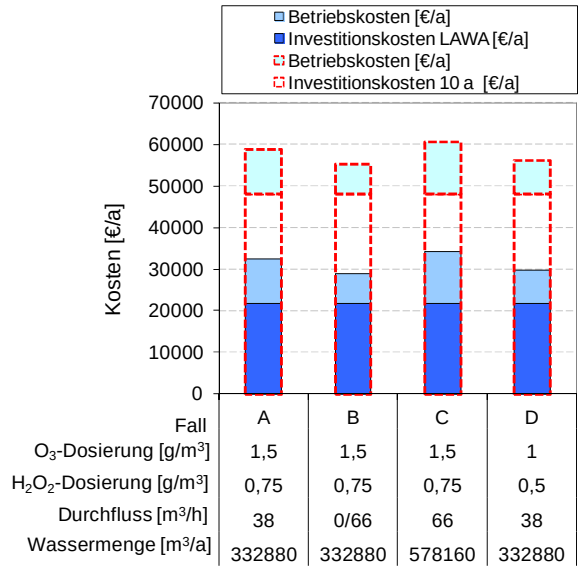


Abbildung 54: Jährlicher Kosten für die Betriebsfälle A, B, C und D. Mit unterbrochener Linie sind die Kosten im Fall von 10 Jahren Lebensdauer dargestellt, in dunklen Farben die Kosten im Fall einer Lebensdauer nach LAWA.

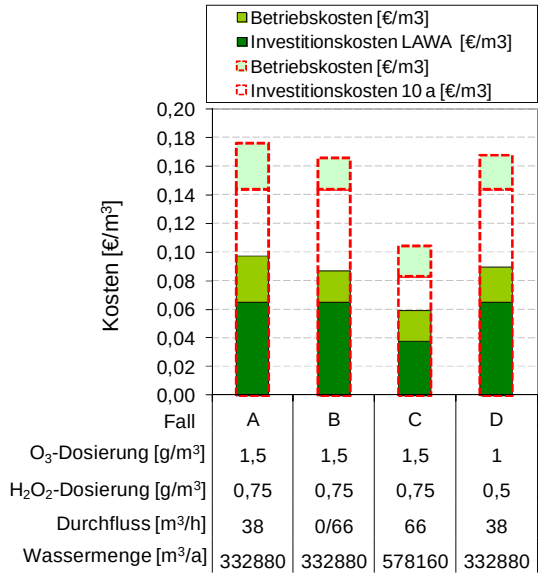


Abbildung 55: Spezifischen Kosten [€/m^3] für die Betriebsfälle A, B, C und D. Mit unterbrochener Linie sind die Kosten im Fall von 10 Jahren Lebensdauer dargestellt, in dunklen Farben die Kosten im Fall einer Lebensdauer nach LAWA.

Die jährlichen Investitionskosten (Abbildung 54) hängen ausschließlich von der angenommenen Lebensdauer ab und sind somit für alle vier Fälle gleich. Sie betragen für die kürzere Lebensdauer („10 Jahre“) ca. 48.000 €/a und für die längere („LAWA“) ca. 22.000 €/a. Die jährlichen Betriebskosten sind unabhängig von der Lebensdauer und abhängig von der Jahreswassermenge [m^3/a], dem Durchfluss [m^3/h] und der Oxidationsmitteldosierung. Sie bewegen sich in einem Bereich von 7.300 €/a (Fall B) bis 12.600 €/a (Fall C).

Die spezifischen Investitionskosten (Abbildung 55), also jene Kosten, die pro Kubikmeter aufbereiteten Abwassers anfallen, hängen von der Lebensdauer und der Jahreswassermenge ab. Für die Fälle A, B und D (3,3 Mio.m^3/a) betragen sie 0,144 €/m^3 („10 Jahre“) und 0,065 €/m^3 („LAWA“). Für den Fall C (5,8 Mio.m^3/a) ergeben sich spezifische Investitionskosten von 0,083 €/m^3 („10 Jahre“) und 0,038 €/m^3 („LAWA“). Die spezifischen Betriebskosten hängen vom Durchfluss [m^3/h] und der Oxidationsmitteldosierung ab. Fall C und D sind mit 0,022 €/m^3 am günstigsten und Fall A ist mit 0,032 €/m^3 am teuersten.

Die spezifischen Gesamtkosten sind in Fall C mit 0,056 €/m^3 („LAWA“) bzw. 0,10 €/m^3 („10 Jahre“) am günstigsten und in Fall A mit 0,092 €/m^3 („LAWA“) bzw. 0,17 €/m^3 („10 Jahre“) am teuersten. Die jährlichen Gesamtkosten sind in allen Fällen ähnlich

(Abbildung 54). Bei einer Lebensdauer nach „LAWA“ bewegen sie sich zwischen 28.000 €/a (Fall B) und 32.500 €/a (Fall C); Bei einer Lebensdauer von 10 Jahren zwischen 54.000 €/a (Fall B) und 59.000 €/a (Fall C).

Folgende Fragen werden im Zusammenhang mit den Fallbeispielen in den Kapiteln 6.3.3.1 bis 6.3.3.4 beantwortet:

- ⇨ Fall A: Wie hoch sind die Kosten im Betrieb mit Standardeinstellungen?
- ⇨ Fall B: Sind die Kosten bei On-Off-Betrieb aber der gleichen Jahreswassermenge geringer?
- ⇨ Fall C: Wie hoch sind die Kosten, bei maximalem Dauerbetrieb (Q=66 m^3/h)?
- ⇨ Fall D: Sind die Kosten signifikant niedriger, wenn die Oxidationsmitteldosierung auf ein Minimum reduziert wird?
- ⇨ „10 Jahre“: Wie wirkt sich eine reduzierter Lebensdauer auf die Gesamtkosten aus?

6.3.3.1 Fall A

Fall A stellt den Betrieb mit Standardeinstellungen (Q=38 m^3/h, O_3=1,5 mg/L, H_2O_2=0,75 mg/L) dar. Die spezifischen Gesamtkosten (Abbildung 55) betragen bei einer Lebensdauer von 10 Jahren 0,18 €/m^3. Die Investitionskosten haben in diesem Falle einen Anteil von 82 %. Bei einer Lebensdauer nach „LAWA“ reduzieren sich die spezifischen Gesamtkosten auf unter 0,10 €/m^3. Der Anteil der spezifischen Investitionskosten reduziert sich in diesem Fall auf 67 %.

6.3.3.2 Fall B

In Fall B war die Oxidationsmitteldosierung und die Jahreswassermenge gleich wie in Fall A, Der Durchfluss wurde als „On-Off“-Betrieb gesteuert und betrug entweder 66 m^3/h („On“) oder 0 m^3/h („Off“).

Durch den höheren Durchfluss von 66 m^3/h im Vergleich zu Fall A (38 m^3/h) sanken die spezifischen Betriebskosten um etwa 30 % (Kapitel 6.3.2). Die spezifischen Gesamtkosten betragen für Fall B 0,16 €/m^3 bei einer Lebensdauer von 10 Jahren (Abbildung 55). Die spezifischen Betriebskosten betragen 0,022 €/m^3.

In Fall B muss bedacht werden, dass die Lebensdauer der Anlage durch einen „On-Off“-Betrieb reduziert werden kann und auch zusätzliche Kosten z.B. durch das Einfahren der Anlage entstehen können. Ein On-Off-Betrieb ist deshalb nicht empfehlenswert.

6.3.3.3 Fall C

Fall C stellt den Fall der maximalen Auslastung der Anlage dar (Standardeinstellungen, Dauerbetrieb Q=66 m^3/h)

Bei einer um 74 % höheren Aufbereitungsmenge fallen nur etwa 22 % höhere Betriebskosten im Jahr an (Abbildung 54). Betrachtet man die jährlichen Gesamtkosten, so

ist Fall C nur um ca. 3 % teurer als Fall A (Standardeinstellungen). Die spezifischen Gesamtkosten betragen in Fall C für eine Lebensdauer von 10 Jahren 0,10 €/m^3 (Abbildung 55).

Eine möglichst hohe Auslastung der Anlage ist wirtschaftlich empfehlenswert.

6.3.3.4 Fall D

Mit Fall D wurde untersucht, ob eine Reduktion der Oxidationsmitteldosierung eine signifikante Reduktion der Kosten mit sich bringt.

Die jährlichen Gesamtkosten sinken durch eine reduzierte Oxidationsmitteldosierung (Fall D: O_3=1,0 mg/L, H_2O_2=0,5 mg/L) um 3 % im Vergleich zu den Standardeinstellungen (Fall A: O_3=1,5 mg/L, H_2O_2=0,75 mg/L; Abbildung 54). Gleichzeitig wird um 27 % weniger PCE entfernt. Aus diesen Gründen wird, zugunsten einer höheren Aufbereitungssicherheit, empfohlen, die Standardeinstellungen beizubehalten.

6.3.3.5 Kosten bei Standardbedingungen

Fall A (Standardeinstellungen) und Fall C (Abbildung 54 und Abbildung 55) erwiesen sich, in Hinblick auf Kosten und Betriebssicherheit, am geeignetsten für den Routinebetrieb. Fall C unterscheidet sich von Fall A nur durch die höhere Aufbereitungsmenge von 66 m^3/h. Für die folgenden Überlegungen wurden die ungünstigsten Annahmen herangezogen: Fall A (geringere Aufbereitungsmenge) mit einer geringen Lebensdauer („10 Jahre“). Unter realen Bedingungen (Lebensdauer > 10 a, Aufbereitungsmenge durchschnittlich > 38 m^3/h) kann angenommen werden, dass geringere Kosten auftreten, da die spezifischen Betriebs- und Investitionskosten steigender Aufbereitungsmenge und Lebensdauer sinken.

Bei Investitionskosten von rund 400.000 € betragen die jährlichen Gesamtkosten ca. 59.000 €/a. Der Großteil (82 %) entfällt dabei auf die Investitionskosten. Bei einer längeren Lebensdauer (Fall: „LAWA“) sinken die Investitionskosten (spezifisch und absolut) etwa um die Hälfte. Die jährlichen Betriebskosten bleiben gleich. Die spezifischen Gesamtkosten betragen bei Standardbedingungen 0,18 €/m^3. Sie unterteilen sich in 0,144 €/m^3 für Investitions- und 0,032 €/m^3 für Betriebskosten. Die spezifischen Gesamtkosten der Anlage sind somit um 27 % günstiger als Trinkwasser, das extern zugekauft werden müsste.

Bei Werderitsch (1998) werden die Gesamtkosten für eine Großanlage des selben Anlagentyps (ca. 860 m^3/h Dauerleistung, Lebensdauer 15 a, Zinssatz 7 %) mit 0,104 €/m^3 abgeschätzt und liegen somit in einem ähnlichen Bereich. Auch die Betriebskosten sind bei Werderitsch, (1998) mit 0,04 €/m^3 fast gleich wie bei der untersuchten Anlage (0,032 €/m^3).

Bei Past (2007) liegen die Betriebskosten in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration im Gas (5-11 %) bei 0,011-0,009 €/m^3 für eine Anlage mit Q_{max}=742 m^3/h. Der Unterschied von ca. 60 % wird auf die Größe der Anlage zurückgeführt.

Hirvonen et al. (1998) und Müller und Jekel (2001) geben an, dass die Betriebskosten einer AOP-Anlage mit O_3 und H_2O_2 um etwa eine Größenordnung geringer sind, als bei anderen

oxidativen Verfahren (z.B. UV-basierte Verfahren). Laut Hirvonen et al. (1998) und Werderitsch (1998) liegen die Gesamtkosten einer AOP-Anlage (O_3/H_2O_2) in einem ähnlichen Bereich wie die AK-Adsorption. Die Betriebskosten sind bei der AK- Adsorption allerdings deutlich höher, wodurch die Kosten bei höheren Aufbereitungsmengen steigen.

Aieta et al. (1988) vergleicht die Kosten zwischen AOP (O_3/H_2O_2) zur PCE- und TCE-Entfernung mit Air-Stripping, Air-Stripping mit GAK-Adsorption und GAK-Adsorption in der flüssigen Phase. Als Basis der Berechnung werden eine 10-jährige Lebensdauer, ein Zinssatz von 8 %pa, ein Durchfluss von 126 L/s, eine TCE- bzw. PCE-Konzentration von 200 bzw. 20 µg/L angenommen. Kapitalkosten, Betriebskosten, Wartung und Personalkosten wurden in dieser Studie berücksichtigt. Die Gesamtkosten für AOP werden in dieser Studie mit 0,024 U$/$m^3$ abgeschätzt und sind dabei um den Faktor 3 geringer als bei der Strippung mit GAK-Adsorption und sogar um den Faktor 4 geringer als GAK-Adsorption.

6.3.4 Energieverbrauch

Um den Energieverbrauch besser vergleichen zu können, wurde von Bolton et al. (2001) der Parameter E_{EO} (Energieverbrauch pro Log-Stufe Abbau; siehe Kapitel 5.6.4) eingeführt.

Der E_{EO} betrug bei den vorliegenden Versuchen unter Standardeinstellungen und einem Durchfluss von 66 m^3/h 0,21 kWh/m^3*log und für 38 m^3/h 0,34 kWh/m^3*log. Die Energiekosten für H_2O_2, wie von Müller und Jekel (2001) vorgeschlagen, wurden nicht in die Berechnung einbezogen.

Linden und Mohseni (2014) geben einen E_{EO}=0,1-3,0 kWh/m^3*log für AOP-Verfahren an, wobei der E_{EO} für das H_2O_2/O_3-Verfahren 0,1-0,6 kWh/m^3*log betrug. Der Energieverbrauch für AOP (O_3/H_2O_2) liegt damit 1 log-Stufe unter UV-basierten AOP-Verfahren, was auch von Hirvonen et al. (1998) Müller und Jekel (2001) und Pisarenko et al. (2012) bestätigt wird. Linden und Mohseni (2014) geben weiters an, dass der Energieverbrauch zwar abhängig ist von der Substanz, die abgebaut wird, aber unabhängig von der Anlagengröße.

Der für die Anlage ermittelte Energieverbrauch liegt in einem ähnlichen Bereich, wie jener, der in Literatur angegeben wird.

7 Zusammenfassung

7.1 Ausgangssituation

Tetrachlorethen (auch: Perchlorethylen; in Folge PCE) gehört zur Gruppe der leicht flüchtigen aliphatischen chlorierten Kohlenwasserstoff (CKW). PCE ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel, das schwer brennbar und kostengünstig ist. Diese Faktoren führten dazu, dass es ab den 1920er Jahren z.B. zur Entfettung in der Metallverarbeitung und in der chemischen Reinigung weltweit eingesetzt wurde.

In den 1980er Jahren wurde die gesundheitsgefährdende Wirkung von PCE erkannt. Durch die orale bzw. inhalative Aufnahme kommt es zur Schädigung von Leber, Nieren und dem zentralen Nervensystem (USEPA, 1988). Bei Ratten traten Schäden ab einer chronischen oralen Aufnahme von 200 mg/kg Körpergewicht 6x pro Woche auf. Eine akut toxische Wirkung bestand bei Ratten bei einer oralen Dosis (LD_{50}) von 3.000-4.000 mg/kg Körpergewicht (ATSDR, 1993). PCE wird von der IARC als wahrscheinlich krebserregend eingestuft.

In der österreichischen Trinkwasserverordnung (BGBL, 2001) wurde ein Parameterwert für PCE mit 10 µg/L festgelegt. Statistisch gesehen könnte ein Mensch mit einem Körpergewicht von 70 kg 1.400 m^3 Wasser pro Tag trinken, bis sich eine chronisch toxische Wirkung zeigt, wenn eine toxische PCE-Dosis von 200 mg/kg angenommen wird (Versuch: chronische orale Aufnahme mit Ratten). Der Parameterwert von 10 µg/L liegt ca. 500.000-fach unter jener chronischen oralen Dosis, die bei Ratten Schäden verursacht. Auch für den Fall, dass der Mensch sensibler reagiert und die schädigende Dosis unter jener für Ratten liegt, ist also ein hoher Sicherheitsfaktor gegeben.

Bis zum Erkennen der gesundheitsschädigenden Wirkung von PCE, wurde dieser Stoff in offenen Systemen genutzt und - aus heutiger Sicht - unsachgemäß gelagert. Kontaminationen des Grundwassers mit PCE waren die Folge. Nachdem dieser Stoff biologisch schwer abbaubar ist, sind bis heute viele Grundwasserkörper industrialisierter Länder mit PCE (und CKW im Allgemeinen) kontaminiert. Einer der bedeutendsten Grundwasserkörper Österreichs, der von dieser Problematik betroffen ist, ist die Mitterndorfer Senke, südlich von Wien. Hier befindet sich auch die Gemeinde Bad Fischau-Brunn, deren Trinkwasserversorgung als Untersuchungsgegenstand diente.

Trinkwasseranalysen vor Ort ergaben, dass von den untersuchten Parametern nur die PCE-Konzentration über dem Parameterwert von 10 µg/L liegt. Zu Beginn der Aufzeichnungen in den 80er Jahren betrug diese bis zu 600 mg/L. Seither ist die Konzentration stark gesunken (Abbildung 56). Während der gegenständlichen Untersuchungen betrug die PCE Konzentration 8-12 µg/L und schwankte somit um den Parameterwert von 10 µg/L.

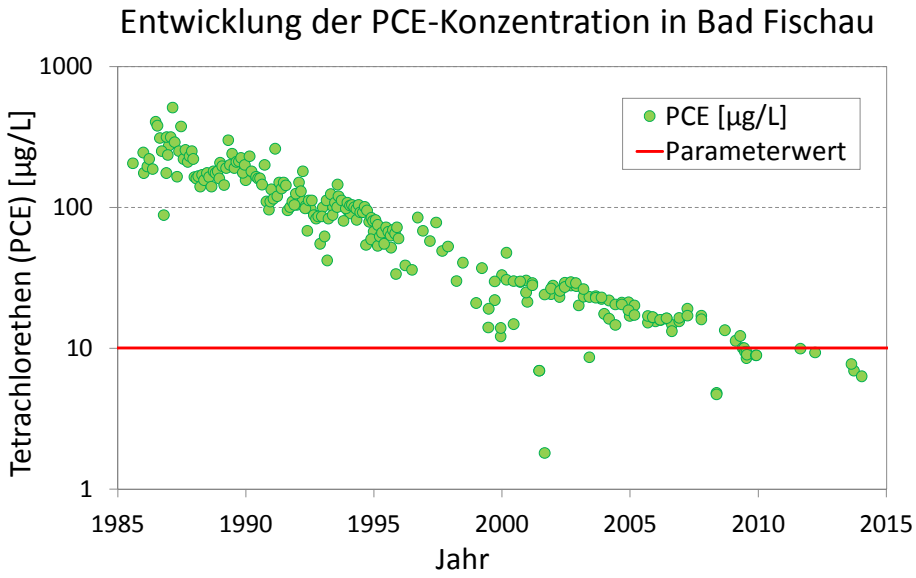


Abbildung 56: Entwicklung der PCE-Konzentration in Bad Fischau-Brunn; rote Linie: Parameterwert.

Um den gesetzlichen Parameterwert gesichert einhalten zu können, ist somit eine Aufbereitung des Grundwassers zur PCE-Entfernung nötig. Nach Vorgabe der Gemeinde Bad Fischau-Brunn sollte die Aufbereitung mit erweiterter Oxidation (engl. Advanced Oxidation Process; in Folge AOP) mit Ozon (O_3) und Wasserstoffperoxyd (H_2O_2) erfolgen. Wenn nicht anders beschrieben, ist mit AOP immer AOP (O_3/H_2O_2) gemeint.

7.2 Ziel der Untersuchungen

Das übergeordnete Ziel der Untersuchungen war die Implementierung einer Trinkwasser-aufbereitung, sodass das Grundwasser der Gemeinde Bad Fischau-Brunn nutzbar wird.

Die Entfernung von PCE aus Grundwasser mit AOP wurde bisher entweder für Versuchsanlagen, die nicht für den Dauerbetrieb geeignet sind (z.B. Aieta et al., 1988; Glaze und Kang, 1988; Sunder and Hempel, 1997), oder für große Anlagen (Past, 2007) untersucht. Die vorliegende Arbeit hat das übergeordnete Ziel, die Lücke zwischen diesen Anwendungsfällen zu schließen, indem eine kleine Anlage (max. 70 m³/h Durchfluss), die für den Dauerbetrieb geeignet ist, untersucht wird und spezifische Probleme, die sich aus dieser Anwendung ergeben, gelöst werden.

Gerade für kleine Anlagen ist ein reibungsloser Betrieb durch eine automatische Prozessüberwachung unumgänglich, da aus Kostengründen die Betreuung durch Personal zeitlich vielfach begrenzt ist. In der Literatur finden sich nur wenige Angaben, welche Parameter für eine effiziente und sichere Prozessüberwachung geeignet sind und wie ein Konzept dafür aussehen könnte (siehe z.B. Past, 2007). Das zentrale Ziel dieser Arbeit war es somit, ein neues Steuerungskonzept für die automatische Prozessüberwachung zu entwickeln, zu implementieren und in der Praxis zu testen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen einer kleinen Gemeinde mit wenig spezialisiertem Personal einen einfachen und sicheren Betrieb der Trinkwasseraufbereitung ermöglichen.

Zusammenfassend wurde Folgendes erstmals wissenschaftlich untersucht:

- ★ Konzipierung, Errichtung und Betrieb einer kleinen AOP-Anlage (max. 70 m^3/h Durchfluss) zur Entfernung von PCE aus Grundwasser, die für den Dauerbetrieb geeignet ist.
- ★ Anpassung und Optimierung des Prozesses an die Randbedingungen im Untersuchungsgebiet Bad Fischau-Brunn
- ★ Entwicklung, Implementierung und Überprüfung eines neuartigen Steuerungskonzepts für die automatische Überwachung des Prozesses.

7.3 AOP (O_3/H_2O_2) zum Abbau von PCE

AOPs (advanced oxidation processes = erweiterte Oxidation) werden bei Glaze et al. (1987) als jene Prozesse definiert, bei denen (organische) Verunreinigungen primär durch die Reaktion mit Hydroxyl-Radikalen (OH-Radikalen) oxidiert werden. Im Fall einer AOP mit O_3 und H_2O_2 werden die OH-Radikale aus diesen beiden Oxidationsmitteln gebildet. Das Redoxpotential von OH-Radikalen liegt mit 2,8 eV über dem von O_3 (2,07 eV) und dem von H_2O_2 (1,77 eV). Die Reaktion von OH-Radikalen verläuft schnell und unselektiv. Das bedeutet, dass die chemischen Bindungen organischer Moleküle unspezifisch aufgebrochen werden und somit ein breites Spektrum organischer Verbindungen abgebaut werden kann.

Abhängig von der Matrix, den Inhaltsstoffen des aufzubereitenden Wassers sowie Menge und dem Verhältnis der eingesetzten Oxidationsmittel, ist eine Bildung von unerwünschten Nebenprodukten, wie z.B. die Bildung von Bromat (BrO_3^-) aus Bromid (Br^-), möglich. Im vorliegenden Fall sind sowohl die unbeeinflussbaren Werte der Hintergrundmatrix (z.B. Bromid), sowie die eingesetzten Oxidationsmittel in einem Bereich, in dem die Bildung von Nabenprodukten (z.B. Bromat) minimal ist.

Für PCE ist die Oxidation mit OH-Radikalen die einzige Möglichkeit eines schnellen Abbaus (in CO_2 und Cl^-). Alle anderen Verfahren (z.B. Aktivkohleadsorption, Strippung) bewirken ausschließlich eine Verlagerung von PCE in ein anderes Medium. In Tabelle 30 werden Vor- und Nachteile von AOPs zusammengefasst.

Tabelle 30: Vor- und Nachteile von AOPs zur Entfernung von Verunreinigungen aus Wasser. (Quelle: Linden und Mohseni, 2014)

Vorteile	Nachteile
Schnelle, unselektive Reaktion mit vielen organischen Verbindungen	Mögliche Bildung von Nebenprodukten
Abbau von Substanzen und nicht deren Akkumulation; keine Verlagerung in andere Medien (z.B. Aktivkohle)	Hintergrundbelastung des Rohwassers kann die Effizienz des Abbaus beeinflussen
Keine festen Rückstände	Hohe Investitionskosten möglich
Möglichkeit der kompletten Mineralisierung der meisten organischen Verunreinigungen	„Quenchen“ (= Stoppen der Reaktion) von Restozon und –H_2O_2 ev. nötig.
Keine Regeneration im Prozess nötig	

7.4 Aufbau der Versuchsanlage

Die Versuchsanlage wurde so konzipiert, dass sie den Wasserverbrauch der Gemeinde (ca. 350.000 m^3/a) decken kann. Nach Ende der Versuche kann sie in das bestehende Trinkwassernetz integriert werden. Die Eckdaten der Anlage sind:

- Durchfluss Q=30-70 m^3/h,
- max. O_3-Produktion: 200 g/h,
- H_2O_2-Dosierung: 0,02-0,8 L/h,
- Reaktionsbehälter: 16,9 m^3,
- Vorlagebehälter: 15,5 m^3.

In Abbildung 57 ist das Fließschema der Anlage dargestellt. Ozon wird aus Luft-Sauerstoff hergestellt, der vor Ort durch einen Sauerstoffgenerator angereichert wird (O_2-Konzentration: 93 %). H_2O_2 wird als fertige Lösung (30 %) angeliefert. Nachdem O_3 und H_2O_2 dosiert und in einem, in der Hauptleitung situierten, statischen Mischer eingemischt wurden, durchfließt der Zulauf den Reaktionsbehälter und gelangt anschließend in einen Vorlagebehälter, bevor er während der Versuchsphase in den Vorfluter verworfen wurde.

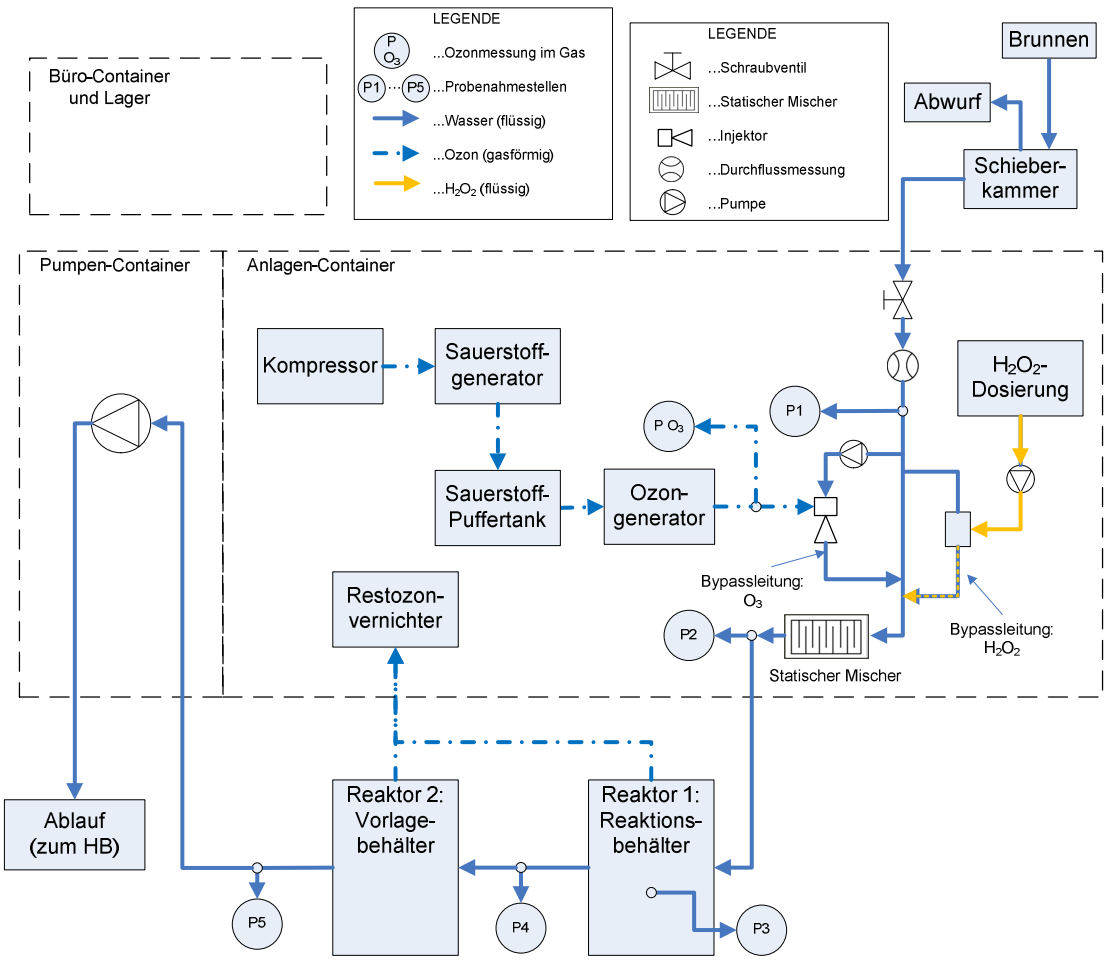


Abbildung 57: Fließschema der AOP-Anlage; HB= Hochbehälter.

7.5 Anpassung und Optimierung des Prozesses

Basierend auf der Entwicklung der PCE-Konzentration im Rohwasser, wurde ein Zielwert definiert, bis zu dem die PCE-Konzentration abgebaut werden soll. Dieser wurde mit 5 µg/L gewählt, also die Hälfte des Parameterwerts. Statistisch gesehen wird der Zielwert, bei einem Abbau von 70 % der PCE-Konzentration in der Aufbereitungsanlage, in 99,9 % der Fälle unterschritten.

Der Optimierung der Oxidationsmitteldosierung wurden daher folgenden Kriterien zugrunde gelegt:

- ⇨ 70 % Abbau der PCE-Konzentration
- ⇨ Einhaltung aller mit dem Konzept in Zusammenhang stehenden Grenz- und Parameterwerte im Ablauf. Bei der vorherrschenden Rohwassersituation betraf dies die Parameter PCE (PW: 10 µg/L), Bromat (GW: 10 µg/L), O_3 (GW: 0,05 mg/L) und H_2O_2 (GW: 0,1 mg/L).

Das für AOP optimale Verhältnis von H_2O_2:O_3 muss matrixspezifisch für jedes Rohwasser bestimmt werden und wird in der Literatur meist mit 0,4 g/g bis 0,8 g/g (z.B. Müller und Jekel, 2001; Sunder und Hempel, 1997; Werderitsch, 1998) angegeben. Ist das Verhältnis zu hoch, besteht das Risiko, dass der Grenzwert für H_2O_2 im Ablauf überschritten wird. Ist es zu niedrig, kann der Grenzwert für Ozon im Ablauf überschritten werden und das Risiko einer Bildung von Bromat steigt. Die Höhe der Oxidationsmitteldosierung hängt in erster Linie von der Höhe der PCE-Konzentration, von der Höhe anderer, Oxidationsmittel-zehrender Verbindungen im Rohwasser und vom erforderlichen Entfernungsgrad ab.

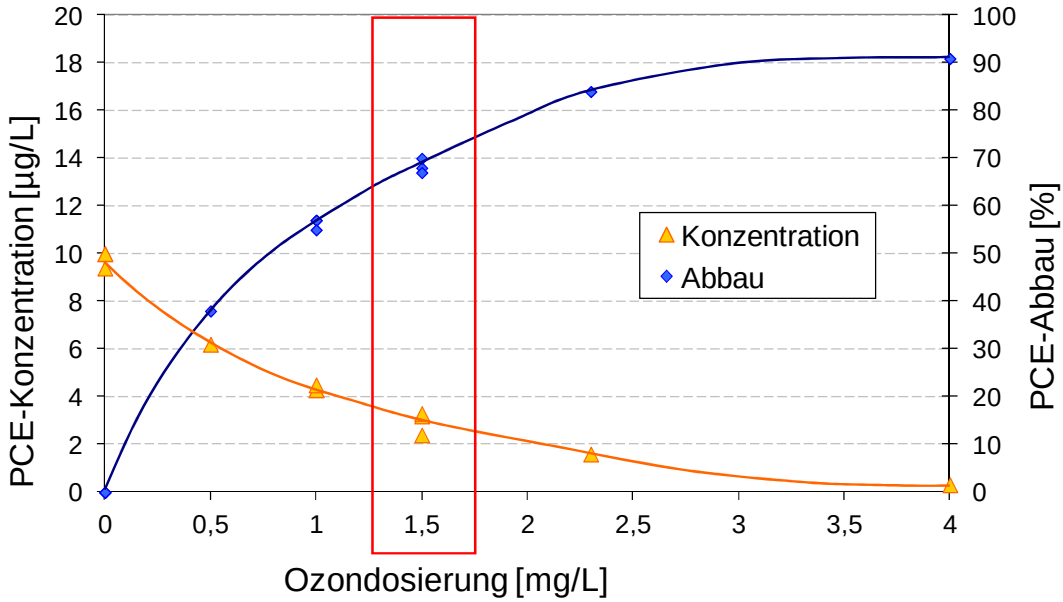


Abbildung 58: PCE-Entfernung bzw. -Konzentration nach der Dosierung unterschiedlicher Mengen von Ozon bei einem Verhältnis H_2O_2:O_3=0,5.

Die Untersuchungen ergaben, dass im gegebenen Fall für Durchflüsse von 30-70 m³/h alle oben genannten Kriterien bei Werten von **O_3=1,5 mg/L** und **H_2O_2=0,75 mg/L** eingehalten werden (Abbildung 58). Diese Dosierungen wurden deshalb auch als **Standardeinstellungen** definiert. Mit einer höheren Dosierung im selben Verhältnis (H_2O_2:O_3=0,5 g/g), werden die Kriterien ebenfalls eingehalten, allerdings steigen in diesem Fall die Betriebskosten.

Stöchiometrisch gesehen entstehen die meisten OH-Radikale bei einem Verhältnis von H_2O_2:O_3=0,35 g/g. Beim ermittelten Verhältnis von H_2O_2:O_3=0,5 g/g wird also H_2O_2 überdosiert. Ein Grund dafür ist, dass H_2O_2 nicht nur zur Bildung, sondern auch zur Vernichtung von OH-Radikalen beiträgt. (Aieta et al., 1988). Eine Oxidationsmitteldosierung von O_3=1,5 mg/L und H_2O_2=0,75 mg/L liegt im unteren Bereich der in der Literatur angegebenen Dosiermengen (vgl. z.B. Aieta et al., 1988; Glaze und Kang, 1988; Hirvonen et al, 1996), ist aber aufgrund der geringen PCE-Konzentration im Rohwasser ausreichend.

7.6 Prozessüberwachung

7.6.1 Konzept

Für den kontinuierlichen Betrieb der Anlage und die Gewährleistung einer sicheren Aufbereitung ist eine automatisierte, kontinuierliche Überwachung des Prozesses notwendig. Zu diesem Zweck wird einerseits die Ozondosierung durch eine spektrometrische Messung im Gas überwacht, andererseits die H_2O_2-Dosierung mit Hilfe einer kontinuierlichen Durchflussmessung. Beide Parameter werden automatisch bei Über- oder Unterschreitung der Standardeinstellungen von der zentralen Steuerung nachgeregelt.

Bei falsch eingegebenem Luftvolumenstrom (Gasmenge, die vom Ozongenerator produziert wird) oder bei Abweichung der H_2O_2-Konzentration (z.B. durch Verunreinigung), wird die über die Standardeinstellung ermittelte Oxidationsmitteldosierung von der Steuerung jedoch falsch berechnet. Dies bedeutet, dass die Oxidationsmitteldosierung falsch ist, ohne dass der Fehler über diese beiden Messgrößen zu erkennen ist. Ein dritter Parameter, der unabhängig von den anderen Messwerten und nach der Oxidationsmitteldosierung gemessen wird, ist daher als zusätzliche Kontrolle erforderlich.

Die Absorptionsmessung eignet sich grundsätzlich dafür. Sie wird bereits erfolgreich zur Prozessüberwachung in Großanlagen eingesetzt (Past, 2007). Das Absorptionsmaximum von Ozon liegt bei 254 nm, weshalb Ozon im Wasser durch eine Messung des spektralen Absorptionskoeffizienten bei dieser Wellenlänge (SAK 254) bestimmt werden kann. Eine Veränderung des Absorptionswertes weist somit darauf hin, dass es zu Veränderungen der zentralen Prozessbedingungen (Rohwasserdurchfluss, O_3- und H_2O_2 –Dosierung, Durchfluss durch das Spektrometer) gekommen ist, welche die Restozonkonzentration im behandelten Trinkwasser beeinflussen. Dies hat den Vorteil, dass für jede Einstellung (Kombination Wassermenge; Oxidationsmittelmenge) ein charakteristischer Sollwert ermittelt werden kann und Abweichungen von diesem Sollwert unmittelbar sichtbar werden. Der Nachteil bei dieser

Art der Überwachung ist, dass der Sollwert der Absorption für jede Kombination aus Wassermenge und Oxidationsmitteldosierung vorgegeben und deshalb vorab bestimmt werden muss.

Die Absorption wurde direkt nach der Oxidationsmitteldosierung, aber noch vor dem Reaktionsbehälter, mit einem Spektrometer (Firma Sigrist) gemessen und war für die einzelnen Einstellungen aus zu behandelnder Wassermenge und optimaler Oxidationsmitteldosierung langfristig stabil. Aufgrund der Kleinheit der Anlage ergaben sich aber kurzfristige Schwankungen bei der Adsorptionsmessung. Diese Schwankungen machen es sinnvoll, einen Absorptionsbereich zu definiert, in dem der Prozessablauf als optimal angesehen wird. Bisher gab es keine wissenschaftlichen Untersuchungen darüber, wie dieser Bereich ermittelt werden kann. Eine entsprechende Innovation ist jedoch entscheidend dafür, dass auch ohne kontinuierliche PCE-Messung im Ablauf eine klare Aussage darüber getroffen werden kann, ab welchem Absorptionswert das Risiko besteht, dass die Grenzwerte im Ablauf nicht mehr eingehalten werden.

Aufgrund dieser Überlegungen wurden drei Betriebsstufen definiert, welche über den Absorptionswert überwacht werden können: Bei **Stufe I** herrschen optimale Betriebsbedingungen; die Oxidationsmitteldosierung liegt im optimalen Bereich. Bei **Stufe II** kann davon ausgegangen werden, dass zwar der PCE-Zielwert und die anderen relevanten Grenzwert im Ablauf gesichert eingehalten werden, die tatsächlichen Einstellungen (Oxidationsmitteldosierung) aber nicht den Standardeinstellungen entsprechen und der Prozess somit nicht optimal läuft. Mit Stufe II hat das Personal die Möglichkeit, Prozessfehler (Einstellungen; Oxidationsmitteldosierung) frühzeitig zu erkennen und zu korrigieren, ohne dass es zur sofortigen Abschaltung der Anlage kommt. In **Stufe III** deutet die Absorption darauf hin, dass die Grenzwerte nicht eingehalten werden. Befindet sich die Absorption in Stufe III wird die Anlage daher automatisch abgeschaltet.

7.6.2 Ermittlung der Grenzen für Stufe I

Zur Bestimmung der Absorptionskennwerte für Stufe I (optimale Bedingungen) wurden die charakteristischen Sollwerte der Absorption für verschiedene Durchflüsse (30, 40, 50, 60, 70 m³/h) bei Standardeinstellungen der Oxidationsmittel ermittelt. Der Sollwert ist der langfristige Mittelwert der Absorption über den die Einstellung gefahren wurde (2-4 Tage).

Die gemessene Absorption war langfristig stabil, unterlag aber aufgrund von Ausgasungen, die sich an den Küvettenfenstern des Spektrometers anlagerten, kurzfristigen Schwankungen (Abbildung 59, hellblaue Linie).

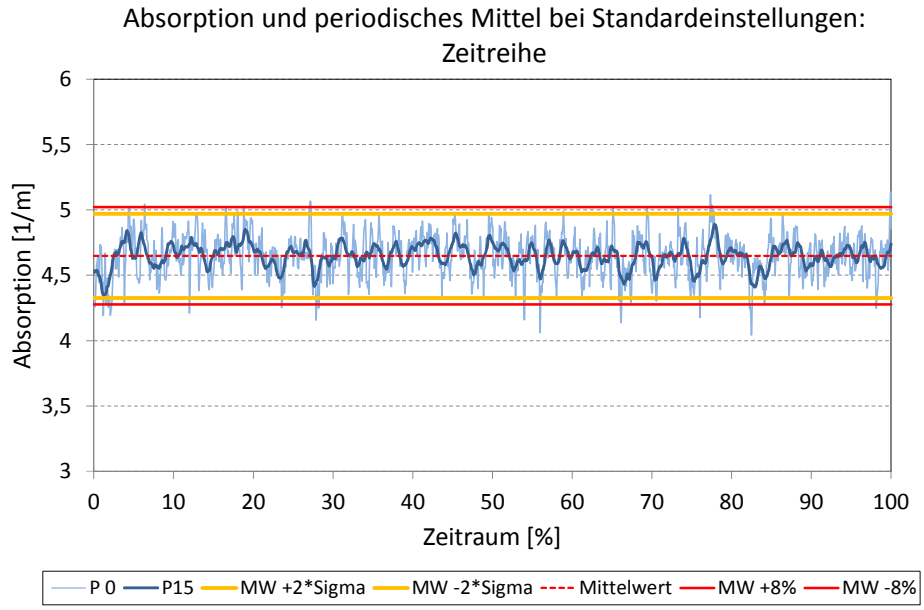


*Abbildung 59: Absorption und gleitendes Mittel (Periode: 15 min.) bei Standardeinstellungen; unterbrochene Linie: Mittelwert, hellblau: Absorption (P0); dunkelblau: gleitender Durchschnitt (Periode 15 min); rote Linie: Mittelwert ± 2*Standardabweichung; gelbe Linie: Mittelwert ±8 %; Sigma=Standardabweichung.*

Die Schwankungen der Messungen im Minutentakt wurden durch die Berechnung des gleitenden Mittels (Periode für Mittelwertbildung: 15 min) geglättet (Abbildung 59, dunkelblaue Linie). Die Periode von 15 Minuten (P15) wurde gewählt, da dies der Aufenthaltszeit im Reaktionsbehälter entspricht. Nach dieser Zeit ist das Wasser erst durch den Reaktionsbehälter in den Vorlagebehälter geflossen. Die Anlage kann somit bei Abweichungen vom Sollwert rechtzeitig abgeschaltet werden, ohne dass potentiell unsicheres Trinkwasser ins Versorgungsnetz gelangt.

Die doppelte Standardabweichung entsprach bei jedem Durchfluss einer Schwankungsbreite von ± 8 % des Absorptionssollwertes. Alle Absorptionswerte des gleitenden Durchschnitts mit der Periode 15 lagen innerhalb dieses Bereichs um den Sollwert (±2σ bzw. ±8 %).

Stufe I wurden demnach als jener Bereich definiert, in dem die Absorption bei Standardeinstellungen nicht mehr als ± 8% vom Sollwert abweicht.

7.6.3 Ermittlung der Grenzen für Stufe II und Stufe III

Stufe II wird als jener Bereich definiert, in dem keine optimalen Betriebsbedingungen herrschen, in dem aber auch kein Risiko besteht, dass die Grenzwerte nicht eingehalten werden. Diese Stufe gibt dem Betreiber die Möglichkeit Fehler im Prozess frühzeitig zu erkennen und zu korrigieren, ohne dass es zu einer sofortigen Abschaltung der Anlage kommt.

Die innere Grenze der Stufe II definiert sich aus der äußeren Grenze der Stufe I (Absorption liegt außerhalb von Stufe I) von ± 8% des mittleren Sollwerts. Zur Ermittlung der äußeren

Grenzen musste festgestellt werden, ab welcher Dosierung der beiden Oxidationsmittel die Grenzwerte im Ablauf nicht mehr eingehalten werden können. Hierfür wurden O_3- von 0,25-4,0 mg/L und H_2O_2-Dosierung von 0-2 mg/L variiert und die Ablaufkonzentrationen von PCE, O_3 und H_2O_2 gemessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 60 dargestellt.

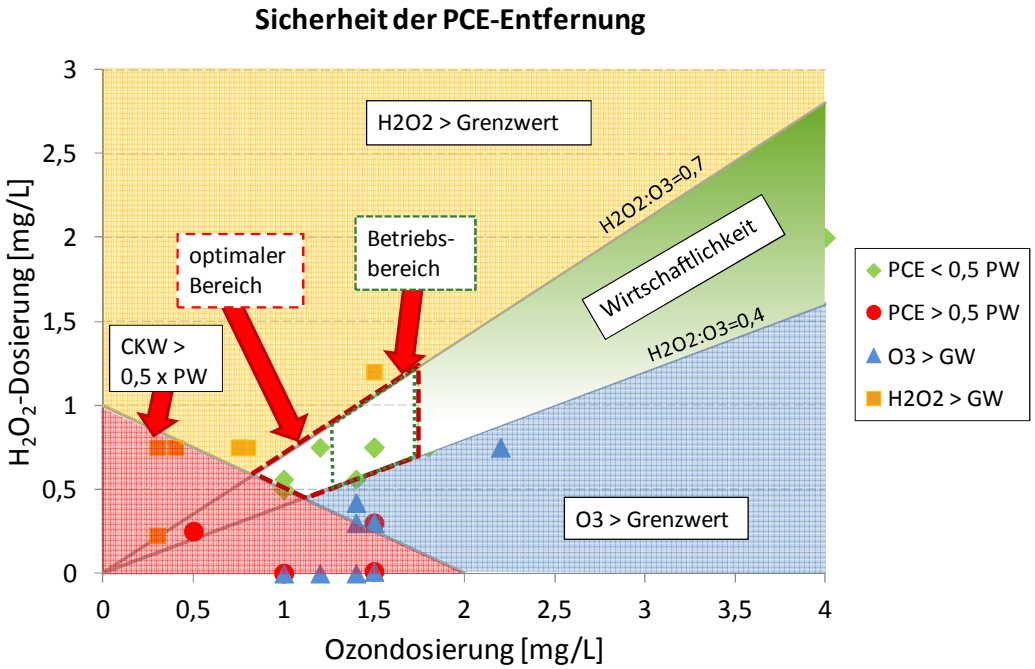


Abbildung 60: Geeigneter Bereich für eine sichere und wirtschaftliche Entfernung von PCE; GW=Grenzwert, PW=Parameterwert.

Ist das Verhältnis H_2O_2:O_3 < 0,4 g/g, lag die O_3-Konzentration über dem Grenzwert. Bei einem Verhältnis von >0,7 g/g besteht das Risiko erhöhter H_2O_2-Konzentrationen im Ablauf der Anlage. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse, muss zusätzlich die Ozondosierung >1,25 mg/L betragen, damit der Parameterwert für PCE eingehalten werden kann. Je höher die Oxidationsmitteldosierung ist, desto höher sind die Kosten. Aus diesem Grund wurde die Ozondosierung mit 1,75 mg/L nach oben limitiert. Die Grenzen für die Oxidationsmitteldosierung für Stufe II ergaben sich daher mit: O_3=1,25-1,75 mg/L und H_2O_2:O_3=0,4-0,7 g/g.

Der Sollwert der Absorption für die Obergrenze wurde mit den Einstellungen O_3=1,75 mg/L und H_2O_2:O_3=0,4 ermittelt. Aufgrund der Messwert-Schwankungen ergab sich, wie bei Stufe I, ein Bereich, der mit Sollwert ± 2σ begrenzt wurde. Die Untergrenze dieses Bereichs (Sollwert - 2σ) wurde als Obergrenze für Stufe II definiert.

Auf ähnliche Weise wurde die Untergrenze bestimmt: Der Sollwert der Absorption für die Untergrenze wurde mit den Einstellungen O_3=1,25 mg/L und H_2O_2:O_3=0,7 ermittelt. Die Obergrenze (Sollwert + 2σ) des sich ergebenden Bereichs (Sollwert ± 2σ) wurde als Untergrenze für Stufe II definiert.

Die engsten Grenzen ergaben sich bei einem Durchfluss von 60 m³/h. Sie wurden als ungünstigster Fall für die Ermittlung eines empirischen Wertes für die äußere Absorptionsgrenze von Stufe II herangezogen. Dieser Wert ergab sich zu ±17 % des Sollwerts bei Standardeinstellungen.

Stufe II wurde somit als jener Bereich definiert, in dem die Absorption mehr als ± 8 %, aber weniger als ± 17 % vom Sollwert bei Standardeinstellungen abweicht.

Stufe III ist jener Bereich, in dem ein potentielles Risiko besteht, dass die Grenzwerte im Ablauf nicht eingehalten werden. Er ergibt sich aus den Grenzen von Stufe II und beschreibt jene Absorption, die mehr als ± 17 % vom Sollwert bei Standardeinstellungen abweicht.

7.6.4 Die drei Stufen im Überblick

Die drei Stufen der Absorptionsgrenzen ergeben sich wie folgt:

- ⇨ **Stufe I:** In einem Bereich von ±8 % um den Sollwert des unter Standard-einstellungen ermittelten Absorptionswertes sind die Betriebsbedingungen optimal.
- ⇨ **Stufe II:** In einem Bereich von ±8 bis 17 % um den Sollwert werden noch alle verfahrensrelevanten Grenzwerte eingehalten. Die Oxidationsmitteldosierung ist aber nicht mehr optimal. Es erfolgt eine Alarmierung des Personals mit einer verzögerten Abschaltung der Anlage, wenn innerhalb einer definierten Zeit von 720 min. keine Reaktion erfolgt.
- ⇨ **Stufe III:** In einem Bereich von >+17 % und <-17% um den Sollwert besteht das Risiko, dass die Grenzwerte im Ablauf nicht mehr eingehalten werden können. Es erfolgt die sofortige Abschaltung der Anlage und eine Alarmierung des Personals.

In Abbildung 61 wurden die Stufen I-III graphisch für den Betriebsbereich der Anlage (Q=30-70 m³/h) dargestellt.

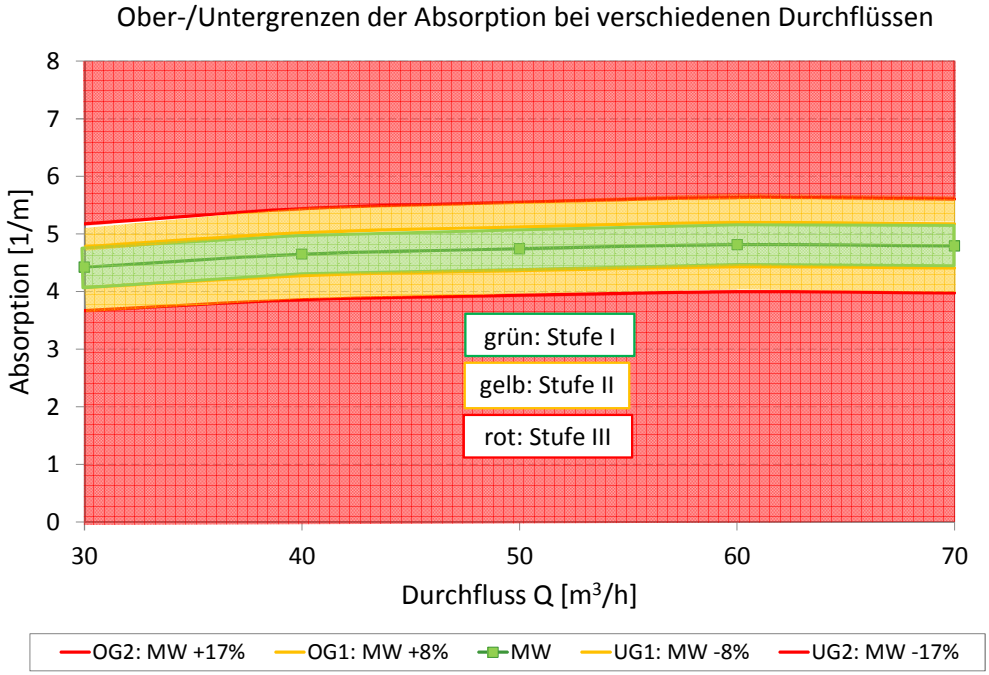


Abbildung 61: Darstellung des optimalen Bereiches (Stufe I, grün) und jener Bereiche, in denen es zu einer Warnung (Stufe II, gelb) bzw. zu einer sofortigen Abschaltung kommt (Stufe III, rot).

Durch dieses neue Konzept wurden erstmals für eine AOP-Anlage wissenschaftlich fundierte Grenzen für die AOP-Prozessüberwachung durch Absorptionsmessung ermittelt. Diese Grenzen geben nicht nur jenen Bereich an, ab dem ein potentielles Risiko für das Trinkwasser besteht (Stufe III), sondern geben dem Betreiber durch die Einführung der neuen Stufe II die Möglichkeit, die Anlage im optimalen Bereich zu betreiben, ohne dass es bei geringen Abweichungen zu einer sofortigen Abschaltung kommt.

7.7 Umsetzung der Prozessüberwachung und Empfehlungen für den Routinebetrieb

Während des Versuchsbetriebs wurden die Grenzen über einen Zeitraum von 3 Monaten validiert. Dabei wurde untersucht, wie oft der gleitende Durchschnitt der Absorption (P15) bei Standardeinstellungen (Q=30-70 m³/h) in Stufe I (Optimum), Stufe II (Warnung) und Stufe III (Abschaltung) liegt. Während der Testphase waren diese Alarme nicht scharfgestellt.

Die Untersuchungen ergaben, dass bei Durchflüssen von 30-60 m³/h >90 % der Werte im optimalen Bereich lagen. Bei zeitlich begrenzten Einzelereignissen wäre Alarm ausgelöst bzw. eine Abschaltung erfolgt. Bei genauerer Betrachtung kam es nur während Manipulationen an der Anlage (z.B. Reinigung, Änderung der Versuchseinstellungen) zur Abweichung der Absorption vom optimalen Bereich.

Bei einem Durchfluss von ca. 70 m³/h wurde beobachtet, dass die Absorption über längere Zeiträume in Stufe II bzw. Stufe III lag. Grund dafür war die unterschiedliche Leistung der Pumpen bei maximaler Auslastung (max. Leistung Pumpe 1: 70 m³/h; Pumpe 2: 68 m³/h).

Rein technisch gesehen kam es über den gesamten Versuchszeitraum von ca. 6 Jahren nur vereinzelt zu Abschaltungen, die etwa durch Umbauten bedingt waren.

Für den Routinebetrieb wird folgendes empfohlen:

- ⇨ Der maximale Durchfluss sollte 68 m³/h nicht überschreiten.
- ⇨ Konstanter Betrieb der Anlage mit möglichst wenigen Änderungen des Durchflusses und der anderen Einstellungen
- ⇨ Es ist zu beachten, dass eine technische Umstellung der meisten Einstellungen wie Oxidationsmitteldosierung, Luftvolumenstrom etc. zur Folge hat, dass die Absorptionsgrenzen für die Anlagenüberwachung neu bestimmt werden müssen!

Die Umstellung der Anlage erfolgt zum Teil manuell (z.B. Änderung von Durchfluss und LVS), wodurch sich eine potentielle Fehlerquelle ergibt. Im Routinebetrieb ist eine Änderung der Einstellungen nur selten nötig. Durch die Einführung der dreistufigen Anlagen-überwachung werden Fehler jedoch sichtbar und können korrigiert werden. Gemeinsam mit dem Personal wurden detaillierte Listen für tägliche und monatliche Routinekontrollen erstellt. Sie bieten eine Hilfestellung zur Lokalisierung und Behebung der Fehler.

7.8 Kosten

Die spezifischen Gesamtkosten wurden bei einem Durchfluss von 40 m³/h mit 0,18 €/m³ errechnet (Annahmen: Standardeinstellungen, Lebensdauer: 10 a, 3 % p.a. Realzinssatz; Kosten für Wartung und Instandhaltung p.a.: 3 % der Investitionskosten). Sie waren abhängig von der Aufbereitungsmenge und sanken bei einer maximalen Aufbereitungsmenge von 66 m³/h auf 0,10 €/m³.

Obwohl es sich um eine kleine Anlage handelt, bei der - im Vergleich zu großen Anlagen - tendenziell höhere Kosten zu erwarten wären, sind die Kosten mit in der Literatur angegebenen Werten vergleichbar (vgl. Müller und Jekel, 2001; Werderitsch, 1998). Derzeit muss die Gemeinde Bad Fischau-Brunn zur Abdeckung von Verbraucherspitzen, Trinkwasser extern zukaufen. In Relation dazu sind die spezifischen Kosten für die Aufbereitung mit AOP auch im teuersten Fall (Q=40 m³/h) noch günstiger.

7.9 Ausblick

Die Belastung des Grundwassers mit PCE beschränkt sich nicht ausschließlich auf die Mitterndorfer Senke. Viele andere industrialisierte Länder sind mit ähnliche Problemen konfrontiert (z.B. Italien (vgl. Erto et al., 2010), Japan (vgl. Sakoda et al., 1987)). Nach einer Anpassung des Prozesses an die örtlichen Randbedingungen und der Prüfung der Machbarkeit z.B. durch Laborversuche, bietet diese kompakte Art der Anlage die Möglichkeit eines raschen, günstigen und flexiblen Einsatzes.

Ein Vorteil von AOP ist der unselektive Abbau von organischen Wasserinhaltsstoffen. Das bedeutet, dass dieses Verfahren auch auf andere Kontaminationen (z.B. organische Spurenstoffe) ausgeweitet werden könnte. Eine Prüfung von Fall zu Fall ist notwendig.

8 Literatur

Aieta, E.M., Reagan, K.M., Lang, J.S., McReynolds, L., Kang, J.-W., Glaze, W.H., 1988. Advanced Oxidation Processes for Treating Groundwater Contaminated With TCE and PCE: Pilot-Scale Evaluations. American Water Works Association, Organics 80, 64–72.

Arslan-Alaton, I., 2007. Advanced oxidation of textile industry dyes, in: Parsons, S. (Ed.), Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing. pp. 302–328.

ATSDR, 1993. Toxicological Profile for Tetrachloroethylene. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USDHHS (U.S. Department of Health and Human Services), Atlanta.

Basile, T., Petrella, A., Petrella, M., Boghetich, G., Petruzzelli, V., Colasuonno, S., Petruzzelli, D., 2011. Review of Endocrine-Disrupting-Compound Removal Technologies in Water and Wastewater Treatment Plants: An EU Perspective. Ind. Eng. Chem. Res. 50, 8389–8401. doi:10.1021/ie101919v

Baumann, R., Boos, R., Damberger, B., Dussing, G., Hutter, H.-P., Kundi, M., Moshammer, H., Tappler, P., Twrdik, F., 2003. Bewertung der Innenraumluft: Flüchtige organische Verbindungen - VOC Tetrachlorethen (TCE) (No. Teil 4), Bewertung der Innenraumluft. Lebensministerium, Wien.

Berger, E., 1989. Analyse der Funktionsfaktoren des Grundwasserspeichers Mitterndorfer Senke. Amt der NÖ Landesregierung, Abt. B/9: Wasserwirtschaft/Abfallwirtschaft.

BGBL, 2001. 304. Verordnung des Bundesministers für soziale Sicherheit und Generationen über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TWV).

BMGFJ, 2007. Österreichisches Lebensmittelbuch, IV. Auflage Codexkapitel / B 1 / Trinkwasser.

BMWA, 2005. Verordnung des Bundesministers für Wirtschaft und Arbeit über die Begrenzung der Emissionen bei der Verwendung halogenierter organischer Lösungsmittel in gewerblichen Betriebsanlagen (HKW-Anlagen-Verordnung – HAV), BGBl. II Nr. 411/2005 Teil II.

Bolton, J.R., Bircher, K.G., Tumas, W., Tolman, C.A., 2001. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry 73. doi:10.1351/pac200173040627

Bolzer, W., 1983. Belastung österreichischer Trinkwässer mit gelösten organischen Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung der Organhaloverbindungen. Universität für Bodenkultur.

Boos, R., Prey, T., 1986. Neue Bestimmungsmethoden für flüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe in Wasserproben. Österreichische Wasserwirtschaft 38.

Brandner, V., 2001. Untersuchungen zur Entfernung von chlorierten Kohlenwasserstoffen aus Grundwasser mittels Ozon und Wasserstoffperoxid am Beispiel des Grundwasserwerkes Mitterndorfer Senke - weiterführende Untersuchungen (Diplomarbeit). Universität für Bodenkultur Wien, Institut für Wasservorsorge, Gewässerökologie und Abfallwirtschaft Abteilung für Siedlungswasserbau, Industriewasserwirtschaft und Gewässerschutz, Wien.

Brandstetter, S., Eisenhut, M., Gaul, A., 2007. Wasser in Österreich - Zahlen und Fakten. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft

(BMLFUW), Österr. Vereinigung für das Gas- und Wasserfach (ÖVGW) und Österr. Wasser- und Abfallwirtschaftsverband (ÖWAV).

Bull, R.J., Cottruvo, J.A., 2006. Research strategy for developing key information on bromate's mode of action. Toxicology 221, 135–144. doi:10.1016/j.tox.2005.10.007

Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., 1988. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (.OH/.O--) in Aqueous Solution. Journal of Physical and Chemical Reference Data 513–886.

Creek, D., Davidson, J., 2000. 4.0 Granular Activated Carbon, in: Melin, G. (Ed.), Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from Drinking Water : Air Stripping Advanced Oxidation Processes Granular Activated Carbon Synthetic Resin Sorbents, Center for Groundwater Restoration and Protection National Water Research Institute.

DIN 38408-3, 2008. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gasförmige Bestandteile (Gruppe G) – Teil 3: Bestimmung von Ozon (G 3).

Dowideit, P., von Sonntag, C., 1998. Reaction of Ozone with Ethene and Its Methyl- and Chlorine-Substituted Derivatives in Aqueous Solution. Environ. Sci. Technol. 32, 1112–1119. doi:10.1021/es971044j

Drewes, J.E., Jekel, M., 1998. Behavior of DOC and AOX using advanced treated wastewater for groundwater recharge. Water Research 32, 3125–3133. doi:10.1016/S0043-1354(98)00064-5

Ducom, G., Cabassud, C., 1999. Interests and limitations of nanofiltration for the removal of volatile organic compounds in drinking water production. Desalination, European Conference on Desalination and the Environment 124, 115–123. doi:10.1016/S0011-9164(99)00095-8

Dürnecker, M.E., 2001. Untersuchungen zur Entfernung von chlorierten Kohlenwasserstoffen aus Grundwasser mittels Ozon und Wasserstoffperoxid am Beispiel des Grundwasserwerkes Mitterndorfer Senke (Diplomarbeit). Universität für Bodenkultur Wien, Institut für Wasservorsorge, Gewässerökologie und Abfallwirtschaft Abteilung für Siedlungswasserbau, Industriewasserwirtschaft und Gewässerschutz, Wien.

Edwards, V.H., Schubert, P.F., 1974. Removal of 2,4-D and Other Persistent Organic Molecules From Water Supplies by Reverse Osmosis 66, 610–616.

Elovitz, M.S., von Gunten, U., 1999. Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. I. The Rct Concept. Ozone: Science & Engineering 21, 239–260. doi:10.1080/01919519908547239

Entreprise Labo, 2009. Alerte au tétrachloréthylène. Revue Francophone des Laboratoires 2009, 104. doi:10.1016/S1773-035X(09)70262-X

Erto, A., Andreozzi, R., Lancia, A., Musmarra, D., 2010. Factors affecting the adsorption of trichloroethylene onto activated carbons. Applied Surface Science, Seventh International Symposium Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids - ISSHAC-7 256, 5237–5242. doi:10.1016/j.apsusc.2009.12.110

Erto, A., Bortone, I., Di Nardo, A., Di Natale, M., Musmarra, D., 2014. Permeable Adsorptive Barrier (PAB) for the remediation of groundwater simultaneously contaminated by some chlorinated organic compounds. Journal of Environmental Management 140, 111–119. doi:10.1016/j.jenvman.2014.03.012

Eurowater, 2014. Eurowater - Pure Water Treatment [WWW Document]. http://www.eurowater.com/products/standard_products/nanofiltration_plants.aspx.

Flury, M., Papritz, A., 1993. Bromide in the Natural Environment: Occurrence and Toxicity. Journal of Environment Quality 22, 747. doi:10.2134/jeq1993.00472425002200040017x

Gerrity, D., Gamage, S., Holady, J.C., Mawhinney, D.B., Quiñones, O., Trenholm, R.A., Snyder, S.A., 2011. Pilot-scale evaluation of ozone and biological activated carbon for trace organic contaminant mitigation and disinfection. Water Research 45, 2155–2165. doi:10.1016/j.watres.2010.12.031

Glaze, W.H., Kang, J.-W., 1988. Advanced Oxidation Processes for Treating Groundwater Contaminated With TCE and PCE: Laboratory Studies. American Water Works Association, Organics 80, 57–63.

Glaze, W.H., Kang, J.-W., Chapin, D.H., 1987. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. Ozone: Science & Engineering 9, 335–352. doi:10.1080/01919518708552148

Haag, W.R., Hoigné, J., Bader, H., 1982. Ozonung bromidhaltiger Trinkwässer: Kinetik der Bildung sekundärer Bromverbindungen, vom Wasser 59: 237 – 251 (1982). vom Wasser 59, 237–251.

Hach Lange, 2011. 9185sc Amperometric Ozone Sensor, Data Sheet.

Hach Lange, 2013. 9184sc Chlorine 9185sc Ozone and 9187sc Chlorine Dioxide Analyzer, User Manual.

Hach Ultra, 2007. Bedienerhandbuch EC-Sensor, Installation und Wartung.

Haider, M., 2006. Medizinisch-Hygienisches Gutachten über den Probebetrieb und ide Betriebsvorschrift für eine Aufbereitungsanlage, Wasserwerk Moosbrunn (Umwelt Gutachten), Dokumentation HAI-SO GmbH.

Hand, D.W., Crittenden, J.C., Gehin, J.L., Lykins Jr., B.W., 1986. Design and Evaluation of an Air-Stripping Tower for Removing VOCs From Groundwater on Environmental Expert. Journal of the American Water Works Association 87–97.

Hirvonen, A., Tuhkanen, T., Ettala, M., Korhonen, S., Kalliokoski, P., 1998. Evaluation of a Field-Scale UV/H2O2-Oxidation System for the Purification of Groundwater Contaminated with PCE. Environmental Technology 19, 821–828. doi:10.1080/09593330.1998.9618696

Hirvonen, A., Tuhkanen, T., Kalliokoski, P., 1996. Treatment of TCE- and PCE contaminated groundwater using UV/H2O2 and O3/H2O2 oxidation processes. Water Science and Technology 33, 67–73. doi:10.1016/0273-1223(96)00330-7

Hoigné, J., Bader, H., 1976. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. Water Research 10, 377–386. doi:10.1016/0043-1354(76)90055-5

Hoigné, J., Bader, H., 1983. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I: Non-dissociating organic compounds. Water Research 17, 173–183. doi:10.1016/0043-1354(83)90098-2

IARC, 2007. Overall evalua-tions of carcinogenicity to humans: List of all agents, mixtures and exposures evaluated to date. International Agency for Research on Cancer.

IUPAC, 1997. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed.

Jaar, M., 1992. Ein umweltfreundliches Verfahren zur Regeneration schadlstoffbeladener Aktivkohle. Abfallwirtschaftsjournal 4, 947–950.

Kinetik (Chemie), 2014. . Wikipedia.

LAWA, 2005. Leitlinie zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR-Leitlinien.

Linden, K.G., Mohseni, M., 2014. 2.8 - Advanced Oxidation Processes: Applications in Drinking Water Treatment, in: Ahuja, S. (Ed.), Comprehensive Water Quality and Purification. Elsevier, Waltham, pp. 148–172.

Linek, V., Sinkule✠, J., Janda, V., 1998. Design of packed aeration towers to strip volatile organic contaminants from water. Water Research 32, 1264–1270. doi:10.1016/S0043-1354(97)00336-9

Love, O.T.J., Eilers, R.G., 1982. Treatment of drinking water containing trichloroethylene and related industrial solvents. American Water Works Association 74, 413–425.

Magazinovic, R.S., Nicholson, B.C., Mulcahy, D.E., Davey, D.E., 2004. Bromide levels in natural waters: its relationship to levels of both chloride and total dissolved solids and the implications for water treatment. Chemosphere 57, 329–335. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.04.056

Masten, S.J., Hoigné, J., 1992. Comparison of Ozone and Hydroxyl Radical-Induced Oxidation of Chlorinated Hydrocarbons in Water. Ozone: Science & Engineering 14, 197–214. doi:10.1080/01919519208552475

Matsché, N., Ruider, E., 1982. UV-Absorption, ein aussagekräftiger Parameter zur Erfassung der Restverschmutzung von biologisch gereinigtem Abwasser, in: Beiträge Zur Wasserversorgung, Abwasserentsorgung, Gewässerschutz Und Abfallwirtschaft, Wiener Mitteilungen.

Müller, G., 1995. Sind Organhalogenverbindungen in Meteoriten cosmogen oder anthropogen? Vom Sinn und Unsinn des AOX als Summenparameter für die Beurteilung der Qualität von Wasser, Boden, Klärschlamm und Sediment, in: Abwässer Der Pharmazeutischen Industrie Und Biozidherstellung. Presented at the Colloquium produktionsintegrierter Umweltschutz, Bremen, pp. 241–250.

Müller, J.-P., Gottschalk, C., Jekel, M., 2001. Comparison of advanced oxidation processes in flow-through pilot plants (Part II). Water Science and Technology 44, 311–315.

Müller, J.-P., Jekel, M., 2001. Comparison of advanced oxidation processes in flow-through pilot plants (Part I). Water Science and Technology 44, 303–309.

Munz, C., Boller, M., 1989. Optimierung der schichtweise aufwärtsdurchströmten Aktivkohlefiltration (LUCA) zur Entfernung chlorierter Kohlenwasserstoffe. Gas-Wasser-Abwasser 69, 565–576.

Munz, C., Häner, A., 2009. Leitfaden Chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW). BAFU, Bundesamt für Umwelt, Schweizerische Eidgenossenschaft.

Myllykangas, T., Nissinen, T.K., Mäki-Paakkanen, J., Hirvonen, A., Vartiainen, T., 2003. Bromide affecting drinking water mutagenicity. Chemosphere 53, 745–756. doi:10.1016/S0045-6535(03)00535-6

Orbisphere, 1999. 3600 Analyzer for Oxygen or Ozone, Operator´s Manual, Series 3600/3600M Indicating Instrument and Model 311xx Oxygen Sensor or Model 313xx Ozone Sensor.

Past, T., 2007. Inbetriebnahme und Probebetrieb einer Wasseraufbereitungsanlage mittels Ozon und Wasserstoffperoxid am Beispiel des Grundwasserwerkes Moosbrunn (Diplomarbeit). Universität für Bodenkultur Wien, Department für Wasser-Atmosphäre-Umwelt Institut für Siedlungswasserbau, Industriewasserwirtschaft und Gewässerschutz, Wien.

Perrin, M.C., Opler, M.G., Harlap, S., Harkavy-Friedman, J., Kleinhaus, K., Nahon, D., Fennig, S., Susser, E.S., Malaspina, D., 2007. Tetrachloroethylene exposure and risk of schizophrenia: Offspring of dry cleaners in a population birth cohort, preliminary findings. Schizophrenia Research 90, 251–254. doi:10.1016/j.schres.2006.09.024

Pescheck, R., Herlicska, H., 1990. Schadstoffbelastung von Wasser und Abwasser in Österreich. Wien.

Pianta, R., Boller, M., Janex, M.-L., Chappaz, A., Birou, B., Ponce, R., Walther, J.-L., 1998. Micro- and ultrafiltration of karstic spring water. Desalination 117, 61–71. doi:10.1016/S0011-9164(98)00067-8

Pianta, R., Boller, M., Urfer, D., Chappaz, A., Gmünder, A., 2000. Costs of conventional vs. membrane treatment for karstic spring water. Desalination 131, 245–255. doi:10.1016/S0011-9164(00)90023-7

Pisarenko, A.N., Stanford, B.D., Yan, D., Gerrity, D., Snyder, S.A., 2012. Effects of ozone and ozone/peroxide on trace organic contaminants and NDMA in drinking water and water reuse applications. Water Research 46, 316–326. doi:10.1016/j.watres.2011.10.021

Römpp Lexikon Chemie, A-Cl, 9th ed, 1989. , Römpp Lexikon Chemie. Georg Thieme, Stuttgart.

Rosenfeldt, E.J., Linden, K.G., Canonica, S., von Gunten, U., 2006. Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O3/H2O2 and UV/H2O2. Water Research 40, 3695–3704. doi:10.1016/j.watres.2006.09.008

RTP, 1994. Interpretive review of the potential adverse effects of chlorinated organic chemicals on human health and the environment. Report of an expert panel. Regul. Toxicol. Pharmacol. 20, S1–1056.

Rusyn, I., Chiu, W.A., Lash, L.H., Kromhout, H., Hansen, J., Guyton, K.Z., 2014. Trichloroethylene: Mechanistic, epidemiologic and other supporting evidence of carcinogenic hazard. Pharmacology & Therapeutics 141, 55–68. doi:10.1016/j.pharmthera.2013.08.004

Sailer, H., 2006. Oxydation und Desinfektion von Trinkwasser, in: Oxydation Und Desinfektion von Wasser Und Abwasser - Theorie Und Praxis, ÖWAV Tagungsband.

Sakoda, A., Kawazoe, K., Suzuki, M., 1987. Adsorption of tri- and tetra-chloroethylene from aqueous solutions on activated carbon fibers. Water Research 21, 717–722. doi:10.1016/0043-1354(87)90084-4

Schulze-Rettmer, R., 2001. Ist der AOX noch sinnvoll? Korrespondenz Abwasser - Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall 48, 1602–1614.

Seidlberger, F., Tschulik, M., 1992. Grundwasserbelastung durch chlorierte Kohlenwasserstoffe in Teilen des südlichen Wiener Beckens. Amt der NÖ Landesregierung, Abt. B/9: Wasserwirtschaft/Abfallwirtschaft.

Seo, M., Yamagiwa, T., Kobayashi, R., Ikeda, K., Satoh, M., Inagaki, N., Nagai, H., Nagase, H., 2008. A small amount of tetrachloroethylene ingestion from drinking water accelerates antigen-stimulated allergic responses. Immunobiology 213, 663–669. doi:10.1016/j.imbio.2008.01.009

Spatzierer, G., 1985. Redox-Gleichgewichte in der Wasserchemie, in: Chemie in Der Wassergütewirtschaft, Wiener Mitteilungen.

Staehelin, J., Hoigne, J., 1985. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. Environ. Sci. Technol. 19, 1206–1213. doi:10.1021/es00142a012

Stocking, A., Eylers, H., Wooden, M., Herson, T., Kavanaugh, M., 2000. 2.0 Air Stripping, in: Melin, G. (Ed.), Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from Drinking Water : Air Stripping Advanced Oxidation Processes Granular Activated Carbon Synthetic Resin Sorbents, Center for Groundwater Restoration and Protection National Water Research Institute.

Sulzer Chemtech AG, 2004. Betriebsanleitung Sulzer Mischer.

Sunder, M., Hempel, D.-C., 1997. Oxidation of tri- and perchloroethene in aqueous solution with ozone and hydrogen peroxide in a tube reactor. Water Research 31, 33–40. doi:10.1016/S0043-1354(96)00218-7

Tammaro, M., Salluzzo, A., Romano, G., Lancia, A., 2014. Comparative evaluation of ozonation and stripping methods to treat contaminated groundwater by trichloroethylene. Assessment of effects on the other matrix components. Journal of Environmental Chemical Engineering 2, 943–951. doi:10.1016/j.jece.2014.03.007

Ternes, T.A., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., Teiser, B., 2003. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? Water Research 37, 1976–1982. doi:10.1016/S0043-1354(02)00570-5

USEPA, 1988. Health Effects assessment for tetrachloroethylene (No. EPA/600/8-89/096). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati, OH.

Valero, F., Arbós, R., 2010. Desalination of brackish river water using Electrodialysis Reversal (EDR): Control of the THMs formation in the Barcelona (NE Spain) area. Desalination 253, 170–174. doi:10.1016/j.desal.2009.11.011

Von Gunten, U., 2003. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. Water Research 37, 1443–1467. doi:10.1016/S0043-1354(02)00457-8

Von Gunten, U., 2006. Grundlagen der Oxidationstechnologien von Wasser und Abwasser - Ozon, AOPs, Aktuelle Entwicklungen, in: Oxidation & Desinfektion von Wasser & Abwasser Theorie & Praxis, ÖWAV Tagungsband.

Von Gunten, U., Hoigné, J., 1994. Bromat Formation during Ozonation of Bromide-Containing Waters: Interaction of Ozone and Hydroxyl Radical Reactions. Environmental Science Technology 28, 1234–1242.

Von Sonntag, C., Dowideit, P., Xingwang, F., Mertens, R., Xianming, P., Schuchmann, M., Schuchmann, H., 1997. The fate of peroxyl radicals in aqueous solution. Water Science & Technology 35, 5–15.

Wedeco, 2007. Effizon - Ozonerzeuger der GSO-Baureihe, Benutzerinformation.

Werderitsch, M., 1998. Entfernung organischer Verunreinigung mittels oxidativer und adsorptiver Verfahren aus Grundwasser (Dissertation). Universität für Bodenkultur Wien, Institut für Wasserversorgung, Gewässergüte und Fischereiwirtschaft Abteilung für Siedlungswasserbau, Industriewasserwirtschaft und Gewässerschutz, Wien.

Yasunaga, N., Hirotsuji, J., 2008. Efficient Decomposition of Trichloroethylene (TCE) in Groundwater by Ozone-Hydrogen Peroxide Treatment. Ozone: Science & Engineering 30, 127–135. doi:10.1080/01919510701861284

9 Anhang

9.1 Trinkwasservollanalyse

	Datum der Entnahme	Durchfluss	Ozondosis	H_2O_2-Dosierung
		[m^3/h]	[mg/L]	[mg/L]
Probe 0	15.4.2009	k.A.	0	0
Probe 1	28.7.2009	38	1,5	0,75
Probe 2	28.7.2009	69	1,5	0,75

9.1.1 Probe 0: Rohwasser

AGES

Institut für Lebensmitteluntersuchung Wien
Spargelfeldstrasse 191, 1220 Wien
Leitung: Dipl.Ing. Marica Pfeffer-Larsson

Probenummer: 09032381-004

Probendaten:

Probe eingelangt am:	15.04.2009
Probenart:	Privatprobe
Untersuchungsgegenstand:	Trinkwasser
Untersuchungsumfang:	laut Parameterliste

Probenahmestelle:

Anlagenbezeichnung:	**WVA-Bad Fischau-Brunn**
Anlagen-Id:	WL-209
Probenahmestelle:	**Brunnen Weikersdorf, Probenahmehahn**
Probestellen-Nr.:	**004**
Probenahmedatum:	15.04.2009
Probenahme durch:	AGES
im Auftrag des Instituts:	Ja
Probenehmer:	Ing. Gabriele Siderits
Probentransport:	gekühlt
Probengefässe:	institutseigene
Zusatzinformation zur Probe:	an der Pumpleitung zur Versuchsanlage
Lufttemperatur (°C):	13,5
Untersuchung von-bis:	15.04.2009 - 14.05.2009

Probenbeschreibung:

Parameter	Ergebnis	N	K
Sensorische Untersuchungen			
Aussehen	farblos, klar		1
Geruch	nicht auffallend		1

Prüfergebnisse:

Parameter	Ergebnis	IPW	PW	Einheit	N	K
Physikalische Parameter						
Wassertemperatur	9,9			grd C		2
pH-Wert	7,7 ± 0,1					3
Leitfähigkeit (vor Ort)	520 ± 8			µS/cm		4
Chemische Standarduntersuchung						
Gesamthärte	14,8 ± 1,0			°dH		5
Carbonathärte	11,2 ± 0,6			°dH		6
Calcium	74,3 ± 3,7			mg/l		7
Magnesium	19,0 ± 1,0			mg/l		7
Natrium	4,9 ± 0,2			mg/l		7
Kalium	1,0 ± 0,1			mg/l		7
Eisen	<0,030			mg/l		8
Mangan (Mn)	<0,010			mg/l		8
Ammonium	<0,05			mg/l		9
Nitrat (NO3)	14,1 ± 0,7			mg/l		10
Nitrit (NO2)	<0,01			mg/l		11

Prüfbericht zu Auftragsnummer: 09032381 Dok. Nr.: D-770589 Seite 11 von 21

Österreichische Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit GmbH, Spargelfeldstraße 191, A-1220 Wien,
www.ages.at, DVR: 0014541, Registergericht: Handelsgericht Wien, Firmenbuch:FN 223056z
Konto Nr.:50670.871.601, BLZ:12000, IBAN:AT981200050670871601, BIC:BKAUATWW, UID:ATU 54088605

Institut für Lebensmitteluntersuchung Wien
Spargelfeldstrasse 191, 1220 Wien
Leitung: Dipl.Ing. Marica Pfeffer-Larsson

Parameter	Ergebnis	IPW	PW	Einheit	N	K
Hydrogencarbonat	243 ± 12			mg/l		6
Chlorid	9,7 ± 0,5			mg/l		10
Sulfat	53,5 ± 2,7			mg/l		10
Mikrobiologische Parameter						
Aerobe Keimzahl bei 22°C	26			KBE/ml		12
Aerobe Keimzahl bei 36°C	2			KBE/ml		12
Coliforme Bakterien	0			KBE/100ml		13
Escherichia coli	0			KBE/100ml		13
Enterokokken	0			KBE/100ml		14
Summenparameter						
TOC (gesamtorganischer Kohlenstoff)	<0,5			mg/l		15
Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe						
1,1,1-Trichlorethan	<0,5			µg/l		16
Trichlorethen	<0,5			µg/l		16
Tetrachlorethen	10 ± 2			µg/l		16
Chloroform	<1,0			µg/l		16
Bromdichlormethan	<0,5			µg/l		16
Dibromchlormethan	<0,5			µg/l		16
Tribrommethan	<1,0			µg/l		16
Tetrachlorkohlenstoff	<0,3			µg/l		16
Trichlorfluormethan	<0,5			µg/l		16
Summe Tetrachlorethen und Trichlorethen	10,0 ± 2,0			µg/l		16
Summe Trihalomethane	<1,0			µg/l		16
Summe HKW	10,0 ± 2,0			µg/l		16

Allfällig verwendete Abkürzungen:
IPW ..... Indikatorparameterwert ("Richtwert") n.a. ... nicht auswertbar N ... Hinweis auf nicht akkreditiertes Verfahren
PW ..... Parameterwert ("Grenzwert") x ... Verfahren nicht akkreditiert
< [Wert]... nicht bestimmbar (unterhalb der Bestimmungsgrenze=[Wert]) K ... Kommentar

Kommentare:

1.) Verwendetes Untersuchungsverfahren: Sensorik von Wasser
SVA_LMU_VIE_00QM_402

2.) Verwendetes Untersuchungsverfahren: Bestimmung der Wassertemperatur
SVA_LMU_VIE_00QM_505

3.) Verwendetes Untersuchungsverfahren: Bestimmung des pH-Wertes von Wasser, potentiometrisch
PV_LMU_VIE_0008_001

4.) Verwendetes Untersuchungsverfahren: Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Wasser bei 25°C, konduktometrisch
PV_LMU_VIE_0008_002

5.) Verwendetes Untersuchungsverfahren: Berechnung der Gesamthärte in Wasser, IC-LD
PV_LMU_VIE_0008_026

6.) Verwendetes Untersuchungsverfahren: Bestimmung von Carbonathärte/Hydrogencarbonat in Wasser, titrimetrisch
PV_LMU_VIE_0008_004

7.) Verwendetes Untersuchungsverfahren: Bestimmung von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium in Wasser, IC-LD
PV_LMU_VIE_0008_026

8.) Verwendetes Untersuchungsverfahren: Bestimmung der Elemente (Eisen, Mangan, Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium, Aluminum) in Wasser mittels ICP/OES nach EN ISO 11885
PV_CC_LNZ_HYDR_008_**
Durchführendes Labor: Kompetenzzentrum Hydroanalytik Linz, Linz

9.) Verwendetes Untersuchungsverfahren: Bestimmung von Ammonium in Wasser, photometrisch
PV_LMU_VIE_0008_031

10.) Verwendetes Untersuchungsverfahren: Bestimmung von Chlorid, Nitrat und Sulfat in Wasser, IC-LD
PV_LMU_VIE_0008_025

Österreichische Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit GmbH, Spargelfeldstraße 191, A-1220 Wien,
www.ages.at, DVR: 0014541, Registergericht: Handelsgericht Wien, Firmenbuch:FN 223056z
Konto Nr.:50670.871.601, BLZ:12000, IBAN:AT981200050670871601, BIC:BKAUATWW, UID:ATU 54088605

Institut für Lebensmitteluntersuchung Wien
Spargelfeldstrasse 191, 1220 Wien
Leitung: Dipl.Ing. Marica Pfeffer-Larsson

11.) Verwendetes Untersuchungsverfahren: Bestimmung von Nitrit in Wasser, colorimetrisch
PV_LMU_VIE_0008_024

12.) Verwendetes Untersuchungsverfahren: Bestimmung der Gesamtkeimzahl bei 22°C (+/- 2°C) und 36°C (+/- 2°C) in Wasser nach ÖNORM ISO 6222
PV_MED_VIE_WASS_001
Durchführendes Labor: Institut für med. Mikrobiologie und Hygiene Wien, Wien

13.) Verwendetes Untersuchungsverfahren: Bestimmung von Coliformen und Escherichia coli in Wasser nach ÖNORM EN ISO 9308-1
PV_MED_VIE_WASS_002
Durchführendes Labor: Institut für med. Mikrobiologie und Hygiene Wien, Wien

14.) Verwendetes Untersuchungsverfahren: Nachweis und Zählung von Enterokokken in Wasser nach ÖNORM EN ISO 7899-2
PV_MED_VIE_WASS_004
Durchführendes Labor: Institut für med. Mikrobiologie und Hygiene Wien, Wien

15.) Verwendetes Untersuchungsverfahren: Bestimmung des Organischen Kohlenstoffs in Wasser, TOC-Analysator
PV_LMU_VIE_0008_034

16.) Verwendetes Untersuchungsverfahren: Bestimmung von flüchtigen halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen in Wasser, Headspace, GC-ECD
PV_LMU_VIE_0008_032

Österreichische Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit GmbH, Spargelfeldstraße 191, A-1220 Wien,
www.ages.at, DVR: 0014541, Registergericht: Handelsgericht Wien, Firmenbuch:FN 223056z
Konto Nr.:50670.871.601, BLZ:12000, IBAN:AT981200050670871601, BIC:BKAUATWW, UID:ATU 54088605

9.1.2 Probe 1

Prüf-, Überwachungs- und Zertifizierungsstelle
der Stadt Wien
Magistratsabteilung 39
IFUM - Labors für Umweltmedizin

TU Wien - Institut für Wassergüte,
Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft
Karlspl. 13/E226
A-1040 Wien

Ergebnisbericht 09-02782.01 Datum Bericht: 14.09.2009 Beilage Seite 1/11

Auftragseingang: 28.07.2009

Bezug: Auftrag vom 29. Juli 2009

Betreff: Trinkwasseraufbereitungsprojekt in Bad Fischau, NÖ
VOLLUNTERSUCHUNGEN
Frau DI Ulrike Bletterie
Institut für Wassergüte
TU Wien

Pos.	Probe	Bezeichnung	Probeneingang
1	001	Probe 1	29.07.09 08:30
2	002	Probe 2	29.07.09 08:30

Prüf-, Überwachungs- und Zertifizierungsstelle der Stadt Wien
Magistratsabteilung 39
IFUM - Labors für Umweltmedizin

Ergebnisbericht 09-02782.01

Datum Bericht: 14.09.2009 Beilage Seite 2/11

Probe: 001 **Probe 1**

Analysenparameter	Einheit	Ergebnis	Best.-Grenze	Methode	IW min/max	PW min/max
Begleitdaten						
Entnahmedatum		28.07.2009		CHPROBDAT		
Art der Probe (Matrix)		Wasser nach Aufbereitung		CHPROBDAT		
Art der Probenentnahme		Hahnentnahme		CHPROBDAT		
Probe gezogen von		überbracht		CHPROBDAT		
Externe Daten von		TU Wien		EXT_ DATEN		
Organoleptischer Befund						
Aussehen		klar		EXT_ DATEN		
Farbe		farblos		EXT_ DATEN		
Geruch		leichter Ozongeruch		EXT_ DATEN		
Bakteriologischer Befund						
KBE bei 22°C	KBE/ml	0		WBL_S20_22	- / 100	
KBE bei 37°C	KBE/ml	0		WBL_S20_37	- / 20	
E. coli	KBE/100ml	0		WBL_S21		- / 0
Coliforme Bakterien	KBE/100ml	0		WBL_S21	- / 0	
Enterokokken	KBE/100ml	0		WBL_S03EK1		- / 0
Clostridium perfringens	KBE/100ml	0		WBL_S10CP1	- / 0	
Pseudomonas aeruginosa	KBE/100ml	0		WBL_S04PA1		- / 0
Biologischer Befund						
Biol.mikr.Unt. TW		siehe unten		BML_TW		
Verd. auf Hygienemangel		nein		BML_TW		
Radiologischer Befund						
Datum Probenvorbereitung		30.07.2009		RA_S000		
Szintilator Cocktail		Zinsser Quicksafe 400		RA_S000		
Messdatum		01.09.2009		RA_S000		
Tritium in H2O, LSC	mBq/l	< 1.024		RAD_S004	- / 100.000	
Kalium-40 Betaakt in H2O	mBq/l	25,8	3,0	RAD_S003		
Ges. Betaakt in H2O, LSC	mBq/l	< 284		RAD_S004	- / 1.000	
Restbetaaktivität	mBq/l	< 284		RAD_S004		
Physikalisch-chemischer Befund						
Temperatur	°C	11,8		EXT_ DATEN	- / 25,0	
Spektr.Abs.koeff. 254 nm	m-1	0,21	0,10	CPL_S17A_U		
UV-Durchlässigkeit	%	95	10	CPL_S17A_U		
Spek.Abs.koeff. 436nm	m-1	< 0,20	0,20	CPL_S18A_U	- / 0,50	
Trübung	FNU	< 0,35	0,35	CPL_S19A		

Prüf-, Überwachungs- und Zertifizierungsstelle der Stadt Wien
Magistratsabteilung 39
IFUM - Labors für Umweltmedizin

Ergebnisbericht 09-02782.01

Datum Bericht: 14.09.2009 Beilage Seite 3/11

Probe: 001 **Probe 1**

Analysenparameter	Einheit	Ergebnis	Best.-Grenze	Methode	IW min/max	PW min/max
Physikalisch-chemischer Befund						
elekt. Leitfähigkeit	µS/cm	528		EXT_ DATEN	- / 2.500	
pH-Wert	-	7,45		EXT_ DATEN	6,50 / 9,50	
Säurekapazität (pH 4.3)	mmol/l	4,1	0,10	CPL_S36A		
Hydrogencarbonat	mg/l	240		CPL_S36A		
Gesamthärte	°dH	15,1	0,4	CPL_GH_BER		
Carbonathärte	°dH	11,4		CPL_S36A		
Nichtcarbonathärte	°dH	3,7		CPL_NKH		
Sauerstoff (gelöst)	mg/l	18		EXT_ DATEN	3,0 / -	
Sauerstoffsättigind.	%	170		EXT_ DATEN		
Calcium	mg/l	76	1,0	CPL_S11_CA	- / 400	
Magnesium	mg/l	19	1,0	CPL_S11_MG	- / 150	
Natrium	mg/l	5,0	1,0	CPL_S11_NA	- / 200	
Kalium	mg/l	< 1,0	1,0	CPL_S11_K	- / 50	
Eisen	mg/l	< 0,010	0,010	CPL_S23B	- / 0,200	
Ammonium	mg/l	< 0,010	0,010	CPL_S14A	- / 0,500	
Nitrit	mg/l	< 0,008	0,008	CPL_S25A		- / 0,100
Nitrat	mg/l	14	1,0	CPL_S33NO3		- / 50
Chlorid	mg/l	9,5	1,0	CPL_S33_CL	- / 200	
Sulfat	mg/l	53	1,0	CPL_S33SO4	- / 250	
Cyanid gesamt	mg/l	< 0,0129	0,0129	CPA_S27		- / 0,050
Fluorid	mg/l	< 0,20	0,20	CPL_S33_F		- / 1,5
Borat (als B)	mg/l	0,036	0,020	CPL_S07A		- / 1,00
Bromid	mg/l	0,01	0,01	CPL_S33_BR		
Bromat	mg/l	< 0,005	0,005	CPL_S50BRO		- / 0,01
Total organic carbon	mg/l	0,38	0,20	GCL_S06B_T		
Flüchtige aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe						
Trichlormethan	µg/l	< 0,10	0,10	GCL_S001		
Bromdichlormethan	µg/l	< 0,10	0,10	GCL_S001		
Dibromchlormethan	µg/l	< 0,10	0,10	GCL_S001		
Tribrommethan	µg/l	< 0,10	0,10	GCL_S001		
Trichlorfluormethan	µg/l	< 0,10	0,10	GCL_S001		
Dichlormethan	µg/l	< 3,0	3,0	GCL_S001		
1.1.1-Trichlorethan	µg/l	< 0,10	0,10	GCL_S001		
Tetrachlormethan	µg/l	< 0,10	0,10	GCL_S001	- / 3,0	
Trichlorethen	µg/l	< 0,10	0,10	GCL_S001		
Tetrachlorethen	µg/l	2,3	0,10	GCL_S001		

Prüf-, Überwachungs- und Zertifizierungsstelle der Stadt Wien
Magistratsabteilung 39
IFUM - Labors für Umweltmedizin

Ergebnisbericht 09-02782.01

Datum Bericht: 14.09.2009 Beilage Seite 4/11

Probe: 001 **Probe 1**

Analysenparameter	Einheit	Ergebnis	Best.-Grenze	Methode	IW min/max	PW min/max
Flüchtige aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe						
1.1-Dichlorethen	µg/l	< 0,20	0,20	GCL_S001	- / 0,30	
1.2-Dichlorethan	µg/l	< 3,0	3,0	GCL_S001		- / 3,0
1.1.2-Trichlorethan	µg/l	< 0,20	0,20	GCL_S001		
1.1.2.2-Tetrachlorethan	µg/l	< 0,10	0,10	GCL_S001		
Summe LHKW	µg/l	2,3		GCL_S001		
Summe Trihalomethane	µg/l	nb		GCL_S001		- / 30
Summe Tri und Per	µg/l	2,3		GCL_S001		- / 10
Aromatische Lösungsmittel						
Benzol	µg/l	< 0,50	0,50	GCL_S03A		- / 1,0
Toluol	µg/l	< 1,0	1,0	GCL_S03A		
Ethylbenzol	µg/l	< 1,0	1,0	GCL_S03A		
p-Xylol	µg/l	< 0,50	0,50	GCL_S03A		
m-Xylol	µg/l	< 0,50	0,50	GCL_S03A		
o-Xylol	µg/l	< 0,50	0,50	GCL_S03A		
Summe aromat. LSM	µg/l	nb		GCL_S03A		
Spurenmetalle und - metalloide						
Aluminium	µg/l	< 10	10	SML_S66_AL	- / 200	
Antimon	µg/l	< 1,0	1,0	SML_S66_SB		- / 5,0
Arsen	µg/l	< 1,0	1,0	SML_S66_AS		- / 10
Blei	µg/l	2,6	1,0	SML_S66_PB		- / 25
Cadmium	µg/l	< 0,50	0,50	SML_S66_CD		- / 5,0
Chrom	µg/l	8,0	5,0	SML_S66_CR		- / 50
Kupfer	µg/l	1,4	1,0	SML_S66_CU		- / 2.000
Mangan	µg/l	< 10	10	SML_S66_MN	- / 50	
Nickel	µg/l	< 2,0	2,0	SML_S66_NI		- / 20
Quecksilber	µg/l	< 0,10	0,10	SML_S66_HG		- / 1,0
Selen	µg/l	< 1,0	1,0	SML_S66_SE		- / 10
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe						
Benzo(a)pyren	ng/l	< 10	10	CIA_S07_16		- / 10
Naphthalin	ng/l	20	15	CIA_S07_16		
Acenaphthen	ng/l	< 15	15	CIA_S07_16		
Phenanthren	ng/l	32	15	CIA_S07_16		
Fluoranthen	ng/l	< 15	15	CIA_S07_16		
Benzo(a)anthracen	ng/l	20	15	CIA_S07_16		
Benzo(b)fluoranthen	ng/l	< 15	15	CIA_S07_16		

Prüf-, Überwachungs- und Zertifizierungsstelle
der Stadt Wien
Magistratsabteilung 39
IFUM - Labors für Umweltmedizin

Ergebnisbericht 09-02782.01

Datum Bericht: 14.09.2009 Beilage Seite 5/11

Probe: 001 **Probe 1**

Analysenparameter	Einheit	Ergebnis	Best.-Grenze	Methode	IW min/max	PW min/max
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe						
Dibenzo(a,h)anthracen	ng/l	< 15	15	CIA_S07_16		
Fluoren	ng/l	< 15	15	CIA_S07_16		
Anthracen	ng/l	< 15	15	CIA_S07_16		
Pyren	ng/l	< 15	15	CIA_S07_16		
Chrysen	ng/l	< 15	15	CIA_S07_16		
Benzo(k)fluoranthen	ng/l	< 15	15	CIA_S07_16		
Indeno(1,2,3-cd)pyren	ng/l	< 40	40	CIA_S07_16		
Benzo(ghi)perylen	ng/l	< 15	15	CIA_S07_16		
Acenaphthylen	ng/l	< 40	40	CIA_S07_16		
Summe 4 PAK gemäß TWV	ng/l	nb		CIA_S07_16		- / 100

Kommentare zu Probe 001

Biol.mikr.Unt. TW: Sehr geringe Menge Filterrückstand:
mineralische Partikel, Detritus, stark mazerierte Pflanzenreste;
3 Pollenkörner;
1 keulenförmige Pilzspore

Spezifikation: Wasser für den menschlichen Gebrauch (TWV, BGBl. II Nr. 304/2001 idgF und Codex Alimentarius Kapitel B1)

Abkürzungen/Kennzeichnungen sofern verwendet:
n.n.: nicht nachweisbar
n.b.: nicht bestimmbar/beurteilbar
IW: Indikatorparameterwert
PW: Parameterwert
Unterstrichene Werte kennzeichnen Indikatorparameterwertverletzungen.
Unterstrichene und fettgedruckte Werte kennzeichnen Parameterwertverletzungen.

9.1.3 Probe 2

Prüf-, Überwachungs- und Zertifizierungsstelle
der Stadt Wien
Magistratsabteilung 39
IFUM - Labors für Umweltmedizin

Ergebnisbericht 09-02782.01

Datum Bericht: 14.09.2009 Beilage Seite 6/11

Probe: 002 **Probe 2**

Analysenparameter	Einheit	Ergebnis	Best.-Grenze	Methode	IW min/max	PW min/max
Begleitdaten						
Entnahmedatum		28.07.2009		CHPROBDAT		
Art der Probe (Matrix)		Wasser nach Aufbereitung		CHPROBDAT		
Art der Probenentnahme		Hahnentnahme		CHPROBDAT		
Probe gezogen von		überbracht		CHPROBDAT		
Externe Daten von		TU Wien		EXT_ DATEN		
Organoleptischer Befund						
Aussehen		klar		EXT_ DATEN		
Farbe		farblos		EXT_ DATEN		
Geruch		leichter Ozongeruch		EXT_ DATEN		
Bakteriologischer Befund						
KBE bei 22°C	KBE/ml	0		WBL_S20_22	- / 100	
KBE bei 37°C	KBE/ml	0		WBL_S20_37	- / 20	
E. coli	KBE/100ml	0		WBL_S21		- / 0
Coliforme Bakterien	KBE/100ml	0		WBL_S21	- / 0	
Enterokokken	KBE/100ml	0		WBL_S03EK1		- / 0
Clostridium perfringens	KBE/100ml	0		WBL_S10CP1	- / 0	
Pseudomonas aeruginosa	KBE/100ml	0		WBL_S04PA1		- / 0
Biologischer Befund						
Biol.mikr.Unt. TW		siehe unten		BML_TW		
Verd. auf Hygienemangel		nein		BML_TW		
Radiologischer Befund						
Datum Probenvorbereitung		30.07.2009		RA_S000		
Szintilator Cocktail		Zinsser Quicksafe 400		RA_S000		
Messdatum		01.09.2009		RA_S000		
Tritium in H2O, LSC	mBq/l	< 1.024		RAD_S004	- / 100.000	
Kalium-40 Betaakt in H2O	mBq/l	25,5	3,0	RAD_S003		
Ges. Betaakt in H2O, LSC	mBq/l	445		RAD_S004	- / 1.000	
Abweichung Ges.Betaakt.	%	52		RAD_S004		
Restbetaaktivität	mBq/l	420		RAD_S004		
Abweichung Restbetaakt.	%	52		RAD_S004		
Physikalisch-chemischer Befund						
Temperatur	°C	11,5		EXT_ DATEN	- / 25,0	
Spektr.Abs.koeff. 254 nm	m-1	0,19	0,10	CPL_S17A_U		
UV-Durchlässigkeit	%	96	10	CPL_S17A_U		

Prüf-, Überwachungs- und Zertifizierungsstelle der Stadt Wien
Magistratsabteilung 39
IFUM - Labors für Umweltmedizin

Ergebnisbericht 09-02782.01

Datum Bericht: 14.09.2009 Beilage Seite 7/11

Probe: 002 **Probe 2**

Analysenparameter	Einheit	Ergebnis	Best.-Grenze	Methode	IW min/max	PW min/max
Physikalisch-chemischer Befund						
Spek.Abs.koeff. 436nm	m-1	0,69	0,20	CPL_S18A_U	- / 0,50	
Trübung	FNU	< 0,35	0,35	CPL_S19A		
elekt. Leitfähigkeit	µS/cm	524		EXT_ DATEN	- / 2.500	
pH-Wert	-	7,48		EXT_ DATEN	6,50 / 9,50	
Säurekapazität (pH 4.3)	mmol/l	4,1	0,10	CPL_S36A		
Hydrogencarbonat	mg/l	250		CPL_S36A		
Gesamthärte	°dH	14,8	0,4	CPL_GH_BER		
Carbonathärte	°dH	11,4		CPL_S36A		
Nichtcarbonathärte	°dH	3,4		CPL_NKH		
Sauerstoff (gelöst)	mg/l	20		EXT_ DATEN	3,0 / -	
Sauerstoffsättigind.	%	190		EXT_ DATEN		
Calcium	mg/l	75	1,0	CPL_S11_CA	- / 400	
Magnesium	mg/l	19	1,0	CPL_S11_MG	- / 150	
Natrium	mg/l	5,0	1,0	CPL_S11_NA	- / 200	
Kalium	mg/l	< 1,0	1,0	CPL_S11_K	- / 50	
Eisen	mg/l	< 0,010	0,010	CPL_S23B	- / 0,200	
Ammonium	mg/l	< 0,010	0,010	CPL_S14A	- / 0,500	
Nitrit	mg/l	< 0,008	0,008	CPL_S25A		- / 0,100
Nitrat	mg/l	14	1,0	CPL_S33NO3		- / 50
Chlorid	mg/l	9,6	1,0	CPL_S33_CL	- / 200	
Sulfat	mg/l	53	1,0	CPL_S33SO4	- / 250	
Cyanid gesamt	mg/l	< 0,0129	0,0129	CPA_S27		- / 0,050
Fluorid	mg/l	< 0,20	0,20	CPL_S33_F		- / 1,5
Borat (als B)	mg/l	0,035	0,020	CPL_S07A		- / 1,00
Bromid	mg/l	0,01	0,01	CPL_S33_BR		
Bromat	mg/l	0,005	0,005	CPL_S50BRO		- / 0,01
Total organic carbon	mg/l	0,20	0,20	GCL_S06B_T		
Flüchtige aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe						
Trichlormethan	µg/l	< 0,10	0,10	GCL_S001		
Bromdichlormethan	µg/l	< 0,10	0,10	GCL_S001		
Dibromchlormethan	µg/l	< 0,10	0,10	GCL_S001		
Tribrommethan	µg/l	< 0,10	0,10	GCL_S001		
Trichlorfluormethan	µg/l	< 0,10	0,10	GCL_S001		
Dichlormethan	µg/l	< 3,0	3,0	GCL_S001		
1.1.1-Trichlorethan	µg/l	< 0,10	0,10	GCL_S001		

Prüf-, Überwachungs- und Zertifizierungsstelle der Stadt Wien
Magistratsabteilung 39
IFUM - Labors für Umweltmedizin

Ergebnisbericht 09-02782.01

Datum Bericht: 14.09.2009 Beilage Seite 8/11

Probe: 002 **Probe 2**

Analysenparameter	Einheit	Ergebnis	Best.-Grenze	Methode	IW min/max	PW min/max
Flüchtige aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe						
Tetrachlormethan	µg/l	< 0,10	0,10	GCL_S001	- / 3,0	
Trichlorethen	µg/l	< 0,10	0,10	GCL_S001		
Tetrachlorethen	µg/l	2,4	0,10	GCL_S001		
1.1-Dichlorethen	µg/l	< 0,20	0,20	GCL_S001	- / 0,30	
1.2-Dichlorethan	µg/l	< 3,0	3,0	GCL_S001		- / 3,0
1.1.2-Trichlorethan	µg/l	< 0,20	0,20	GCL_S001		
1.1.2.2-Tetrachlorethan	µg/l	< 0,10	0,10	GCL_S001		
Summe LHKW	µg/l	2,4		GCL_S001		
Summe Trihalomethane	µg/l	nb		GCL_S001		- / 30
Summe Tri und Per	µg/l	2,4		GCL_S001		- / 10
Aromatische Lösungsmittel						
Benzol	µg/l	< 0,50	0,50	GCL_S03A		- / 1,0
Toluol	µg/l	< 1,0	1,0	GCL_S03A		
Ethylbenzol	µg/l	< 1,0	1,0	GCL_S03A		
p-Xylol	µg/l	< 0,50	0,50	GCL_S03A		
m-Xylol	µg/l	< 0,50	0,50	GCL_S03A		
o-Xylol	µg/l	< 0,50	0,50	GCL_S03A		
Summe aromat. LSM	µg/l	nb		GCL_S03A		
Pestiziduntersuchung						
Pestizide lt. TWV		siehe eigener Befund		EXT_PESTTW		
Spurenmetalle und - metalloide						
Aluminium	µg/l	< 10	10	SML_S66_AL	- / 200	
Antimon	µg/l	< 1,0	1,0	SML_S66_SB		- / 5,0
Arsen	µg/l	< 1,0	1,0	SML_S66_AS		- / 10
Blei	µg/l	< 1,0	1,0	SML_S66_PB		- / 25
Cadmium	µg/l	< 0,50	0,50	SML_S66_CD		- / 5,0
Chrom	µg/l	5,7	5,0	SML_S66_CR		- / 50
Kupfer	µg/l	< 1,0	1,0	SML_S66_CU		- / 2.000
Mangan	µg/l	< 10	10	SML_S66_MN	- / 50	
Nickel	µg/l	< 2,0	2,0	SML_S66_NI		- / 20
Quecksilber	µg/l	< 0,10	0,10	SML_S66_HG		- / 1,0
Selen	µg/l	< 1,0	1,0	SML_S66_SE		- / 10
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe						
Benzo(a)pyren	ng/l	< 10	10	CIA_S07_16		- / 10

Prüf-, Überwachungs- und Zertifizierungsstelle der Stadt Wien
Magistratsabteilung 39
IFUM - Labors für Umweltmedizin

Ergebnisbericht 09-02782.01

Datum Bericht: 14.09.2009 Beilage Seite 9/11

Probe: 002 **Probe 2**

Analysenparameter	Einheit	Ergebnis	Best.-Grenze	Methode	IW min/max	PW min/max
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe						
Naphthalin	ng/l	< 15	15	CIA_S07_16		
Acenaphthen	ng/l	20	15	CIA_S07_16		
Phenanthren	ng/l	< 15	15	CIA_S07_16		
Fluoranthen	ng/l	< 15	15	CIA_S07_16		
Benzo(a)anthracen	ng/l	< 15	15	CIA_S07_16		
Benzo(b)fluoranthen	ng/l	< 15	15	CIA_S07_16		
Dibenzo(a,h)anthracen	ng/l	< 15	15	CIA_S07_16		
Fluoren	ng/l	< 15	15	CIA_S07_16		
Anthracen	ng/l	< 15	15	CIA_S07_16		
Pyren	ng/l	< 15	15	CIA_S07_16		
Chrysen	ng/l	< 15	15	CIA_S07_16		
Benzo(k)fluoranthen	ng/l	< 15	15	CIA_S07_16		
Indeno(1,2,3-cd)pyren	ng/l	< 40	40	CIA_S07_16		
Benzo(ghi)perylen	ng/l	< 15	15	CIA_S07_16		
Acenaphthylen	ng/l	< 40	40	CIA_S07_16		
Summe 4 PAK gemäß TWV	ng/l	nb		CIA_S07_16		- / 100

Kommentare zu Probe 002

Biol.mikr.Unt. TW: Geringe Menge Filterrückstand:
mineralische Partikel, Detritus, stark mazerierte Pflanzenreste;
sehr selten Gallionella ferruginea

Spezifikation: Wasser für den menschlichen Gebrauch (TWV, BGBl. II Nr. 304/2001 idgF und Codex Alimentarius Kapitel B1)

Abkürzungen/Kennzeichnungen sofern verwendet:
n.n.: nicht nachweisbar
n.b.: nicht bestimmbar/beurteilbar
IW: Indikatorparameterwert
PW: Parameterwert
Unterstrichene Werte kennzeichnen Indikatorparameterwertverletzungen.
Unterstrichene und fettgedruckte Werte kennzeichnen Parameterwertverletzungen.

Prüf-, Überwachungs- und Zertifizierungsstelle der Stadt Wien
Magistratsabteilung 39
IFUM - Labors für Umweltmedizin

Ergebnisbericht 09-02782.01

Datum Bericht: 14.09.2009 Beilage Seite 10/11

Methode	SOP	Freigabe
Biologisch-mikroskopische Untersuchung von Trinkwasser	BML_S01A	29.07.2009
Probebegleitdaten		29.07.2009
Bestimmung von polyzyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (16 PAK) in Wasser mittels HPLC (Basisnorm: EN ISO 17993)	CIA_S07_v01	26.08.2009
Bestimmung von gesamt Cyanid in Wasserproben mittels Photometrischer Bestimmung (Basisnorm DIN 38 405 D13 - 2 und DIN 38 405 D14)	CPA_S27_v01	11.08.2009
Gesamthärte berechnet aus Ca und Mg (IC)	CPL_nonAkk	13.08.2009
Nichtkarbonathärte errechnet	CPL_nonAkk	13.08.2009
Bestimmung von Borat als Bor in Wasserproben (Basisnorm DIN 38405 D17)	CPL_S07A	26.08.2009
Bestimmung von Calcium in Grund- und Trinkwasser mittels Ionenchromatographie (Basisnorm: EN ISO 14911)	CPL_S11B	30.07.2009
Bestimmung von Kalium in Grund- und Trinkwasser mittels Ionenchromatographie (Basisnorm: EN ISO 14911)	CPL_S11B	30.07.2009
Bestimmung von Magnesium in Grund- und Trinkwasser mittels Ionenchromatographie (Basisnorm: EN ISO 14911)	CPL_S11B	30.07.2009
Bestimmung von Natrium in Grund- und Trinkwasser mittels Ionenchromatographie (Basisnorm: EN ISO 14911)	CPL_S11B	30.07.2009
Bestimmung von Ammonium in Wasserproben (Photometrisches Verfahren), (Basisnorm: ÖNORM ISO 7150 T1)	CPL_S14 A	26.08.2009
Photometrische Bestimmung der Absorption von unfiltrierten Wasserproben im Bereich der UV-Strahlung (Basisnorm: DIN 38404 T3)	CPL_S17A	26.08.2009
Photometrische Bestimmung des spektralen Absorptionskoeffizienten bei 436 nm in unfiltrierten Wasserproben (Basisnorm: EN ISO 7887 H3)	CPL_S18A	26.08.2009
Bestimmung der Trübung von Wasserproben mit dem FNU-Gerät (Basisnorm: EN ISO 7027)	CPL_S19A	26.08.2009
Photometrische Bestimmung von Eisen in Wasserproben mittels 1,10 Phenanthrolin (Basisnorm: DIN 38406 T1-1)	CPL_S23B	26.08.2009
Bestimmung von Nitrit in Wasserproben (photometrisches Verfahren), (Basisnorm: DIN EN 26777 T10)	CPL_S25A	26.08.2009
Quantitative Bestimmung von Bromid in Grund- und Trinkwasser mittels Ionenchromatographie (Basisnorm DIN EN ISO 10304-1)	CIA_S50_v01	13.08.2009
Quantitative Bestimmung von Chlorid in Grund-, Trink- und Badewasser mittels Ionenchromatographie (Basisnorm: EN ISO 10304-1)	CPL_S33B	30.07.2009
Quantitative Bestimmung von Fluorid in Grund-, Trink- und Badewasser mittels Ionenchromatographie (Basisnorm: EN ISO 10304-1)	CPL_S33B	30.07.2009
Quantitative Bestimmung von Nitrat in Grund-, Trink- und Badewasser mittels Ionenchromatographie (Basisnorm: EN ISO 10304-1)	CPL_S33B	30.07.2009
Quantitative Bestimmung von Sulfat in Grund-, Trink- und Badewasser mittels Ionenchromatographie (Basisnorm: EN ISO 10304-1)	CPL_S33B	30.07.2009
Bestimmung der Säurekapazität (apparative Methode) in Wasserproben (Basisnorm: DIN 38409 T7)	CPL_S36A	26.08.2009
Quantitative Bestimmung von Bromat in Grund- und Trinkwasser mittels Ionenchromatographie (Basisnorm DIN EN ISO 15061)	CIA_S50_v01	13.08.2009
Von externer Quelle erhaltene Ergebnisse	EXT_nonAkk	29.07.2009
Pestizide laut Trinkwasserverordnung von Extern	EXT_nonAkk	14.09.2009
Gaschromatographische Bestimmung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen im Wasser mittels Head-Space und ECD-Detektion (Basisnorm: DIN ISO 10301)	GCL_S01C	26.08.2009
Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole) in Grund- und Trinkwasser mittels Purge/Trap-Anreicherung und FID-Detektion (Basisnorm: EN ISO 15680)	GCL_S03C	26.08.2009
Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) (Basisnorm: DIN EN 1484)	GCL_S06B	30.07.2009
Bestimmung der Kalium-40 Betaaktivität	CPA_S11_v03	03.09.2009
Bestimmung der Gesamtbetaaktivität und der Tritium Aktivität in Wässern mittels LSC	RAD_S03B	03.09.2009
Probenvorbereitung		03.09.2009
Spurenanalytik mittels ICP-MS im Trinkwasser: Bestimmung des Aluminiumgehaltes (Basisnorm: DIN EN ISO 17294-2)	SML_S66B	26.08.2009
Spurenanalytik mittels ICP-MS im Trinkwasser: Bestimmung des Arsengehaltes (Basisnorm: DIN EN ISO 17294-2)	SML_S66B	26.08.2009
Spurenanalytik mittels ICP-MS im Trinkwasser: Bestimmung des Cadmiumgehaltes (Basisnorm: DIN EN ISO 17294-2)	SML_S66B	26.08.2009
Spurenanalytik mittels ICP-MS im Trinkwasser: Bestimmung des Chromgehaltes	SML_S66B	26.08.2009

Prüf-, Überwachungs- und Zertifizierungsstelle der Stadt Wien
Magistratsabteilung 39
IFUM - Labors für Umweltmedizin

Ergebnisbericht 09-02782.01

Datum Bericht: 14.09.2009 Beilage Seite 11/11

Methode	SOP	Freigabe
(Basisnorm: DIN EN ISO 17294-2)		
Spurenanalytik mittels ICP-MS im Trinkwasser: Bestimmung des Kupfergehaltes (Basisnorm: DIN EN ISO 17294-2)	SML_S66B	26.08.2009
Spurenanalytik mittels ICP-MS im Trinkwasser: Bestimmung des Quecksilbergehaltes nach Stabilisierung mit Gold (Basisnorm: DIN EN ISO 17294-2)	SML_S66B	26.08.2009
Spurenanalytik mittels ICP-MS im Trinkwasser: Bestimmung des Mangangehaltes (Basisnorm: DIN EN ISO 17294-2)	SML_S66B	26.08.2009
Spurenanalytik mittels ICP-MS im Trinkwasser: Bestimmung des Nickelgehaltes (Basisnorm: DIN EN ISO 17294-2)	SML_S66B	26.08.2009
Spurenanalytik mittels ICP-MS im Trinkwasser: Bestimmung des Bleigehaltes (Basisnorm: DIN EN ISO 17294-2)	SML_S66B	26.08.2009
Spurenanalytik mittels ICP-MS im Trinkwasser: Bestimmung des Antimongehaltes (Basisnorm: DIN EN ISO 17294-2)	SML_S66B	26.08.2009
Spurenanalytik mittels ICP-MS im Trinkwasser: Bestimmung des Selengehaltes (Basisnorm: DIN EN ISO 17294-2)	SML_S66B	26.08.2009
Nachweis von intestinalen Enterokokken gemäß ÖNORM EN ISO 7899-2	WBL_S03B	06.08.2009
Nachweis von Pseudomonas aeruginosa gemäß ÖNORM EN ISO 16266	WBL_S04_v04	06.08.2009
Nachweis von Clostridium perfringens gemäß ISO 6461-2	WBL_S10B	06.08.2009
Quantitative Bestimmung der kultivierbaren Mikroorganismen gemäß ÖNORM EN ISO 6222 (KBE bei 22°C)	WBL_S20_v01	06.08.2009
Quantitative Bestimmung der kultivierbaren Mikroorganismen gemäß ÖNORM EN ISO 6222 (KBE bei 37°C)	WBL_S20_v01	06.08.2009
Nachweis und Zählung von Escherichia coli und coliformen Bakterien gemäß ÖNORM EN 9308- 1	WBL_S21_v01	06.08.2009

Verantwortliche(r) für den technischen Inhalt des Berichtes:

Biologisch-mikroskopisches Labor:	Dr. W. Zoufal
FB Chemie:	DI Dr. Theodossia Nadiotis-Tsaka
Chemisch-physikalisches Labor:	Ing. Michael Bader
Chromatographie:	Ing. C. Csukovits
Radiologie:	Dipl.-HTL-Ing. E. Tokic
Schwermetallanalytik:	Ing. C. Csukovits
Wasserbakteriologie:	Mag. Christina Frick

9.2 Pestizidanalyse

BIUTEC-
ZIVILINGENIEURBÜRO DIPL. ING. DR. H. EFFENBERGER
STAATLICH AKKREDITIERTE PRÜF- UND ÜBERWACHUNGSSTELLE

A – 1160 WIEN, SEEBÖCKGASSE 32 B
TELEFON: (01) 408 35 80 ODER 408 35 91 FAX (01) 4083580/34
E-MAIL: WIEN@BIUTEC.AT
INTERNET: WWW.BIUTEC.AT

Staatlich akkreditierte Prüf- und Überwachungsstelle gemäß Bescheid-GZ: 92714/21-IV/9/00 vom 04.09.2000 des BM für Wirtschaft und Arbeit, zuletzt geändert mit Bescheid-GZ BMWA-92.714/0542-I/12/2007 vom 29. Jänner 2008

PRÜFBERICHT

betreffend

UNTERSUCHUNGEN VON WASSERPROBEN GEMÄß CODEX KAPITEL B1 BZW. GEMÄß BGBl. 304/2001 TRINKWASSERVERORDNUNG, i.d.g.F.

1. AUFTRAGGEBER:	Magistratsabteilung 39 IFUM-Labors für Umweltmedizin Feldgasse 9 1080 Wien
2. AUFTRAG/GEGENSTAND DER UNTERSUCHUNG:	Untersuchung von Wasserproben gem. TWVO BGBl. 304/2001, i.d.g.F. auf Pestizidrückstände
3. EINGANGSDATUM DES PRÜFGUTES.	2009-07-29
4. MENGE/GEBINDE:	laut LBA 05
5. ORT DER PROBENAHME:	-
6. PROBENAHME DURCH:	Überbrachte Probe
7. DATUM (ZEITRAUM) DER PRÜFUNG:	2009-07-29 bis 2009-09-07
8. ORTSBEFUND:	-

Dieser Prüfbericht GZ: BTW170AB7/1 darf nur vollinhaltlich, ohne Weglassung oder Hinzufügung, veröffentlicht werden. Soll er auszugsweise vervielfältigt oder abgedruckt werden, so ist vorher die schriftliche Genehmigung des Prüflaboratoriums einzuholen. Die angeführten Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf das untersuchte Probenmaterial.

DI Heinz Lechner
Laborleitung

GZ: BTW170AB7/1 ***WIEN, am 2009-09-07***

Deckblatt_BTW170AA7_7.xls

BIUTEC-ZIVILINGENIEURBÜRO DIPL. ING. DR. H. EFFENBERGER

STAATLICH AKKREDITIERTE PRÜF- UND ÜBERWACHUNGSSTELLE

GZ: BTW170AB7/1

9. METHODEN:

Parameter	SOP	Prüf-/Analysenmethode	Bestimmungsgrenze [mg/L]	Bestimmungsgrenze [µg/L]
Inspektion (Überwachung) von WVA	IN001	PN, Erhebung Ortsbefund,etc.		
Probenahme von Wasser	SOP PN001	in Anlehnung an DIN 38402-14 und ÖNORM EN 25667-1/2		
pH-Wert	SOP GW001	gemäß DIN 38404-C5	-	-
Leitfähigkeit	SOP GW001	gemäß DIN EN 27888	10 µS/cm	
Temperatur	SOP GW001	gemäß DIN 38404-4		
Geruch, Geschmack, Farbe	SOP GW020	in Anlehnung an DEV B1/2 und DIN EN 1622		
Ozon, freies Chlor, Gesamtchlor, Chlordioxid	SOP GW021	gemäß DIN 38408-G3 bis G5 bzw. ÖNORM EN ISO 7393-1,2,3	0,04	
Sauerstoff gelöst, Sauerstoffsättigungsindex, Sauerstoffzehrung	SOP GW022	gemäß DIN EN 25814, DIN 38408-G23 u. G24	0,1	
Karbonathärte, gelöstes Kohlendioxid, Säurekapazität	SOP GW028	in Anlehnung an DIN 38409-H7 sowie gemäß DEV-D8		
UV Durchlässigkeit, spektr. Absorptionskoeffizient	SOP GW002	gemäß DIN 38404 Teil 3, EN ISO 7887, ÖNORM EN ISO 7027	0,05 m^{-1}	
Aluminium (als Al)	SOP GW015	gemäß DIN EN ISO 17294	0,01	
Antimon (als Sb)	SOP GW015	gemäß DIN EN ISO 17294	0,03	
Arsen (als As)	SOP GW015	gemäß DIN EN ISO 17294	0,001	
Blei (als Pb)	SOP GW015	gemäß DIN EN ISO 17294	0,001	
Bor (als B)	SOP GW015	gemäß DIN EN ISO 17294	0,01	
Cadmium (als Cd)	SOP GW015	gemäß DIN EN ISO 17294	0,0002	
Calzium (als (Ca)	SOP GW015	gemäß DIN EN ISO 17294	1	
Cobalt (als Co)	SOP GW015	gemäß DIN EN ISO 17294	0,005	
Chrom gesamt (als Cr)	SOP GW015	gemäß DIN EN ISO 17294	0,001	
Chrom VI	SOP GW009	gemäß DIN 38405 Teil 24	0,01	
Eisen (als Fe)	SOP GW015	gemäß DIN EN ISO 17294	0,01	
Kalium (als K)	SOP GW015	gemäß DIN EN ISO 17294	1	
Kupfer (als Cu)	SOP GW015	gemäß DIN EN ISO 17294	0,001	
Magnesium (als Mg)	SOP GW015	gemäß DIN EN ISO 17294	1	
Mangan	SOP GW015	gemäß DIN EN ISO 17294	0,005	
Natrium (als Na)	SOP GW015	gemäß DIN EN ISO 17294	1	
Nickel (als Ni)	SOP GW015	gemäß DIN EN ISO 17294	0,001	
Quecksilber (als Hg)	SOP GW015	gemäß DIN EN ISO 17294	0,0002	
Selen (als Se)	SOP GW015	gemäß DIN EN ISO 17294	0,003	
Zink (als Zn)	SOP GW015	gemäß DIN EN ISO 17294	0,01	
Ammonium (als N)	SOP GW045	in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 11732, EPA 350.1	0,01	
Chlorid (als Cl)	SOP GW045	in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 15682, EPA 325.2	1	
Fluorid (als F)	SOP GW004	in Anlehnung an EPA 340.3 bzw. gemäß DIN EN ISO 10304-1/2*	0,1	
Nitrat (als N)	SOP GW045	in Anlehnung an ÖNORM EN ISO13395, EPA 353.2, bzw. gemäß DIN EN ISO 10304-1/2*	1	
Nitrit (als N)	SOP GW045	in Anlehnung an ÖNORM EN ISO13395, EPA 354.1 bzw. gemäß DIN EN ISO 10304-1/2*	0,1	
Phosphat(als P)	SOP GW045	in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 6878, EPA 365.4 bzw. gemäß DIN EN ISO 10304-1/2*	0,015	
Sulfat (als S04)	SOP GW045	in Anlehnung an EPA 375.2 bzw. gemäß DIN EN ISO 10304-1/2*	1	

BIUTEC-ZIVILINGENIEURBÜRO DIPL. ING. DR. H. EFFENBERGER
STAATLICH AKKREDITIERTE PRÜF- UND ÜBERWACHUNGSSTELLE

GZ: BTW170AB7/1 Seite 3 von 5 Seiten

Parameter	SOP	Prüf-/Analysenmethode	Bestimmungsgrenze [mg/L]	Bestimmungsgrenze [µg/L]
Cyanid gesamt (als CN)	SOP GW007	in Anlehnung an DIN 38405-D13/D14, ÖNORM M 6285	0,003	
DOC/TOC (als C)	SOP GW026	in Anlehnung an ÖNORM EN 1484	0,5	
Summe Benzol, Toluol, Xylol (BTX)	SOP GW016	in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 10301, DIN 38407-F9		0,5
Kohlenwasserstoffe gesamt (IR)	SOP GW034	gemäß ÖNORM M 6608, DIN 38409-H18 bzw. ÖNORM S2120	0,06	
Kohlenwasserstoff-Index (GC)	SOP GW056	gemäß DIN EN ISO 9377-2 bzw. ÖNORM EN 14039	0,1	
Summe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasser-stoffe (PAK) DIN	SOP GW018	in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 10695		0,1
Summe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasser-stoffe (4 PAK) TWVO	SOP GW018	in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 10695		0,1
Benzo-(a)-pyren	SOP GW018	in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 10695		0,01
anionenaktive Tenside (als TBS)	SOP GW045	in Anlehnung an DIN EN 903 (H24) und DIN 38409 Teil 23	0,02	
Phenolindex	SOP GW045	in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 14402	0,01	
Leichtflüchtige Halogenkohlen-wasserstoffe (LHKW, inkl. Vinylchlorid)	SOP GW016	in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 10301, DIN 38407-F9		0,05 – 2
Pestizide (Phenoxyalkancarbon-säuren, schwach saure Pestizide)	SOP GW017	in Anlehnung an ÖNORM M 6623		0,1
Pestizide (Triazine, Phenyl-harnstoffe, Sulfonylharnstoffe, Anilide, Carbamat)	SOP GW058	Eigenentwicklung HPLC-API-MS Methode		0,05
neutrale und basische Pestizide (Organochlorpestizide, u.a.), schwerflüchtige Halogenkohlen-	SOP GW018	in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 10695 bzw. DIN 38407-F2 bzw. ÖNORM EN ISO 6468		0,1
Glyphosat, Gluphosinat, AMPA	SOP GW054	Eigenentwicklung, HPLC-ESI-(-)-MS Methode nach Derivatisierung		0,1
Epichlorhydrin	SOP GW016	in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 10301, DIN 38407-F9		0,1
Acrylamid	SOP GW019	Eigenentwicklung, in Anlehnung an EPA Method 8032A,GC-MS-Methode nach Derivatisierung		0,1
Koloniebildende Einheiten aus 1 ml, 22°C/48h, 37°C/48h	SOP MB001	gemäß ÖNORM EN ISO 6222		
E. coli, coliforme Bakterien	SOP MB002	gemäß ÖNORM EN ISO 9308-1		
Enterokokken	SOP MB006	gemäß ÖNORM EN ISO 7899-2		
Pseudomonas aeruginosa	SOP MB005	gemäß ÖNORM EN 12780		
Clostridium perfringens	SOP MB007	gemäß TWV, BGBl. II, 254/2006, Anlage III		
Bromat +#		CPL_S50BRO	0,005	

nicht akkreditierte Verfahren der Fa. BIUTEC ## Verfahren von nicht akkreditierten Fremdfirmen

++ akkreditierte Verfahren von akkred. Fremdfirmen +# nicht akkreditierte Verfahren von akkred. Fremdfirmen

Anmerkung: Die Bestimmungsgrenzen können je nach Matrix, Trockensubstanz und nötigen Verdünnungen variieren.

10. CHEMISCHER BEFUND: siehe Folgeblätter

Deckblatt_BTW170AA7_7.xls

BIUTEC-ZIVILINGENIEURBÜRO DIPL.-ING. DR. HELMUT EFFENBERGER
STAATLICH AKKREDITIERTE PRÜF- UND ÜBERWACHUNGSSTELLE

PRÜFBERICHT GZ BTW170AB7/1 MA39

INTERNE PROBENBEZEICHNUNG: **BTW170AB7/1**
EXTERNE PROBENBEZEICHNUNG: **TU Probe 2**
Entnahmedatum: 28. Juli 2009

UNTERSUCHUNGSART: TRINKWASSERUNTERSUCHUNG
PROBENART: TRINKWASSER

chemischer Befund:

PARAMETER	Einheit	MESSWERT	U (k=2)	Indik*)	PaW*)
Desisopropylatrazin	µg/L	<0.05			0,1
Desethylatrazin	µg/L	<0.05			0,1
Simazin	µg/L	<0.05			0,1
Cyanazin	µg/L	<0.05			
Atrazin	µg/L	<0.05			0,1
Sebutylazin	µg/L	<0.05			0,1
Propazin	µg/L	<0.05			0,1
Terbuthylazin	µg/L	<0.05			0,1
Prometryn	µg/L	<0.05			0,1
Terbutryn	µg/L	<0.05			0,1
Metolachlor	µg/L	<0.05			0,1
Alachlor	µg/L	<0.05			0,1
Pendimethalin	µg/L	<0.05			0,1
Buturon	µg/L	<0.05			0,1
Chlorbromuron	µg/L	<0.05			0,1
Chlortoluron	µg/L	<0.05			0,1
Diuron	µg/L	<0.05			0,1
Hexazinon	µg/L	<0.05			
Isoproturon	µg/L	<0.05			0,1
Linuron	µg/L	<0.05			0,1
Metobromuron	µg/L	<0.05			0,1
Metoxuron	µg/L	<0.05			0,1
Monolinuron	µg/L	<0.05			0,1
Monuron	µg/L	<0.05			
Neburon	µg/L	<0.05			0,1
Metazachlor	µg/L	<0.05			0,1
Orbencarb	µg/L	<0.05			0,1
Pirimicarb	µg/L	<0.05			
Bromacil	µg/L	<0.05			
Metalaxyl	µg/L	<0.05			
Triadimenol	µg/L	<0.05			
Triadimefon	µg/L	<0.05			
Amidosulfuron	µg/L	<0.05			0,1
Metsulfuron-methyl	µg/L	<0.05			0,1
Nicosulfuron	µg/L	<0.05			0,1
Primisfulfuron-methyl	µg/L	<0.05			0,1
Rimsulfuron	µg/L	<0.05			0,1
Triflusulfuron-methyl	µg/L	<0.05			0,1
Thifensulfuron-methyl	µg/L	<0.05			0,1
Triasulfuron	µg/L	<0.05			0,1
Prosulfcarb	µg/L	<0.05			
Carbetamid	µg/L	<0.05			
Flufenacet	µg/L	<0.05			
Metosulam	µg/L	<0.05			
Quizalofop	µg/L	<0.05			
Desethylterbutylazin	µg/L	<0.05			
2,6-Dichlorbenzamid	µg/L	<0.05			

BIUTEC GmbH - WIEN STAATLICH UMWELTANALYTIK UMWELTECHNIK AKKREDITIERTE PRÜFSTELLE

07.09.2009 Unterschrift und Stempel des Labors

BIUTEC-ZIVILINGENIEURBÜRO DIPL.-ING. DR. HELMUT EFFENBERGER
STAATLICH AKKREDITIERTE PRÜF- UND ÜBERWACHUNGSSTELLE

PRÜFBERICHT GZ BTW170AB7/1 MA39 Seite 5 von 5 Seiten

PARAMETER	Einheit	MESSWERT	U (k=2)	Indik*)	PaW*)
Dicamba	µg/L	<0.1			0,1
MCPP	µg/L	<0.1			0,1
MCPA	µg/L	<0.1			0,1
2,4-DP (Dichlorprop)	µg/L	<0.1			0,1
Bromoxynil	µg/L	<0.1			0,1
2,4-D	µg/L	<0.1			0,1
Pentachlorphenol	µg/L	<0.1			
2,4,5-TP	µg/L	<0.1			
MCPB	µg/L	<0.1			0,1
2,4,5-T	µg/L	<0.1			0,1
Fluoroxypyr	µg/L	<0.1			
Dinoseb + Dinosebacetat	µg/L	<0.1			0,1
Bentazon	µg/L	<0.1			0,1
Ioxynil	µg/L	<0.1			0,1
Pyridat	µg/L	<0.1			0,1
Diclobenil	µg/L	<0.1			
Dinosebacetat	µg/L	<0.1			0,1
Trifluralin	µg/L	<0.1			0,1
Clomazon	µg/L	<0.1			
γ-HCH (Lindan)	µg/L	<0.1			0,1
Dimethenamid	µg/L	<0.1			
Vinclozolin	µg/L	<0.1			0,1
Methoxychlor	µg/L	<0.1			
Bifenox	µg/L	<0.1			
Isoxaflutol	µg/L	<0.1			
Metamitron	µg/L	<0.1			
Fluazifop-p-buthyl	µg/L	<0.1			
Aclonifen	µg/L	<0.1			
Fluroxypyr-1-methylheptylester	µg/L	<0.1			
Fenoxyprop	µg/L	<0.1			
Quizalofop-methyl	µg/L	<0.1			
Quizalofp-ethyl	µg/L	<0.1			
Deltamethrin	µg/L	<0.1			0,1
Hexachlorbenzol	µg/L	<0.1			0,1
Heptachlor	µg/L	<0.03			0,03
Aldrin	µg/L	<0.03			0,03
cis-Heptachlorepoxid	µg/L	<0.03			0,03
trans-Heptachlorepoxid	µg/L	<0.03			0,03
trans-Chlordan	µg/L	<0.1			0,1
o,p-DDE	µg/L	<0.1			
cis-Chlordan	µg/L	<0.1			0,1
p,p-DDE	µg/L	<0.1			
Dieldrin	µg/L	<0.03			0,03
o,p-DDT	µg/L	<0.1			
p,p-DDT	µg/L	<0.1			
Gluphosinat	µg/L	<0.1			0,1
Glyphosat	µg/L	<0.1			0,1
Summe Pestizide	µg/L	<0.5			0,5

*) Indik = Indikatorparameter gem. Trinkwasserverordnung v. 21. August 2001
*) PaW = Parameterwert gem. Trinkwasserverordnung v. 21. August 2001
*) fett = Überschreitung; kursiv Überschreitung Indik
*) U (k=2) = erweiterte Messunsicherheit, k=2 (Vertrauensbereich mit 95% Wahrscheinlichkeit)

07.09.2009

Unterschrift und Stempel des Labors

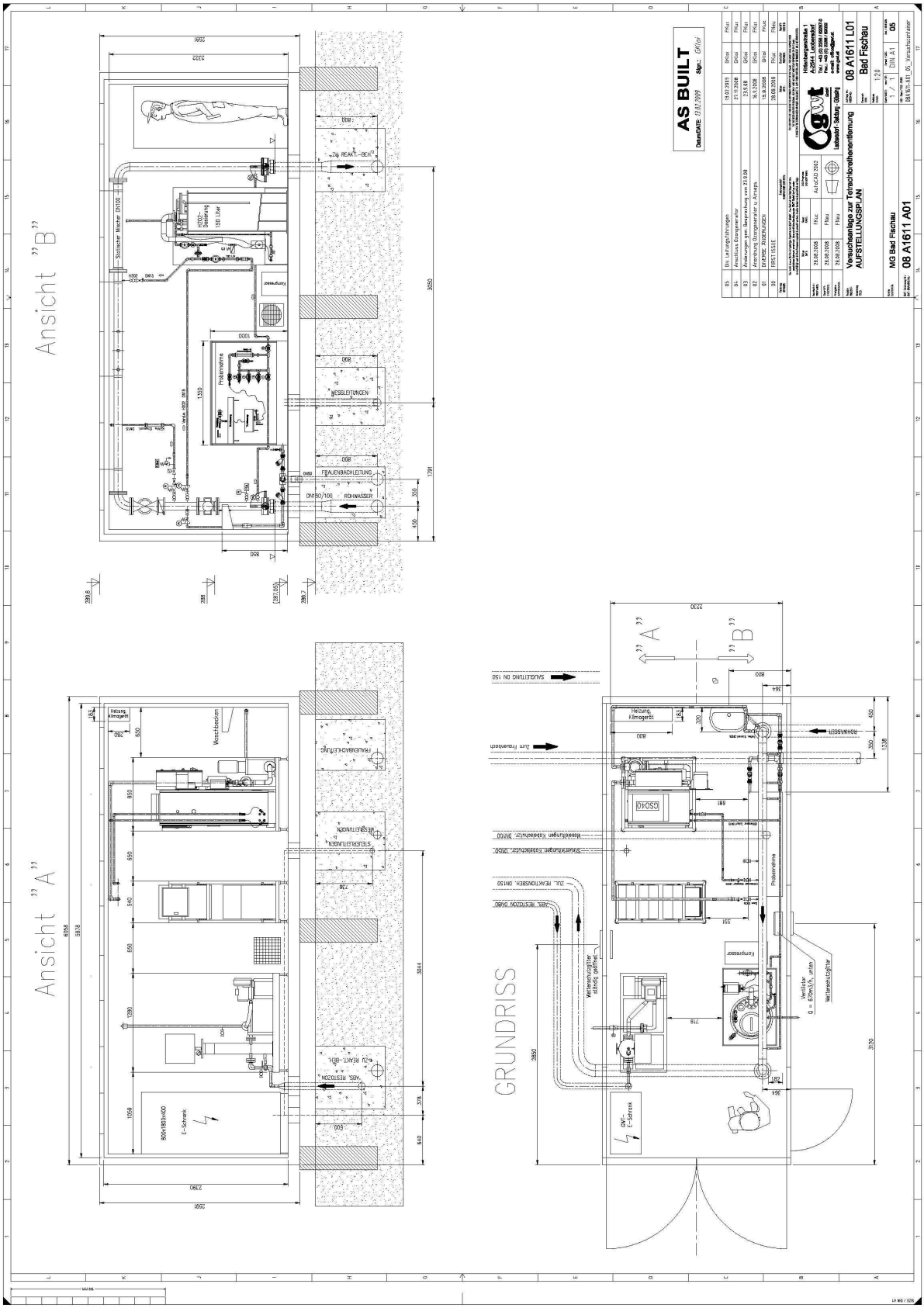
BIUTEC GmbH · WIEN UMWELTTECHNIK UMWELTANALYTIK STAATLICH AKKREDITIERTE PRÜFSTELLE

9.3 Laboranalytik

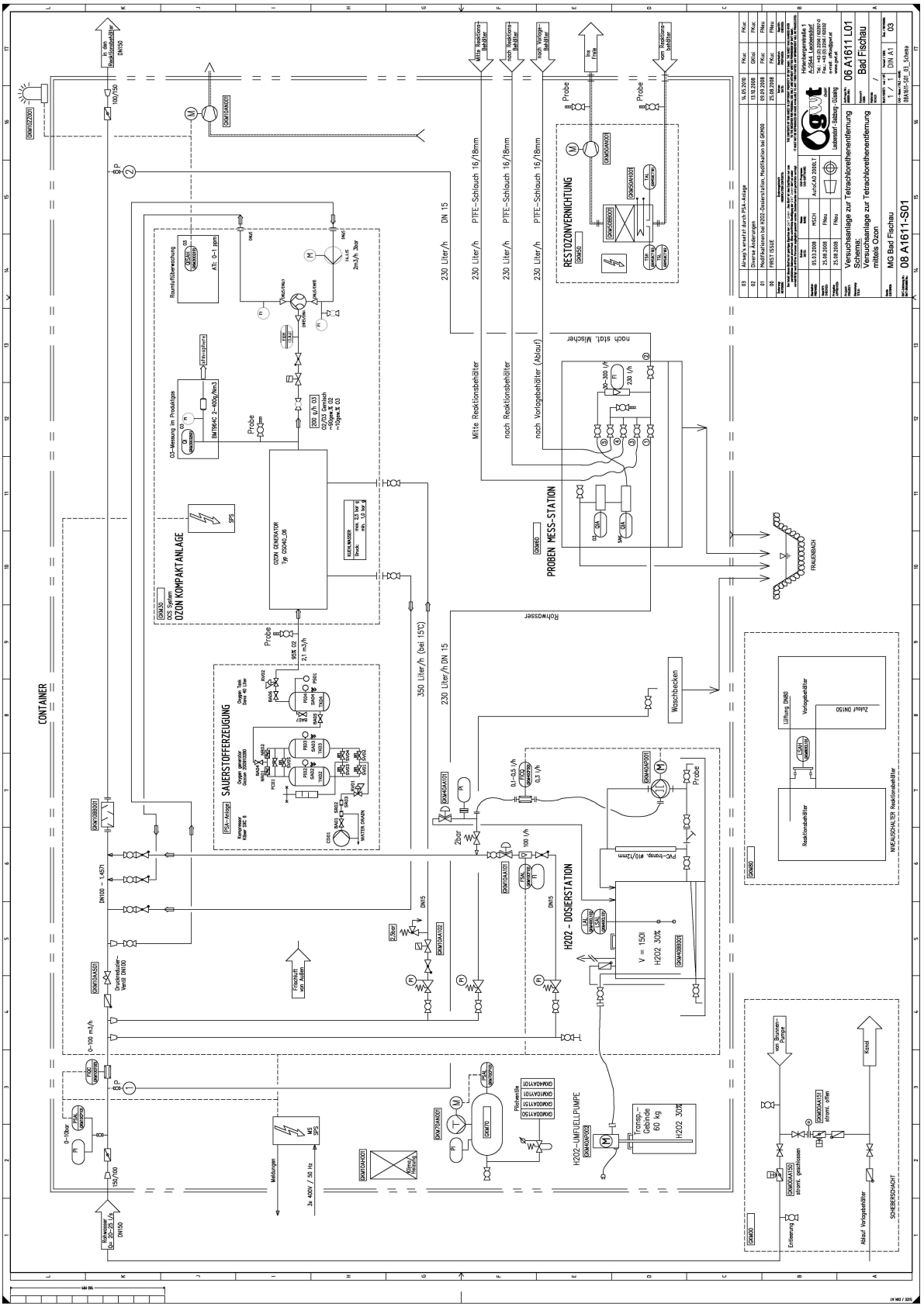
Parameter	Messpunkt	Durchfluss	Ozonkonzentration	Verhältnis	TOC (TU)	Bromid	Bromat	AOX	Trichlormethan	Bromdichlormethan	Dibromchlormethan	Tribrommethan	Trichlorfluormethan	Dichlormethan	1.1.1-Trichlorethan	Tetrachlormethan	Trichlorethen	Tetrachlorethen	1.1-Dichlorethen	trans-1.2-Dichlorethen	cis-1.2-Dichlorethen	1.1-Dichlorethan	1.2-Dichlorethan
		[m3/h]	[mg/L]	[g/g]	[mg/L]	[µg/L]																	
MA39						10	5	10	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2				3
UAL						1000	10	10	0,1	0,1	0,1	0,1		1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,5	0,5
							10	10	0,12							3			0,3				3
	1		0	0	1,47	<	<	<	<	<	<	<	-	<	<	<	<	11,3	<	<	<	<	<
uenbach	FB				3,2	<	<	<	<	<	<	<	-	<	<	<	<	1,39	<	<	<	<	<
	1		0	0	1,02	<	<	<	0,12	<	<	<	-	<	<	<	<	12,2	<	<	<	<	<
uenbach	FB					<	<	<	<	<	<	<	-	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	1		0	0	1,44	-	-	-	<	<	<	<	-	<	<	<	<	10	<	-	-	-	-
	4	37	1	0,5	0,93	-	-	-	<	<	<	<	<	<	<	<	<	4,3	<	-	-	-	-
	4	68	0,5	0,5	0,88	-	-	-	<	<	<	<	<	<	<	<	<	6,2	<	-	-	-	-
	4	68	1	0,5	0,88	-	-	-	<	<	<	<	<	<	<	<	<	4,3	<	-	-	-	-
	4	68	1,5	0,5	0,75	-	-	-	<	<	<	<	<	<	<	<	<	3,2	<	-	-	-	-
	4	68	2,3	0,5	0,98	-	-	-	<	<	<	<	<	<	<	<	<	1,6	<	-	-	-	-
	1	68	0	0	0,91	12	<	-	<	<	<	<	<	<	<	<	<	10	<	-	-	-	-
	4	37	1	0,5	1,29	11	<	8	<	<	<	<	<	<	<	<	<	4,5	<	-	-	-	-
	4	68	1,5	0,007	0,89	<	<	6	<	<	<	<	<	<	<	<	<	7,8	<	-	-	-	-
	4	68	1,5	0,2	0,9	<	<	6	<	<	<	<	<	<	<	<	<	5,9	<	-	-	-	-
	4	68	1,5	0,5	0,9	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	3,3	<	-	-	-	-
	1	38	0	0	1,19	12	<	-	<	<	<	<	<	<	<	<	<	9,4	<	-	-	-	-
	4	38	4	0,5	1,2	<	13	-	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,31	<	-	-	-	-
	4	68	1,5	0,5	1,26	<	<	-	<	<	<	<	<	<	<	<	<	2,4	<	-	-	-	-
	5	68	1,5	0,8	1,16	10	<	Af	<	<	<	<	<	<	<	<	<	2,1	<	-	-	-	-
	1	69	0	0	1,05	12	<	Af	<	<	<	<	<	<	<	<	<	9,4	<	-	-	-	-
	4	69	1,5	0,5	1,08	11	<	Af	<	<	<	<	<	<	<	<	<	2,6	<	-	-	-	-
	4	69	1,5	0,5	0,99	10	<	Af	<	<	<	<	<	<	<	<	<	2,9	<	-	-	-	-
	1	69	0	0	1,02	12	<	Af	<	<	<	<	<	<	<	<	<	8,5	<	-	-	-	-
	4	69	1,5	0,5	0,99	<	5	Af	<	<	<	<	<	<	<	<	<	2,8	<	-	-	-	-
	1	69	0	0	1,32	12	<	Af	<	<	<	<	<	<	<	<	<	9	<	-	-	-	-
	4	38	1,5	0,5	1,22	10	<	Af	<	<	<	<	<	<	<	<	<	2,3	<	-	-	-	-
	4	69	1,5	0,5	1,95	10	<	Af	<	<	<	<	<	<	<	<	<	3	<	-	-	-	-
	5	38	1,5	0,5	1,51	10	<	Af	<	<	<	<	<	<	<	<	<	2,3	<	-	-	-	-
	5	69	1,5	0,5	1,2	10	5	Af	<	<	<	<	<	<	<	<	<	2,4	<	-	-	-	-
	1	1	0,5		1,15	-	<	15	<	<	<	<	<	<	<	<	<	8,9	<	-	-	-	-
	4	1,5	0,5		1,22	-	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	2,4	<	-	-	-	-
	4	1	0,5		1,25	-	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	3,6	<	-	-	-	-
	4	0,3*	0,75**		1,3	-	<	-	<	<	<	<	<	<	<	<	<	6,7	<	-	-	-	-
	4	1	0		1,22	-	<	-	<	<	<	<	<	<	<	<	<	7,6	<	-	-	-	-
	1	0	0		1,31	-	<	-	<	<	<	<	<	<	<	<	<	8,9	<	-	-	-	-
	2	1	0,5		1,3	-	<	-	<	<	<	<	<	<	<	<	<	5,4	<	-	-	-	-
	3	1	0,5		1,47	-	<	-	<	<	<	<	<	<	<	<	<	3,4	<	-	-	-	-
	4	1	0,5		1,27	-	<	-	<	<	<	<	<	<	<	<	<	3,4	<	-	-	-	-
	5	1	0,5		1,17	-	<	-	<	<	<	<	<	<	<	<	<	3,1	<	-	-	-	-

Af Analyse fehlgeschlagen
\- keine Analyse vorgenommen
< unter Bestimmungsgrenze
nb nicht bestimmbar
* minimal mögliche Ozondosierung
** mg/L

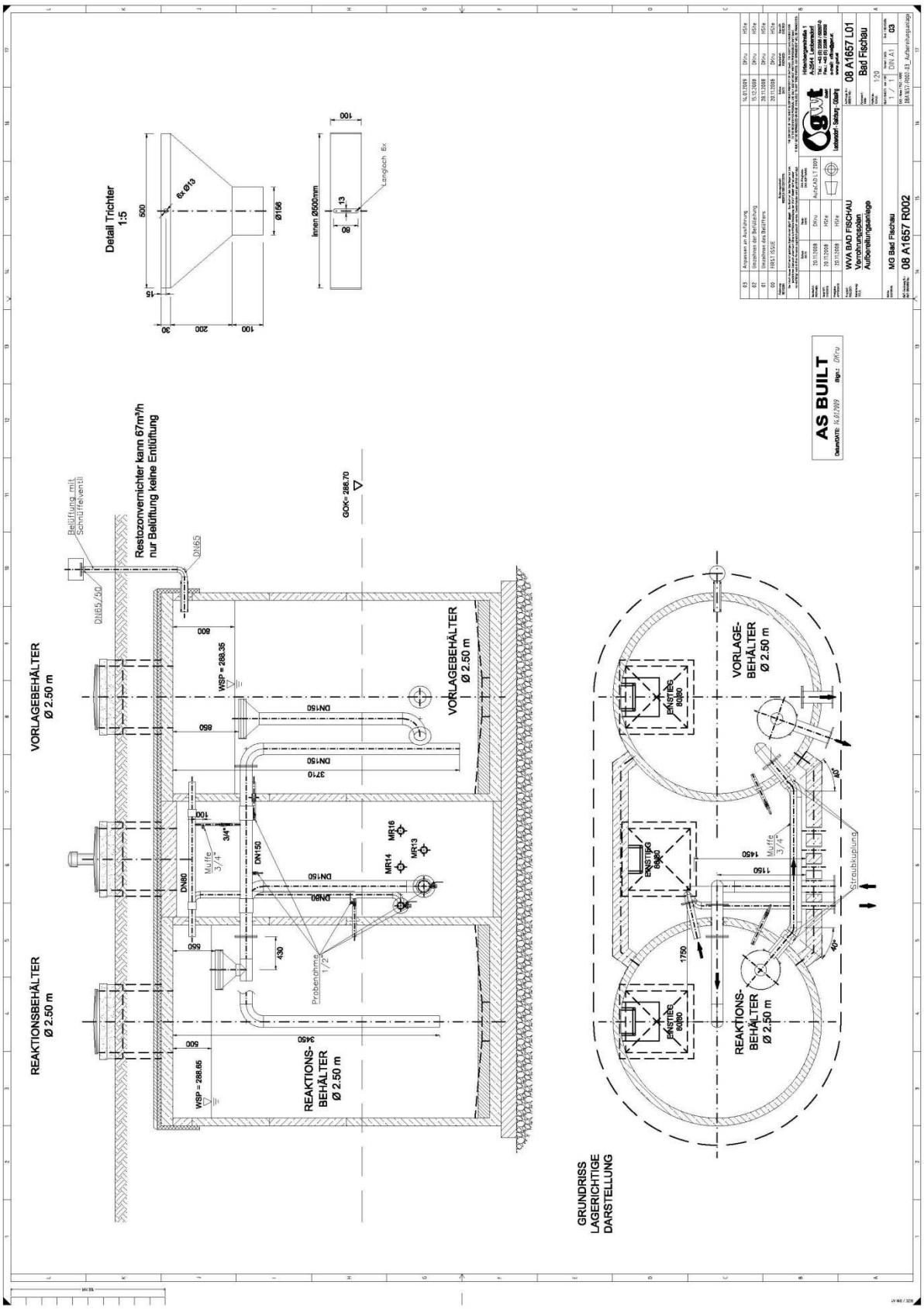
9.4 Innenansicht der Versuchsanlage



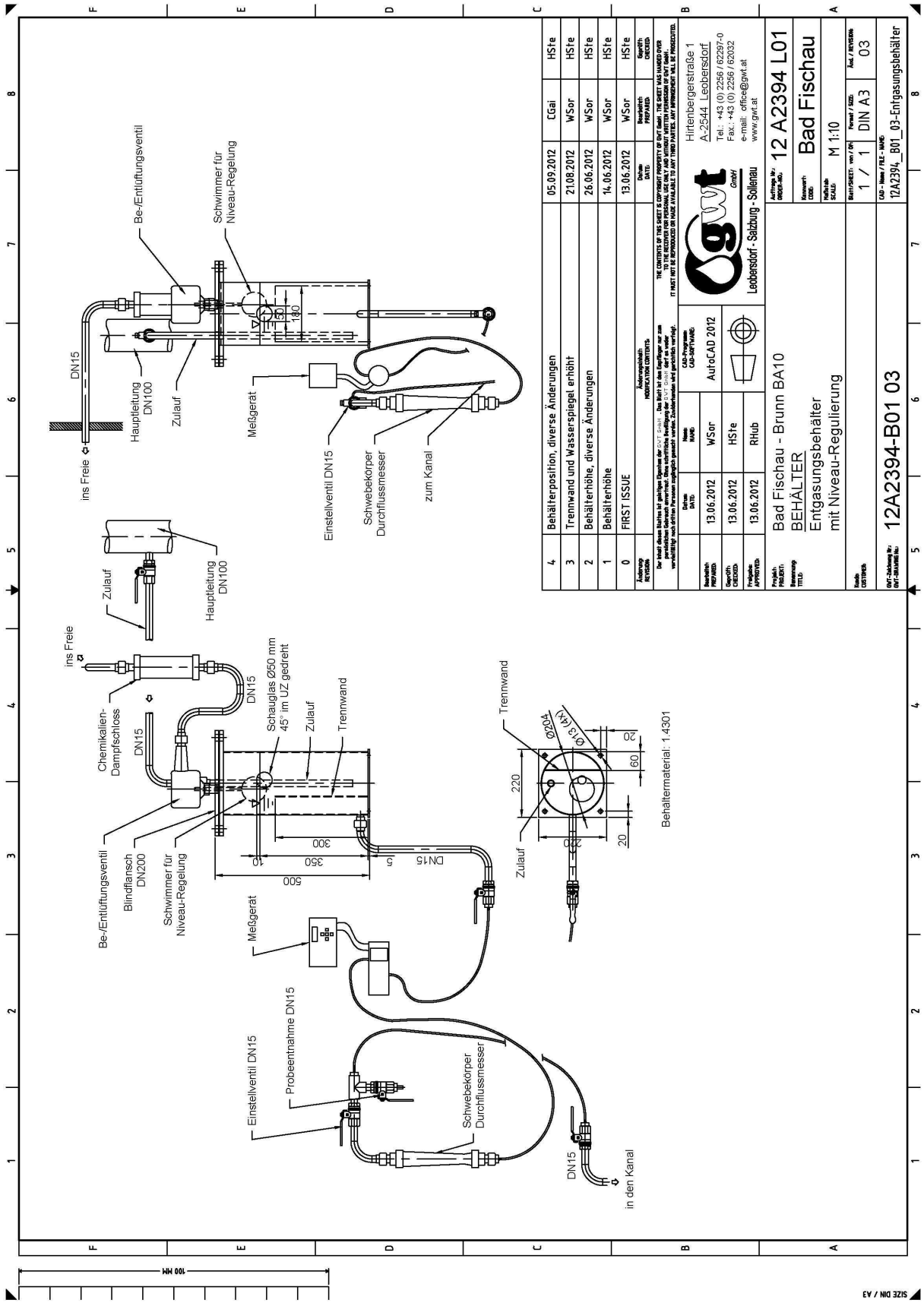
9.5 Rohrleitungs- und Instrumenten-Fließschema (R&I-Schema)



9.6 Reaktions- und Vorlagebehälter



9.7 Entgasungsbehälter



9.8 Störmeldungen und Alarem

Nr.	AOP	Beschreibung	Code in Schema	Grenz-wert	Was ist passiert?	Problem?	Was tun?	Kompetenz
Rohwasserdurchfluss								
9	Info	Störung Messung - Durchfluss Rohwasser	GKM10CF001		Siehe Anmerkung 1			
11	Frg-Stop	Druck Alarm Nieder Rohwasser PSAL	GKM10CP101		Druck des Rohwasserzulaufs ist zu niedrig	Zu geringer Druck für Anlage → Beschädigung O_3-Gen. etc.	Pumpanlage und Druckminderung überprüfen	Gemeinde GWT
30	Frg-Stop	Druck Alarm Hoch Einspeisung PSAH			Druck des Rohwasserzulaufs ist zu hoch	Anlage kann beschädigt werden	Pumpanlage und Druckminderung überprüfen	Gemeinde GWT
16	Frg-Stop	Durchfluss Alarm Nieder Rohwasser	GKM10CF001		Q Rohwasser zu niedrig	Trockenlaufen der Anlage?	Pumpanlage überprüfen	Gemeinde GWT
28	Frg-Stop	Störung Einspeisungspumpe 1			Einspeisungs-pumpe 1 defekt	Kein Zulauf zur Anlage	Pumpe 1 überprüfen	Gemeinde GWT
29	Frg-Stop	Störung Einspeisungspumpe 2			Einspeisungs-pumpe 2 defekt	Kein Zulauf zur Anlage	Pumpe 2 überprüfen	Gemeinde GWT
33	Info	Messstörung Durchfluss Einspeisung			Siehe Anmerkung 1			
34	Info	Messstörung Druck Einspeisung			Siehe Anmerkung 1			

Nr.	AOP	Beschreibung	Code in Schema	Grenz-wert	Was ist passiert?	Problem?	Was tun?	Kompetenz
Ozonanlage								
2	Frg-Stop	Systemstörung Ozonanlage	GKM30		Störung des Ozongenerators	Ozongenerator läuft nicht	Geräteanzeige O_3-Generator beachten, Beschreibung O_3-Generator	Gemeinde GWT WEDECO
14	Frg-Stop	Keine Rückmeldung (Freigabe) bei Start Ozonanlage			Keine Rückmeldung: O_3-Generator: nicht auf Automatik, Signal von Startbefehl kommt nicht durch	mechanischer Defekt? → Anlage startet nicht	O_3-Generator, Kabel überprüfen	Gemeinde GWT WEDECO
19	Info	Berechnete Ozongenerator Soll-Leistung nicht möglich			Gewünschte O_3-Menge ist größer als produzierbare Menge	O_3-Gen. erzeugt max. mögliche Menge	Ozondosierung überprüfen, Q Rohwasser reduzieren	Gemeinde
22	Info	Störung Korrekturwert Ozongenerator-Soll auf Maximum		+/- 25 %	Maximal möglicher Korrekturwert für O_3-Produktion erreicht	Es wird zu wenig (+25%) oder zu viel (-25%) O_3 produziert → falsche Dosierung	Sauerstoffproduktion ausreichend? → ev. Granulat tauschen Hintergrundkurve neu einstellen	Gemeinde GWT
37	GW-Stop	Stör-Abschaltung O_3-Dos-Ist Min		1,25 mg/L	Untergrenze der der Standard O_3-Dosierung unterschritten	Aufbereitungs-prozess ist gefährdet	Standarddosierung eingeben (1,5 mg/L)	Gemeinde
38	GW-Stop	Stör-Abschaltung O_3-Dos-Ist Max		1,75 mg/L	Obergrenze der der Standard O_3-Dosierung überschritten	Aufbereitungs-prozess ist gefährdet	Standarddosierung eingeben (1,5 mg/L)	Gemeinde
	GW-Stop	Kühlwasserstrom min			min. Kühlwasserstrom für O_3-Gen. Unterschritten	Überhitzung des O_3-Generators → Beschädigung	Kühlwasserstrom prüfen und erhöhen	Gemeinde

Nr.	AOP	Beschreibung	Code in Schema	Grenz-wert	Was ist passiert?	Problem?	Was tun?	Kompetenz
BMT - Sonde								
20	Info	Messstörung O_3 in Gas Konzentration			Siehe Anmerkung 1			
H2O2-Dosierung								
5	Info	Vorwarnung Niveau Nieder H_2O_2 - LAL	GKM40CL102		H_2O_2 -Reserve reicht noch für 1 Tag	Ohne H_2O_2 -Dosierung ist die Aufbereitung gefährdet	H_2O_2 -Tank befüllen ggf. H2O2 (35%) nachbestellen	Gemeinde
3	Frg-Stop	Niveau Alarm Nieder H_2O_2 - LSAL	GKM40CL101		Nicht ausreichend H_2O_2 - vorhanden	Aufbereitung akut gefährdet	H_2O_2 -Tank befüllen ggf. H2O2 (35%) nachbestellen	Gemeinde
7	Info	PID-Reg. H2O2 Istwert Modul-Error Nr.2 V3.1			Analogwert H_2O_2-Durchflussmesser gestört: siehe Anmerkung 1			
10	Info	Störung Messung - Durchfluss H2O2	GKM40CF101		Siehe Anmerkung 1			
17	Frg-Stop	Störung H2O2-Regelung - max. Abweichung Ist-/Sollwert		+/- 0,05 L/h	Die maximale Abweichung vom Sollwert wurde überschritten	Über-/Unterdosierung von H_2O_2 → Aufbereitung gefährdet	Regelung H_2O_2 überprüfen	GWT
18	Info	Berechneter Sollwert H2O2 nicht möglich			berechneter Wert liegt außerhalb der Pumpenleistung 0 L/h bzw. max. Leistung wird ausgegeben	Über-/Unterdosierung von H_2O_2	Eingabe für H_2O_2-Dosierung überprüfen; Q Rohwasser anpassen	Gemeinde
12	Frg-Stop	Durchfluss Alarm Nieder Verdünnungswasser	GKM10CF101	100 L/h	zu wenig Verdünnungswasser für die Einmischung von H_2O_2	Einmischung in Hauptstrom nicht optimal → Aufbereitung gefährdet	Durchfluss Verdünnungswasser erhöhen; Druck überprüfen; Q Rohwasser reduzieren	Gemeinde

Nr.	AOP	Beschreibung	Code in Schema	Grenz-wert	Was ist passiert?	Problem?	Was tun?	Kompetenz
Verhältnis H_2O_2:O_3								
39	GW-Stop	Stör-Abschaltung Ist-Verhältnis H_2O_2/O_3 Min		0,4 g/g	Das optimale Verhältnis wurde unterschritten	Keine optimale Aufbereitung möglich	O_3 und H_2O_2 Standard-einstellungen eingeben (O_3=1,5 mg/L, H_2O_2=0,75 mg/L)	Gemeinde
40	GW-Stop	Stör-Abschaltung Ist-Verhältnis H2O2 / O3 Max		0,7 g/g	Das optimale Verhältnis wurde überschritten	Keine optimale Aufbereitung möglich	O_3 und H_2O_2 Standard-einstellungen eingeben (O_3=1,5 mg/L, H_2O_2=0,75 mg/L)	Gemeinde
Absorption								
21	Info	Messstörung "Sigrist-Sonde" Absorptionswert			Siehe Anmerkung 1			Gemeinde GWT Sigrist
41	Info	Messstörung Verschmutzung Sigrist Sonde			Siehe Anmerkung 1			Gemeinde GWT Sigrist
42	Info	Verschmutzung Sigrist Sonde Max. Störung			Sonde ist Verschmutzt	Ungenauer Messwert	Sonde (Küvette) reinigen	Gemeinde GWT Sigrist
23	Info	Warnung von Sigrist Sonde			Hardware defekt (Kontakte, defektes Gerät)	Falscher bzw. kein Messwert	Ausgabe an Sonde bzw. Handbuch beachten	Gemeinde GWT Sigrist
24	Info	Alarm von Sigrist Sonde			Je nach Problem wird von Sonde entweder ein Alarm (24) oder ein Warnung (23) ausgegeben	Falscher bzw. kein Messwert	Ausgabe an Sonde bzw. Handbuch beachten	Gemeinde GWT Sigrist
26	GW-Stop	Alarm-Abschaltung durch Sigrist Sonde			Verzögerte Abschaltung nach Meldung „24“	Falscher bzw. kein Messwert		Gemeinde GWT Sigrist

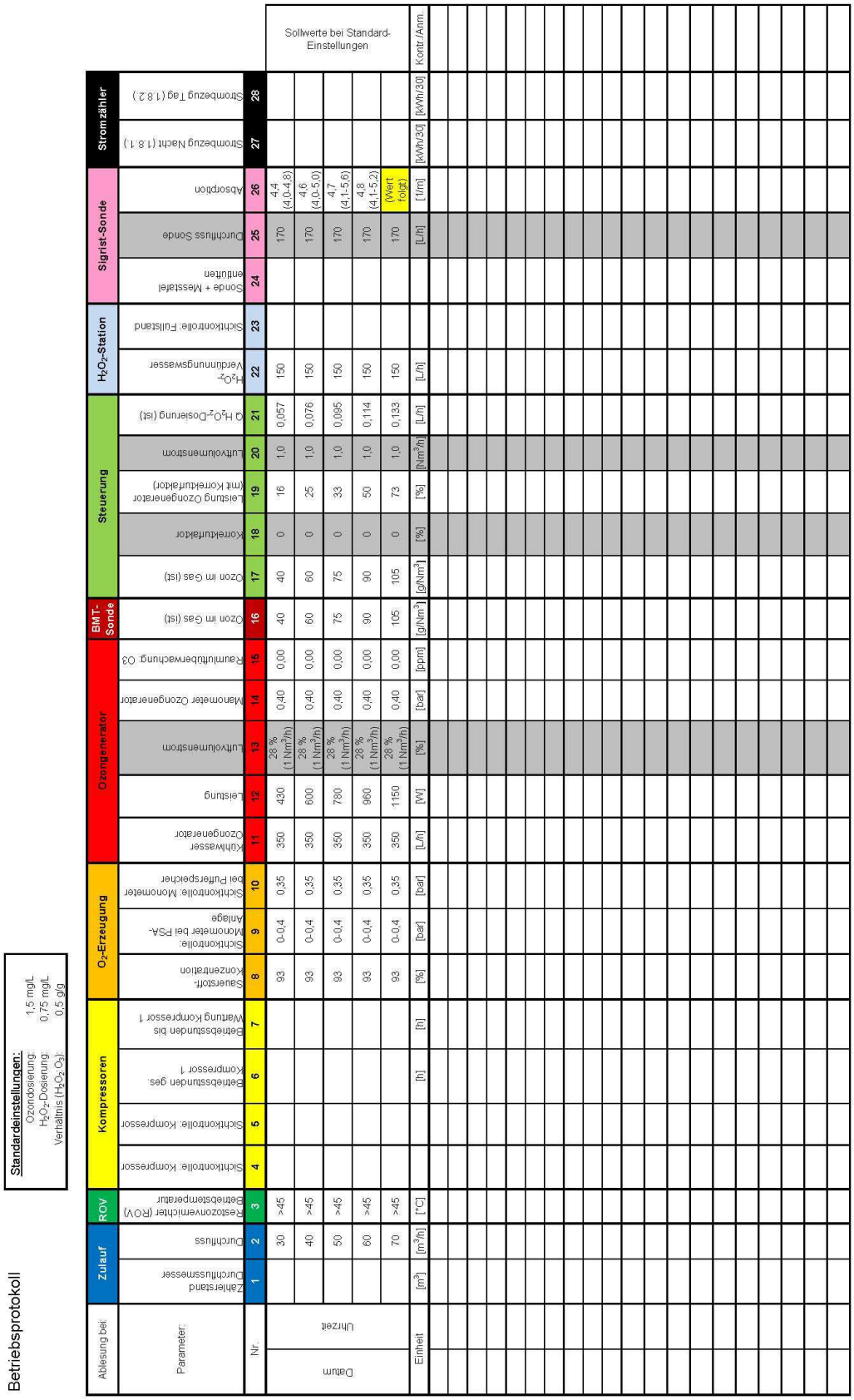
Nr.	AOP	Beschreibung	Code in Schema	Grenz-wert	Was ist passiert?	Problem?	Was tun?	Kompetenz
Absorption (ff)								
25	Info	Alarm Absorptionswert außerhalb der Min/Max Grenzen		+/- 8 %	Absorption außerhalb Bandbreite	Aufbereitung nicht optimal, aber TW sicher; Abschaltung erfolgt nach 12 h	Überprüfung: - O_3 bzw. H_2O_2-Dosierung - O_3-Produktion - Durchfluss durch Sigrist-Sonde - H_2O_2-Konz. - Sonde defekt - …	Gemeinde
27	GW-Stop	Alarm-Abschaltung Absorptionswert außerhalb Grenzen		+/- 8 %	Absorption außerhalb Bandbreite	Wenn nach Info „25“ innerhalb von 12 h nichts unternommen wurde, erfolgt die Abschaltung		Gemeinde
36	GW-Stop	Stör-Abschaltung Max. UG/OG Absorptionswert		+/- 17 %	Die Absorption liegt außerhalb der definierten OG/UG	Aufbereitung gefährdet → sofortige Abschaltung		Gemeinde GWT
Reaktoren								
4	Frg-Stop	Niveau Alarm Hoch Reaktionsbehälter LSAH			Niveau im Reaktionsbehälter wird überschritten – dieser Alarm wird nicht ausgeführt (kein Messgerät vorhanden	Überlaufen des Reaktionsbehälters (in den Vorfluter)	Leitungen und Pumpen überprüfen	Gemeinde GWT
31	Frg-Stop	Messstörung Niveau Reaktions-/Vorlagebehälter	GKM80CL101		Siehe Anmerkung 1			
35	Frg-Stop	PID-Reg. LI_VL Istwert Modul-Error Nr.6 V3.1			Niveau Vorlagebehälter wird unterschritten (bei Überschreitung: Abwurf in Vorfluter)	Trockenlaufen der Pumpen	Zulaufpumpen, Leitungen überprüfen	

Nr.	AOP	Beschreibung	Code in Schema	Grenz-wert	Was ist passiert?	Problem?	Was tun?	Kompetenz
Leittechnik/Steuerung								
43	Kom.LT-Stop	Störung Profibusmodul Kom. Leittechnik			Störungen der Leittechnik	Prozesse können nicht mehr ordnungsgemäß ausgeführt werden	Meldung an GWT	GWT
44	Kom.LT-Stop	Störung Adressen Profibusmodul Kom. Leittechnik						
45	Kom.LT-Stop	Störung Lebensbit Kommunikation LT						
Sonstige Geräte								
1	Info	OZON - Alarm	GKM30CQ101		Raumluftüberwachung: zulässige O_3-Konzentration in Containerraumluft überschritten	Gefährdung für das Personal; Brandgefahr	Container verlassen, Atemschutz, Lüften des Containers, Leckage suchen und abdichten	Gemeinde GWT
6	Frg-Stop	Störung Kompressor			Kompressor liefert unzureichend Luft für O2-Gen.	Unzureichende O2 und O3 - Produktion	Kompressor warten	Gemeinde GWT
13	Frg-Stop	Störung Spannungsversorgung Ventile			Ventile funktionieren nicht mehr	Aufbereitung nicht möglich	Spannung und Ventile überprüfen	Gemeinde GWT
32	Info	Alarm Brand Container			Brandmelder wurde ausgelöst	Brand im Container	Feuerwehr alarmieren, Atemschutz, Container verlassen/nicht betreten,	Gemeinde GWT
46	Info	Störung Überspannungsableiter Einspeisung/Ozongenerator			Überspannungsableiter in Zuleitung ist angesprungen (z.B. Blitzschlag) und wurde dadurch zerstört	Anlage ist nicht gegen Überspannung geschützt	Tausch des Überspannungs-ableiters	Gemeinde GWT
47	Frg-Stop	Störung Durchfluss Alarm Nieder Reinwasser-Einsp.		<5 m^3/h	Pumpen zum Hochbehälter werden nach 300 s abgeschaltet	FU läuft heiß → Pumpenschutz	Zulaufpumpen überprüfen	Gemeinde GWT

Nr.	AOP	Beschreibung	Code in Schema	Grenz-wert	Was ist passiert?	Problem?	Was tun?	Kompetenz
nicht vergeben								
8		----						
15		----						
48		----						
Anmerkungen								
1		Messstörung			Unterbrechung mA-Signal Hardware-Problem: Spannungsversorgung: Leitungsbruch, Messgerät defekt, Eingangskarte defekt (Teil der Steuerung)	Kein, minimaler oder maximaler Messwert wird ausgegeben	Messgerät, Sicherung, Leitungen überprüfen	Gemeinde GWT

Abkürzung	Erklärung
Info	Anzeige ohne direkten Stopp eines Anlagenteils
Frg-Stop	Stopp wegen fehlender Freigabe zum Betrieb
GW-Stop	Stopp wegen Grenzwertverletzung (in "Kanal-Betrieb" ohne Stop)
Kom.LT-Stop	Stopp wegen Störung der Kommunikation mit der Leittechnik
	Orange Felder: dieser Alarm führt zum Abschalten der Anlage
	Rote Felder: diese Alarme müssen noch in Steuerung integriert werden und führen zum Abschalten der Anlage
Einsp.	Einspeisung
H_2O_2	Wasserstoffperoxyd
LAL	Level Alarm Low
LSAL	Level switch alarm low
LT	Leittechnik
O_3	Ozon
PSAL	Preasure switch alarm Low
PSAH	Preasure switch alarm high
Q	Durchfluss

9.9 Tägliche Kontrolle



9.10 Monatliche Kontrolle

Kontrolle von:	Was:	Nr.	Datum / Uhrzeit	Einheit																				
ROV	Restozonvernichter: Abgaskontrolle mit Teststreifen	1	O_3	[J/N]																				
ROV	Gebläse: Geräuschkontrolle	2	O.K.?	[J/N]																				
Pumpe Injektor	Kontrolle der Laufgeräusch	3	O.K.?	[J/N]																				
Pumpe Injektor	Kontrolle auf Dichtheit	4	O.K.?	[J/N]																				
O_2-Erzeugung	Sauerstoff-Konzentration	5	93 (min. 80)	[%]																				
Ozon- und Gasleitungen	Kontrolle auf Dichtheit (2x/Jahr)	6	O.K.?	[J/N]																				
Ozonmessgerät (BMT)	Abgaskontrolle des ROV mit Teststreifen	7	O_3	[J/N]																				
Ozonmessgerät (BMT)	Verschmutzung der Küvette abrufen	8		[%]																				
Ozonmessgerät (BMT)	Betriebsstunden der Lichtquelle abrufen	9		[h]																				
Ozonmessgerät (BMT)	Messgasfilter: überprüfen und wechseln	10		[J/N]																				
H_2O_2-Pumpe	Reinigung und Wartung erfolgt?	11		[J/N]																				
Sigrist-Sonde	Küvette reinigen	12		[J/N]																				
				Kontr./Anm.																				

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Ulrike Bletterie
Anschrift	Fritz-Kandl-Gasse 20
Tel.	+43 650 527 00 55
E-Mail	ubletterie@iwag.tuwien.ac.at
geb.	25.07.1980 in Wien

Berufliche Laufbahn

2005 – 2015 Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft, Technische Universität, Wien
Projektassistentin

Tätigkeitsbereich

- Forschungsprojekte: Methodenentwicklung, Versuchsaufbau- und Durchführung, Koordination der Projektpartner, Datenanalyse, Berichtlegung, Abrechnung, Präsentation der Ergebnisse
- Feldforschung und Laborarbeit
- Verfassen wissenschaftlicher Beiträge (Papers, Konferenzbeiträge)
- Lehre: Abhaltung und Organisation von Lehrveranstaltungen (TU Wien)
- Betreuung von Diplomarbeiten
- Vortragende beim ÖWAV Klärwerterkurs (Theorie und Praxis)

Fachliche Expertise

- Ozonung / AOP
- Trinkwasseraufbereitung
- Industrieabwasserreinigung: Tertiäre Abwasserreinigung
- Gewässerökologie: Schaumbeurteilung und -bekämfung in Fließgewässern

2004 (März-August) Sucher & Holzer, Managua, Nicaragua
Mitarbeit beim Projekt „Proyecto ASTEC“ der ÖEZA

- Analyse und Vergleich von Prozessen industrieller Kläranlagen
- Wissenstransfer
- eigenständige Feldforschung und Laborarbeit

1997 – 2005 Berufspraktika im In- und Ausland

- PlanSinn, Wien. Öffentlichkeitsarbeit zur Erweiterung der Hauptkläranlage Wien
- ILBAU, Wien. Baustellenpraktikum (TECH GATE VIENNA)
- Magyar Scetauroute (MSc), Budapest. Brückenplanungsbüro
- Lieferbetron, Wien. Praktikum im Betonforschungslabor
- Vermessungsbüro DI Peter Schmid, Wien. Vermessungsgehilfin

Ausbildung

2008 – 2015 Dr.-Studium der techn. Wissenschaften: Bauingenieurwesen
Thema: Optimierung und Umsetzung des AOP-Verfahrens für eine kleine Einheit der Trinkwasseraufbereitung

2005 Abschluss des Diplomstudiums Bauingenieurwesen mit Auszeichnung

2004 wissenschaftlicher Aufenthalt in Nicaragua zur Datenerhebung für die Diplomarbeit.
Thema: Effizienz industrieller Kläranlagen in Nicaragua

2000 – 2001 Auslandsjahr (Erasmus) in Madird/Spanien an der Universidad Politécnica de Madrid.

1998 – 2005 Diplomstudium Bauingenieurwesen an der Technischen Universität Wien
Vertiefungen:

- Systeme und Prozesse der Abwasserreinigung
- Konstruktiver Ingenieurbau

1998 Matura mit gutem Erfolg bestanden (Gymnasiumstrasse 83, 1190 Wien)

Kenntnisse & Fähigkeiten

Fremdsprachen Englisch (verhandlungssicher)
Französisch (verhandlungssicher)
Spanisch (verhandlungssicher)

PC-Kenntnisse MS Office (effiziente Anwendung)
AutoCAD, SPSS (Grundkenntnisse)

Führerschein Klasse B