

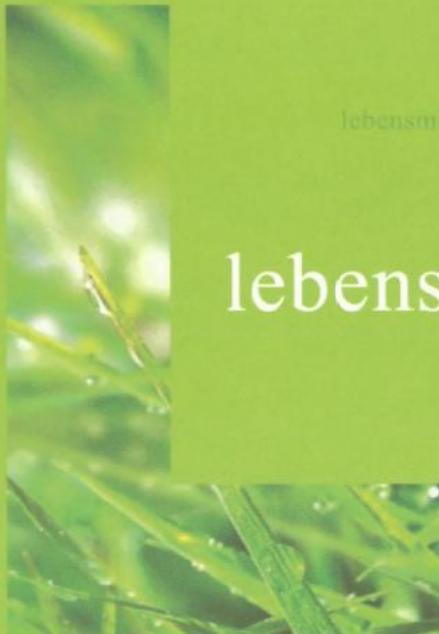


lebensministerium.at

Klein AOP - Kurzfassung

*Anpassung und Optimierung des AOP Verfahrens für die
Trinkwasserversorgung kleiner Versorgungseinheiten*

A700067



lebensministerium.at

IMPRESSUM

Medieninhaber und Herausgeber:

Lebensministerium
Stubenring, A-1012 Wien

Projektleitung:

Dr. Norbert Kreuzinger
Technische Universität Wien
Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft

Karlsplatz 13/226
1040 Wien

Tel: + 43 (0)1 58801-22622
norbkreu@iwag.tuwien.ac.at

Autoren:

DI Ulrike Bletterie
Dr. Norbert Kreuzinger

Layout:

DI Ulrike Bletterie





lebensministerium.at

Klein AOP - Kurzfassung

*Anpassung und Optimierung des AOP Verfahrens für die
Trinkwasserversorgung kleiner Versorgungseinheiten*

Wien, April 2010

1 Motivation

Die Verunreinigung von Grundwässern mit organischen Belastungen im Mikrogrammbereich stellt vor allem kleinere Versorgungseinheiten vor das Problem, dass ansonsten qualitativ hochwertige Rohwasserquellen nicht ohne Weiteres für die Trinkwasserversorgung herangezogen werden können. Dies betrifft oft zeitlich eingeschränkte Phasen einer Spitzenabdeckung oder auch längere aber zeitlich beschränkte Phasen einer Kontamination (zB temporäre Pestizidkontaminationen). Mit dem AOP Prozess (Advanced Oxidation mit Ozon und Wasserstoffperoxid) gibt es ein Aufbereitungsverfahren, das im österreichischen Lebensmittelbuch (Codex alimentarius austriacus) als zulässiges Aufbereitungsverfahren implementiert ist und auch für einen diskontinuierlichen „ON – OFF“ Betrieb einsetzbar ist. Anhand der Situation der Gemeinde Bad Fischau – Brunn erfolgt die technische Optimierung des AOP Verfahrens zur Entfernung von organischen Spurenstoffen, bei denen es sich im vorliegenden Fall um CKW Belastungen in der Mitterndorfer Senke handelt, für kleine Versorgungseinheiten (im Bereich 20L/s).

2 Projektziele

Mittels der geplanten Trinkwasseraufbereitung durch verstärkte Oxidation mit Ozon und Wasserstoffperoxid (AOP) soll das mit CKW verunreinigte Grundwasser aus dem in der Gemeinde befindlichen Brunnen Föhrenwald gefördert, aufbereitet und nutzbar gemacht werden. Die Anlage soll

- über einen Versuchszeitraum von 6 Monaten betrieben werden (Abdeckung Winter-/Sommerbetrieb) und dabei
- eine Optimierung der Betriebsbedingungen und -variablen in Hinblick auf die Wassermatrix der Mitterndorfer Senke
- zur Entfernung der enthaltenen CKW (Tetrachlorethen und Trichlorethen) für eine Nutzung im Rahmen der Trinkwasserversorgung kleiner Versorgungseinheiten anhand der Marktgemeinde Bad Fischau-Brunn optimiert werden.
- Die im Lebensmittelcodex enthaltenen Parameterwerte für Trinkwasser müssen dabei sicher eingehalten werden.

Neben diesen verfahrenstechnischen Aspekten soll auch eine Wirtschaftlichkeitsüberprüfung durchgeführt werden. In Österreich beschränkt sich bis dato der Einsatz von AOP in der Trinkwasserversorgung auf das Wasserwerk Moosbrunn in der Mitterndorfer Senke, das von der Stadt Wien (MA 31) betrieben wird. Die technische und betriebliche Umsetzung dieser Anlage ist mit einem Durchsatz von 742 L/s jedoch für typisch betroffene Gemeinden

überdimensioniert und kann nicht direkt „downscaled“ werden. Weder Bemessungsansätze, Betriebsweisen noch Kosten können auf einen breiteren Bereich betroffener Kommunen umgelegt werden. Ein Ziel dieses Projekts ist somit auch, basierend auf Informationen aus dem Wasserwerk Moosbrunn, verfahrenstechnische, betriebliche und wirtschaftliche Grundlagen für die technische Umsetzung auf einem kleineren Maßstab zu erheben.

3 Fördergebern

- Lebensministeriums (Projekt A700067)
Förderung der wissenschaftlichen Bearbeitung durch das TU Institut
- NÖ Wasserwirtschaftsfonds (WA4-WWF-210/001-2007)
Förderung der technischen Umsetzung der Versuchsanlage

4 zur CKW-Belastung der Mitterndorfer Senke

Bis Anfang der 1980er wurden CKW-haltige Chemikalien großzügig in Industrie, Gewerbe und auch im privaten Bereich verwendet. Auch in Industriebetrieben, die in der Mitterndorfer Senke angesiedelt sind, kamen sie vor allem in der metallverarbeitende Industrie und der Chemieindustrie im Raum Ternitz und Wr. Neustadt zum Einsatz. Auch durch Putzereien in den Ballungsräumen kam es zu einer ausgedehnten Belastung des Grundwassers mit CKW. Weitere Kontaminierungsherde waren Deponien, auf denen CKW Abfälle unzureichend gesichert entsorgt wurden und somit zur Verbreitung von CKW ins Grundwasser beitrugen. Als bedeutendste Deponie sein in diesem Zusammenhang die Fischerdeponie genannt.

Abbildung 1 zeigt die Mitterndorfer Senke mit den Messungen für Tetrachlorethen, welches dort die bei Weitem dominante CKW Fraktion darstellt. Dargestellt werden die Mittelwerte 2005-2008. Dunkelgrün markierte Punkte bedeuten, dass der Grenzwert mehr als 100-fach unterschritten wird, in hellgrünen Punkten wird er 10-fach unterschritten. Die Mittelwerte in gelben Punkten liegen zwischen einer 10-fachen Unterschreitung und dem gesetzlich vorgegebenen Grenzwert von 10 µg/L. Rot bedeutet eine bis zu 10-fache Überschreitung des Grenzwertes.

Für Bad Fischau liegen Messungen seit dem Jahr 1992 vor. Wie aus Abbildung 2 zu erkennen ist, befand sich die Tetrachlorethen-Konzentration zu diesem Zeitpunkt bereits im Sinken und liegt momentan um den Grenzwert von 10 µg/L. In Abbildung 2 sind die Messwerte für Tetrachlorethen und eine Regression abgebildet. Zusätzlich ist der Grenzwert (rote Linie bei 10 µg/L) und ein „Sicherheitswert“ (unterbrochene, orange Linie bei 5 µg/L) dargestellt.

4 zur CKW-Belastung der Mitterndorfer Senke
 5.1 Allgemeine Beschreibung der AOP-Anlage

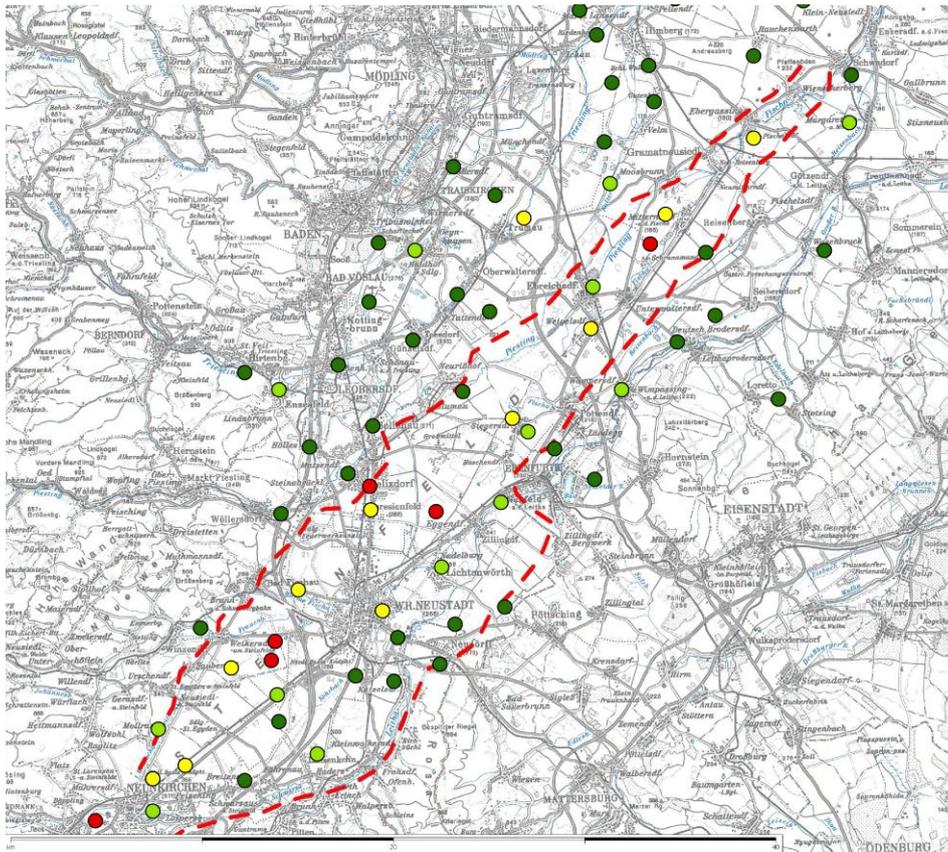


Abbildung 1: Tetrachlorethen Mittelwerte (MW) 2005-2008

Dunkelgrün: $MW \leq GW/100$; Hellgrün: $GW/100 < MW \leq GW/10$; Gelb: $GW/10 < MW \leq GW$; Rot: $GW < MW \leq GW \cdot 10$;
 GW = Grenzwert ($10 \mu\text{g/L}$)

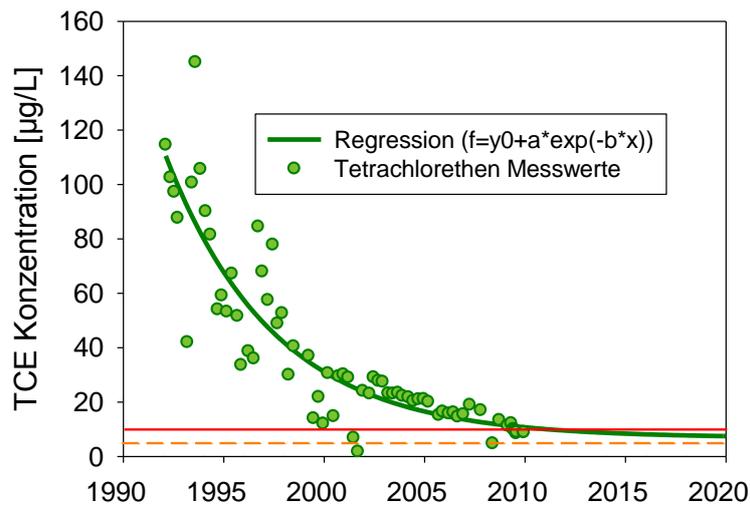


Abbildung 2: Entwicklung der Tetrachlorethen (TCE)-Konzentration in Bad Fischau, rote Linie: Grenzwert für Tetrachlorethen ($10 \mu\text{g/L}$), orange, unterbrochene Linie: Sicherheitswert ($=1/2$ Grenzwert= $5 \mu\text{g/L}$)

Aufgrund der vorliegenden Datenlage (starke Fluktuation in den 1990er-Jahren, Linearität seit 2001), ist eine Prognose der zukünftigen Entwicklung der CKW Konzentrationen in Bad Fischau stark von der gewählten Regression abhängig. Aus diesem Grund ist es im Rahmen dieses Projekts nicht exakt vorhersehbar, wann die Tetrachlorethen-Konzentration tatsächlich gesichert unter dem Grenzwert bleiben wird.

5 Beschreibung der AOP-Anlage

Im Folgenden wird auf den Aufbau der AOP-Anlage eingegangen und deren Einzelteile beschrieben. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 3 das Fließschema der Anlage mit den Probenahmepunkten dargestellt. Zusätzlich befindet sich in Anhang 10.1 ein detailliertes Fließschema.

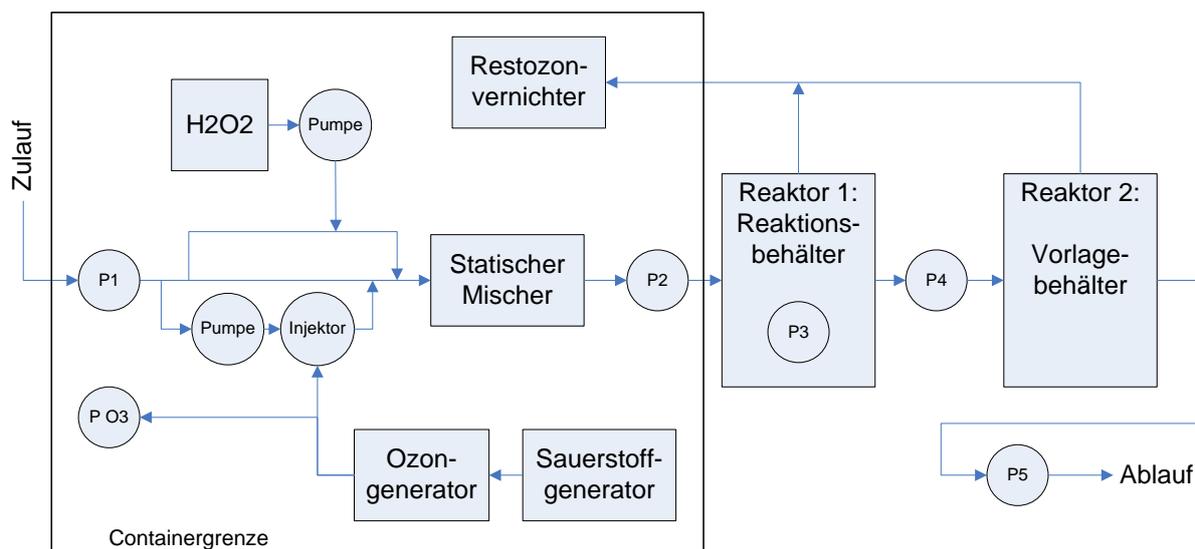


Abbildung 3: Fließschema der AOP-Anlage; P1-P5: Probenahmepunkte P O3: Ozonmessung (Gasstrom)

5.1 Allgemeine Beschreibung der AOP-Anlage

Die AOP-Anlage ist in zwei Teile gegliedert: Alle elektrischen Einrichtungen der Aufbereitungsanlage (Sauerstoff- und Ozongenerator, Restozonvernichter, Anlagensteuerung, Messstation mit Messsonden, etc.) sind in einem Standard 20 Fuß-Container untergebracht (siehe Abbildung 5). Diesem Anlagencontainer ist ein Standard 10 Fuß-Bürocontainer angeschlossen. Neben den Containern befinden sich der Reaktions- und der Vorlagebehälter. Ein Übersichtsfoto der Anlage findet sich in Abbildung 4.



Abbildung 4: Außenansicht Versuchsanlage, Funktionelle Einheiten

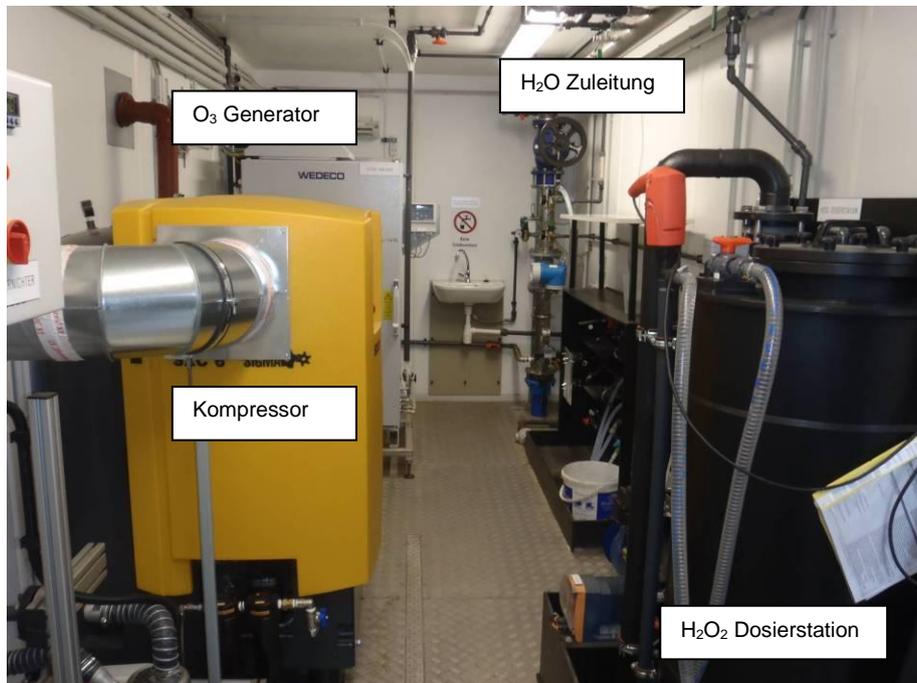


Abbildung 5: Innenansicht des Anlagencontainers mit Kompressor und H₂O₂-Dosierstation im Vordergrund.

Das Rohwasser wird im ca. 2 km entfernten Brunnen Föhrenwald gefördert und gelangt über eine Druckleitung (\varnothing 250 mm) in den Anlagencontainer. Bereits vor der Druckminderung kann im Container eine Rohwasserprobe (Abbildung 3: P1) entnommen werden. Nach der Druckminderung zweigen zwei Ströme (Treibwasser) für die Dosierung von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Ozon (O_3) sowie das Kühlwasser für den Ozongenerator von der Hauptleitung ab.

Die Ozonproduktion erfolgt aus Sauerstoff, der über einen Sauerstoffgenerator vor Ort aus Luft hergestellt wird. Über einen Injektor wird das Ozon in die Treibwasserleitung dosiert. Die Ozonkonzentration wird kontinuierlich von einem Messgerät erfasst (Abbildung 3: P O3).

Direkt nach der Ozondosierung erfolgt die H_2O_2 -Dosierung über eine Hubkolbenpumpe. Im nachfolgenden statischen Mischer werden die beiden Oxidationsmittel in den Hauptstrom eingemischt. Unmittelbar danach kann eine Probe (Abbildung 3: P2) entnommen werden.

Die Reaktion von Ozon und H_2O_2 mit den Wasserinhaltsstoffen läuft im Reaktionsbehälter ab, wo ebenfalls eine Probe entnommen werden kann (Abbildung 3: P3). Die Probenahmestelle P4 (siehe Abbildung 3) befindet sich im Ablauf dieses Behälters. Aus dem darauffolgenden Vorlagebehälter kann in Zukunft die Einspeisung in den Hochbehälter erfolgen. Nach dem Vorlagebehälter befindet sich die letzte Probenahmemöglichkeit (Abbildung 3: P5).

Von jeder Probenahmestelle (P1-P5) führt jeweils eine Leitungen im freien Gefälle zur Messstation, wo einerseits online Messwerte erfasst, aber auch Proben zur weiteren Analyse entnommen werden können.

Eventuell ausgegastes Restozon aus dem Reaktions- und dem Vorlagebehälter wird in den Restozonvernichter gesaugt und dort katalytisch zerlegt.

Während der Untersuchungen wird das aufbereitete Wasser über eine Freispiegelleitung in den Frauenbach geleitet.

5.2 Generelles Fließschema der AOP-Anlage

In den Folgenden Kapiteln wird das Fließschema der AOP-Anlage, also der Fließweg von Wasser, Ozon und Wasserstoffperoxid beschrieben

5.2.1 Fließweg - Wasser

Das aus dem Brunnen Föhrenwald geförderte Wasser wird zunächst in eine Schieberkammer (siehe Abbildung 6) gepumpt. Von dort kann es entweder in den Anlagen-Container zur Aufbereitung geleitet werden oder über eine eigene Leitung in den Frauenbach abgekehrt werden.



Abbildung 6: Einlaufschacht mit Schieberkammer

Nach Einleitung in den Anlagen-Container werden von der Hauptleitung die Treibwasserleitungen für die Ozon- und H_2O_2 -Einspeisung sowie für das Kühlwasser abgezweigt. Auch die Leitung für die Probenahme des Rohwassers (Probenahmepunkt: P 1) zweigt hier ab. Für jede dieser Leitungen wurde ein Druckminderungsventil eingebaut. Kurz nach dem Einlauf in den Anlagen-Container befindet sich der Durchflussmesser (siehe Abbildung 7); im Anschluss daran die Durchflussregulierung mit Schieber (siehe Abbildung 8).

Im weiteren Verlauf der Hauptleitung werden Kühlwasser und das Treibwasser für Ozon und H_2O_2 wieder eingemischt (siehe Abbildung 9). Die Durchmischung erfolgt im darauf folgenden statischen Mischer (siehe Abbildung 10).

Nun wird das Wasser wieder aus dem Anlagen-Container geleitet und gelangt in den Reaktions- und anschließend in den Vorlagebehälter (siehe Abbildung 11 und Abbildung 12), von wo es schließlich während des Versuchsbetriebs in den Frauenbach geleitet wird.

5 Beschreibung der AOP-Anlage
 5.2 Generelles Fließschema der AOP-Anlage

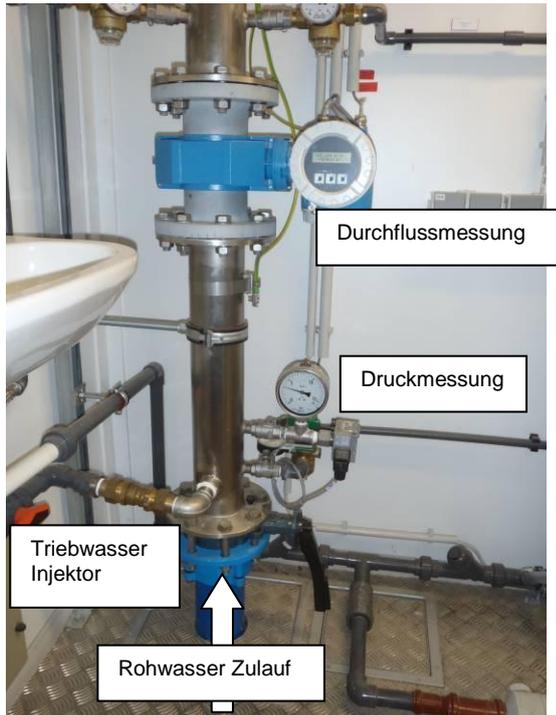


Abbildung 7: Einlauf in den Anlagen-Container mit Durchflussmesser

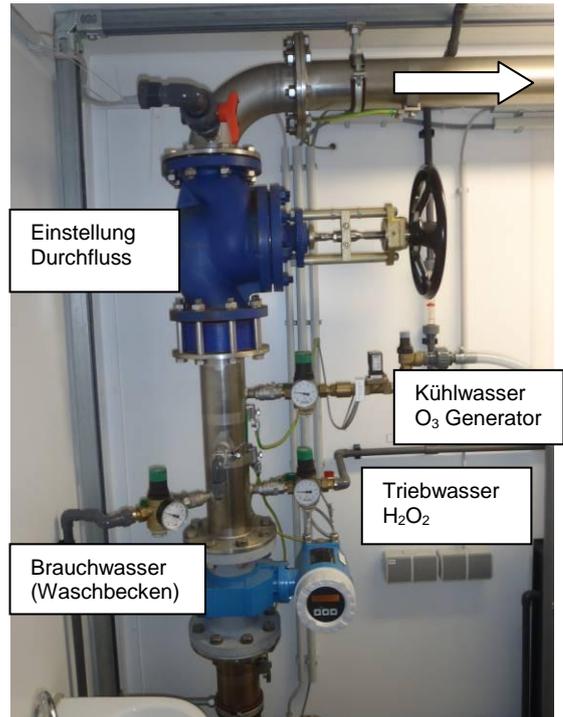


Abbildung 8: Hauptleitung mit Schieber, Druckminderung sowie Abzweigungen für Kühlwasser und Triebwasser für Ozon- und H₂O₂-Einmischung



Abbildung 9: Einspeisung von Ozon und Kühlwasserrücklauf in die Hauptleitung

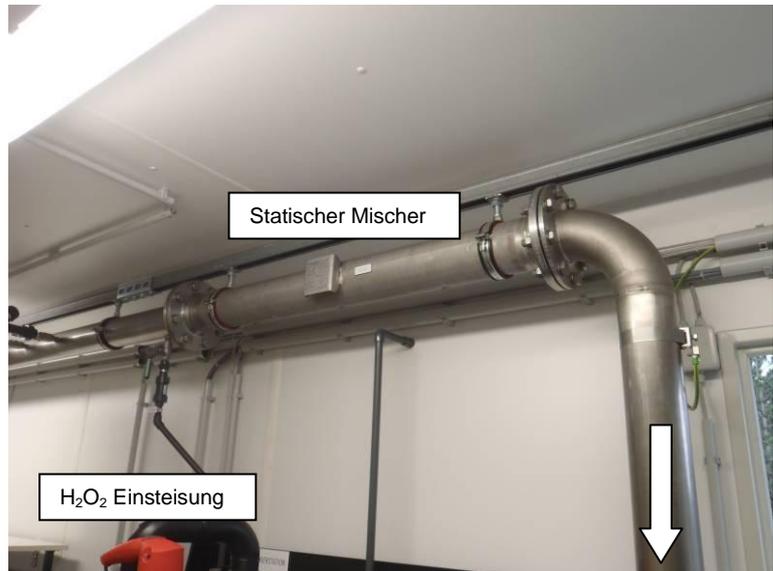


Abbildung 10: Einspeisung von H₂O₂ in die Hauptleitung und Statischer Mischer



Abbildung 11: Der noch nicht eingeschüttete Reaktions- und Vorlagebehälter; links: Anlagencontainer



Abbildung 12: Einstiege zu Reaktions- und Vorlagebehälter sowie zum Inspektionsschacht.

5.2.2 Strömungsweg: Ozon

Ozon wird im Falle dieser AOP-Anlage aus Luftsauerstoff erzeugt. Dafür steht ein Sauerstoffgenerator zur Verfügung. Zunächst wird die Umgebungsluft im Kompressor (siehe Abbildung 13) gereinigt und unter Druck gesetzt. In der PSA-Anlage (siehe Abbildung 14) wird der Sauerstoff aus der Luft gefiltert, welcher wiederum im Puffertank (siehe Abbildung 15) zwischengespeichert wird, bevor er in den Ozongenerator (siehe Abbildung 16) zur Ozonerzeugung gelangt.

Mittels Vakuuminjektor und Pumpe wird das erzeugte Ozon zunächst in die Treibwasserleitung injiziert (siehe Abbildung 19) und später in die Hauptleitung eingeleitet (siehe Abbildung 9).

Die Überprüfung der Ozonproduktion erfolgt mittels einer BMT-Gassonde (siehe Abbildung 17) im Gasstrom vor dem Injektor

Eventuell ausgegastes Ozon wird aus Reaktions- und Vorlagebehälter abgesaugt und im Restozonvernichter (siehe Abbildung 18) wieder in Sauerstoff zerlegt.



Abbildung 13: Kompressor für Sauerstoffgenerator



Abbildung 14: Sauerstoffgenerator: PSA-Anlage



Abbildung 15: Sauerstoff-Pufferspeicher



Abbildung 16: Ozongenerator

5 Beschreibung der AOP-Anlage
5.2 Generelles Fließschema der AOP-Anlage



Abbildung 17: BMT-Sonde: Messung des Ozongehalts im Gas



Abbildung 18: Restozonvernichter

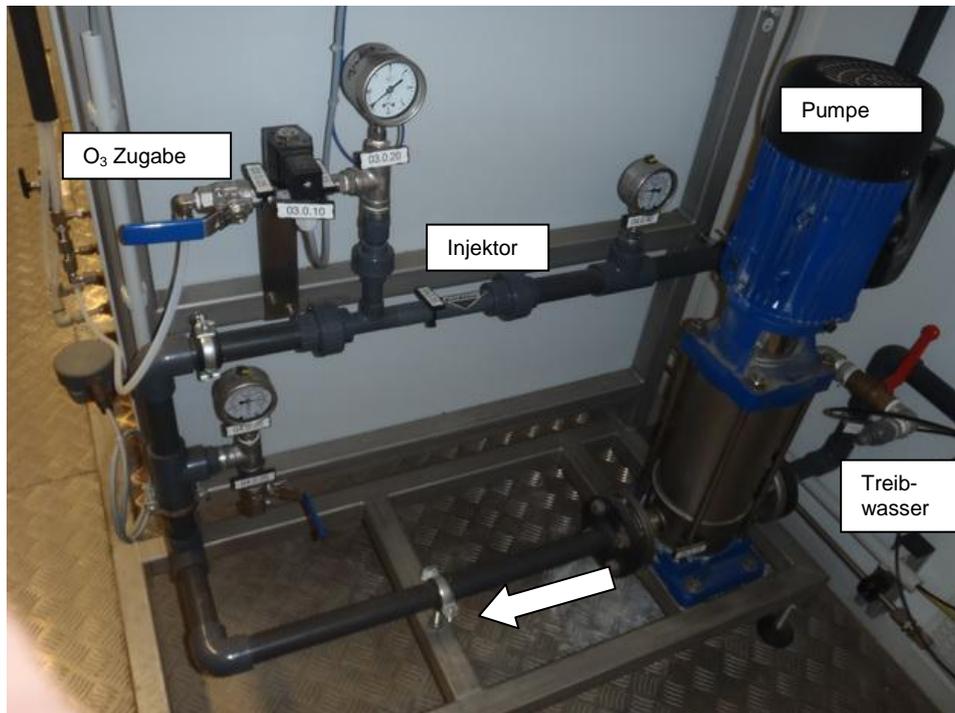


Abbildung 19: Ozoneinspeisung in Treibwasserleitung: Pumpe und Injektor.

5.2.3 Strömungsweg; Wasserstoffperoxid

Wasserstoffperoxid wird in 30 L-Gebinden angeliefert und mittels Fasspumpe in den dafür vorgesehenen Tank (siehe Abbildung 20) gepumpt. Eine Dosierpumpe dosiert die gewünschte Menge in die H_2O_2 -Treibwasserleitung, die zuvor von der Hauptleitung abgezweigt wurde (siehe Abbildung 8). Das mit H_2O_2 versetzte Treibwasser wird anschließend wieder zurück zur Hauptleitung geführt (siehe Abbildung 10).

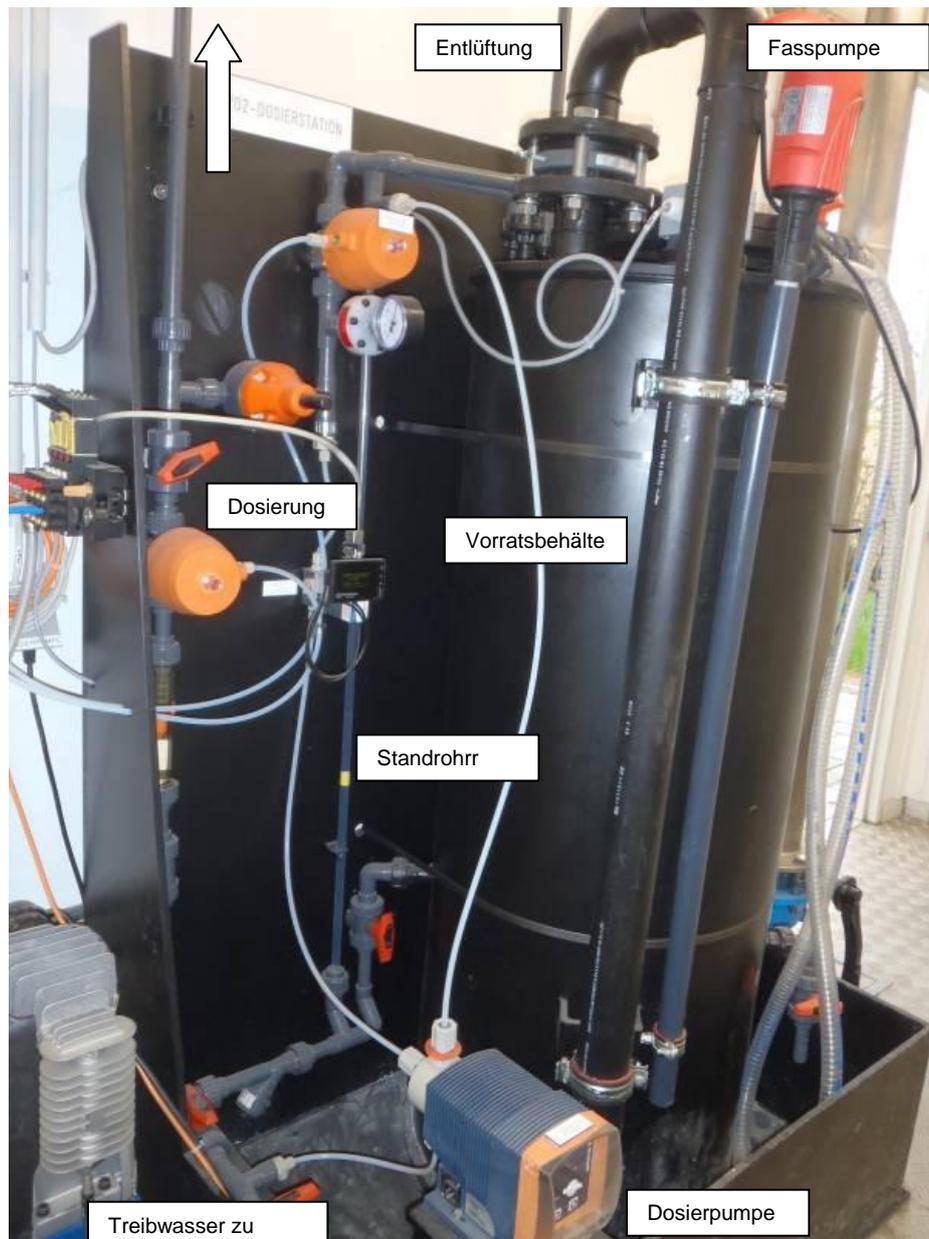


Abbildung 20: H_2O_2 -Dosierstation mit Standrohr zur Überprüfung des Durchflusses.

6 Versuchsphase 1: Einfahren und Überprüfen der Anlage

6.1 Ziel der Versuchsphase 1

Ziel der Phase 1 (Einfahrphase) war es, die technische Installation sowie das Zusammenspiel der Komponenten funktionell zu testen und die Voraussetzungen für die Durchführung der eigentlichen Versuche in Phase 2 zu schaffen. Dies betraf:

- Veränderung von behandelter Wassermenge
- Ozon und Wasserstoffperoxid Dosierung und Eintrag
- Probeentnahme für die chemische Analytik (Messstation)
- Logistische Koordination von Proben und chemischer Analytik
- Verhalten bei Störungen
- Sicherheitsrelevante Aspekte

Aufgetretene Probleme und technische Schwierigkeiten (z.B. Hydraulik der Messstation, defekte Sauerstoffgeneratoren (AirSeps), Auslesen der Daten aus der zentralen Steuerung) wurden soweit dies möglich war in dieser Phase behoben. Einige Untersuchungen mussten aufgrund des Tausches des Sauerstoffgenerators im Herbst 2009 wiederholt werden. Die Ergebnisse der Überprüfungen und die Untersuchungsergebnisse dieser ersten Phase werden in den folgenden Kapiteln dargestellt.

7 Versuchsphase 2: Prozessadaptierung

7.1 Zielsetzungen

Ziel dieser Phase ist die Optimierung der Oxidationsmitteldosierung und deren Verhältnisse (Phase 2a), die Analyse der Prozessstabilität (Phase 2b) und die Überprüfung des aufbereiteten Grundwassers auf unerwünschte Nebenprodukte (Phase 2c). Die Ergebnisse der Phasen 2a bis 2c werden in den Kapiteln 7.2 und 7.4 dargestellt.

7.2 Phase 2a – Optimierung der O₃- und H₂O₂ – Dosierung und Verhältnisse

Die Analysen der Rohwasserproben ergaben eine CKW-Konzentration von 8,5-12,2 µg/L, die bis auf einen Messwert ausschließlich als Tetrachlorethen vorliegen. Die Oxidation der CKW erfolgte mit einer Kombination von Ozon (O₃) und Wasserstoffperoxid (H₂O₂).

7.2.1 Optimierung der Oxidationsmitteldosierung

Zur Feststellung der optimalen Oxidationsmitteldosierung wurde das Oxidationsmittelverhältnis auf den Wert von H₂O₂:O₃=0,5 g/g fixiert (Ausgangspunkt aus Betriebserfahrungen Wasserwerk Moosbrunn; MA31 - Wien) und nur die Konzentration von Ozon (und H₂O₂) variiert. Die Ozondosierung bewegte sich dabei zwischen 0,5 -4 mg/L.

Bei einem fixen Verhältnis von H₂O₂:O₃=0,5 g/g hat sich gezeigt, dass die CKW-Entfernung in direktem Zusammenhang mit der Ozondosierung steht: Umso mehr Ozon dosiert wird, umso mehr CKW werden abgebaut (siehe Abbildung 21). Bei einer Ozondosierung von 1,5 g/m³ werden etwa 70 % der Tetrachlorethen - Konzentration abgebaut. Dies entspricht einer CKW-Konzentration von ca. 3 µg/L. Bis zu einem (nicht zu erwartenden) Konzentrationsanstieg im Rohwasser auf 30 µg/L kann somit der Grenzwert (10 µg/L) bei diesen Einstellungen rechnerisch noch eingehalten werden.

Die Reduktion der Ozondosierung auf 1,0 g/m³ ergibt einen CKW-Abbau von 55 % (ca. 4,5 µg CKW/L). Bei dieser Einstellung kann der Grenzwert rechnerisch bis zu einer Rohwasserkonzentration von 20 µg/L eingehalten werden.

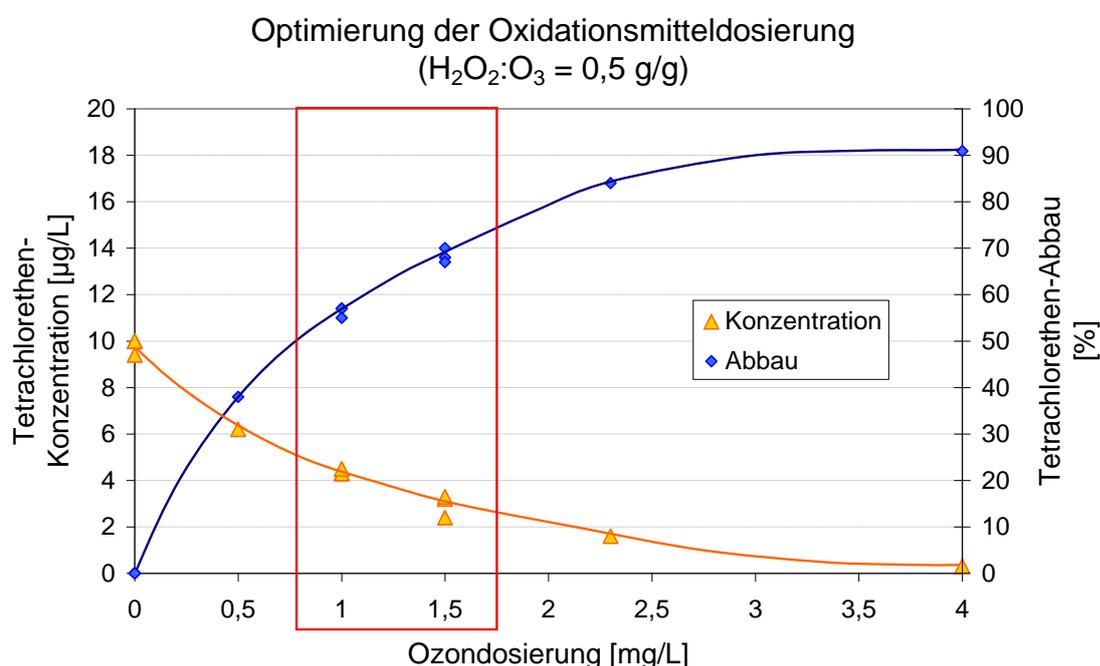


Abbildung 21: Entfernung bzw. Konzentration von Tetrachlorethen nach der Dosierung unterschiedlicher Mengen von Ozon bei einem Verhältnis H₂O₂:O₃=0,5.

7.2.2 Optimierung des Oxidationsmittelverhältnisses

Für die Optimierung des Oxidationsmittelverhältnisses wurde die in Kapitel 7.2.1 ermittelte Ozondosierung von 1,5 mg/L als fixe Einstellung herangezogen. Es wurden Verhältnisse von H₂O₂:O₃ von 0-0,8 g/g untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 22 dargestellt.

Es hat sich gezeigt, dass je höher der Anteil von H₂O₂ (bei gleicher O₃-Dosierung) ist, umso mehr Tetrachlorethen abgebaut wird (siehe Abbildung 22). Ohne Dosierung von H₂O₂ wird etwa 20 % der Tetrachlorethen-Konzentration abgebaut. Bei einem Verhältnis von 0,5 beträgt der Abbau ca. 70 %; Wird das Verhältnis auf 0,8 erhöht, so verbessert sich der Abbau im Vergleich zu einem Verhältnis von 0,5 nur mehr minimal auf ca. 72 %.

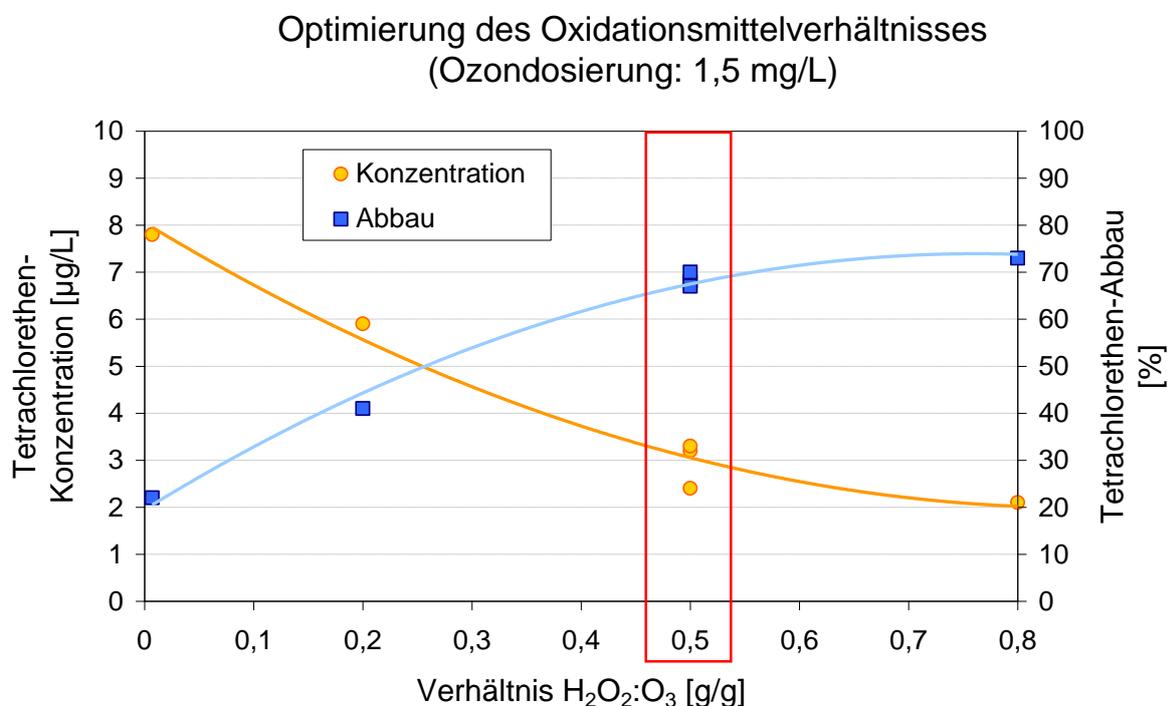


Abbildung 22: Entfernung bzw. Konzentration von Tetrachlorethen bei unterschiedlichen Verhältnis H₂O₂:O₃=0,5 und einer Ozondosierung von 1,5 mg/L.

7.2.3 Empfehlung für Oxidationsmitteldosierung und -verhältnis

Die CKW-Konzentration der Rohwasserprobe liegt zur Zeit um 10 µg/L. Nachdem sowohl die Konzentration im Rohwasser als auch die Analysegenauigkeit Schwankungen unterliegt, ist darauf zu achten, dass der Grenzwert gesichert eingehalten wird. Dieser „Sicherheitswert“ wurde für diese Studie mit der Hälfte des Grenzwertes, also 5 µg/L definiert.

In Tabelle 1 werden die empfohlenen Einstellungen für Ozon und H₂O₂ dargestellt.

Tabelle 1: Empfohlene Dosiermengen für die Trinkwasseraufbereitung in Bad Fischau

Durchfluss	Ozondosierung	Wasserstoffperoxid- dosierung	Verhältnis H ₂ O ₂ :O ₃
[m ³ /h]	[g/m ³]	[g/m ³]	[g/g]
37	1,5	0,75	0,5
68 (max.)	1,5	0,75	0,5

In Hinblick auf das Störfallmanagement wurde dabei bewusst die Einstellung von 1,5 g/m³ Ozon und 0,75 g/m³ H₂O₂ gewählt. Bei störungsfreiem Betrieb wird damit eine CKW-Konzentration von ca. 3 µg/L erreicht (Abbau ca. 70 %). Für die Auswirkungen von verminderten Oxidationsmitteldosierungen auf Abbauleistung und Restkonzentrationen im Störfall siehe Kapitel 7.3.

Wirtschaftlich gesehen bedeutet diese Einstellung bei minimalem Durchfluss (38 m³/h) keine Mehrkosten für den Betrieb (Kapitel 8.4). Im Störfall (siehe Kapitel 7.3) ist aber eine höhere Sicherheit gegeben, dass der Grenzwert nicht überschritten wird.

Bei störungsfreiem Betrieb wird der Sicherheitswert auch bei einer reduzierten Oxidationsmitteldosierung von 1 g/m³ Ozon und 0,5 g/m³ H₂O₂ erreicht (Abbau: 55 %; CKW-Konzentration: 4,5 µg/L).

7.3 Phase 2b – Analyse der Prozessstabilität

In dieser Phase wurde der Aufbereitungsprozess bewusst gestört und untersucht, welche Einflüsse diese unterschiedlichen Störfälle auf den Aufbereitungsprozess und die erreichbaren Endkonzentrationen haben. Folgende Fälle wurden dabei untersucht:

- A) Ausfall der Ozonproduktion
- B) Ausfall der H₂O₂-Dosierung
- C) Oxidationsmittel Unter- bzw. Überdosierung bei optimalem Verhältnis

Bei den beiden ersten Störfällen handelt es sich um die Extremfälle bzw. die ungünstigsten Verhältnisse (H₂O₂:O₃), die auftreten können. Im Vergleich dazu wurden zwei Normalbetriebszustände (I und II) untersucht, die das optimale Verhältnis bei unterschiedlichen Ozondosierungen (1,5 bzw. 1 g/m³) im Routinebetrieb widerspiegeln. Der gesetzlich einzuhaltende Grenzwert für CKW liegt bei 10 µg/L. Das gesicherte Einhalten dieses Grenzwertes durch Einhaltung eines „Sicherheitswert“ wurde für diese Studie mit dem halben

Grenzwert, also mit $5 \mu\text{g/L}$ definiert. Die Proben wurden jeweils im Ablauf des Reaktionsbehälters (Messpunkt 4) entnommen.

In Fall C liegt das Verhältnis $\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3$ zwar im optimalen Bereich, allerdings wird entweder zu viel oder zu wenig der beiden Oxidationsmittel dosiert.

7.3.1 Fall A: Ausfall der Ozonproduktion

Ein Komplettausfall von Sauerstoff- und/oder Ozongenerator führt zum sofortigen geregelten Abschalten der gesamten Anlage. Aus diesem Grund wurde als „worst-case“-Scenario in diesem Fall die minimale Ozonproduktion (180 W ; $\approx 0,2 \text{ g/m}^3$ bei $Q=68\text{m}^3/\text{h}$) und eine gleichbleibenden H_2O_2 -Dosierung ($0,75 \text{ g/m}^3$) angenommen. Das Verhältnis $\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3$ entspricht also 2,5 und weicht somit um 500 % vom optimalen Verhältnis von $0,5 \text{ g H}_2\text{O}_2:\text{g O}_3$ ab. Das Ergebnis ist in Abbildung 23 dargestellt: Bei gleicher H_2O_2 -Dosierung wird um $2/3$ weniger CKW abgebaut (25% im Fall A, 73% im Normalbetriebszustand I). Der Sicherheitswert von $5 \mu\text{g/L}$ CKW wird in diesem Fall überschritten, der vorgeschriebene Grenzwert kann jedoch noch eingehalten werden.

Bei stark reduzierter Ozondosierung ist ein Eingreifen in den Prozess, also die Wiederherstellung der geforderten Ozondosierung nötig – eine Gefährdung des Trinkwassers ist aber nicht gegeben, weil einerseits der Grenzwert noch unterschritten wird (längerfristig jedoch nicht mehr gesichert) und durch die Vermischung der Wässer und der hydraulischen Aufenthaltszeiten ein zeitlicher Puffer für das Einschreiten gegeben ist.

7.3.2 Fall B: Ausfall der H_2O_2 -Dosierung

Auch der Komplettausfall der H_2O_2 -Dosierung führt zum geregelten Herunterfahren der gesamten Anlage. Fall B bezieht sich also auf eine minimale H_2O_2 -Dosierung von $0,001 \text{ g/m}^3$, was bei gleichbleibender Ozondosierung (1 g/m^3) einem Verhältnis von $0,001 \text{ g H}_2\text{O}_2:\text{g O}_3$ (500-fache Unterschreitung des optimalen Verhältnisses) entspricht. Um die ungünstigste Situation widerzugeben wurde hier bewusst eine geringere Ozondosierung von 1 g/m^3 gewählt. In diesem Fall (B) wird im Vergleich zur Optimalsituation (Normalbetriebszustand II) um ca. 75% weniger CKW abgebaut (siehe Abbildung 23). Wie in Fall A wird zwar der Sicherheitswert überschritten, der Grenzwert aber (längerfristig jedoch nicht mehr gesichert) eingehalten.

Im Fall einer stark reduzierten H_2O_2 -Dosierung ist Handlungsbedarf gegeben und die erforderliche Dosierung ist so schnell wie möglich wieder zu gewährleisten. Eine unmittelbare Gefährdung des Trinkwassers besteht aber in Analogie zu 7.3.1 nicht.

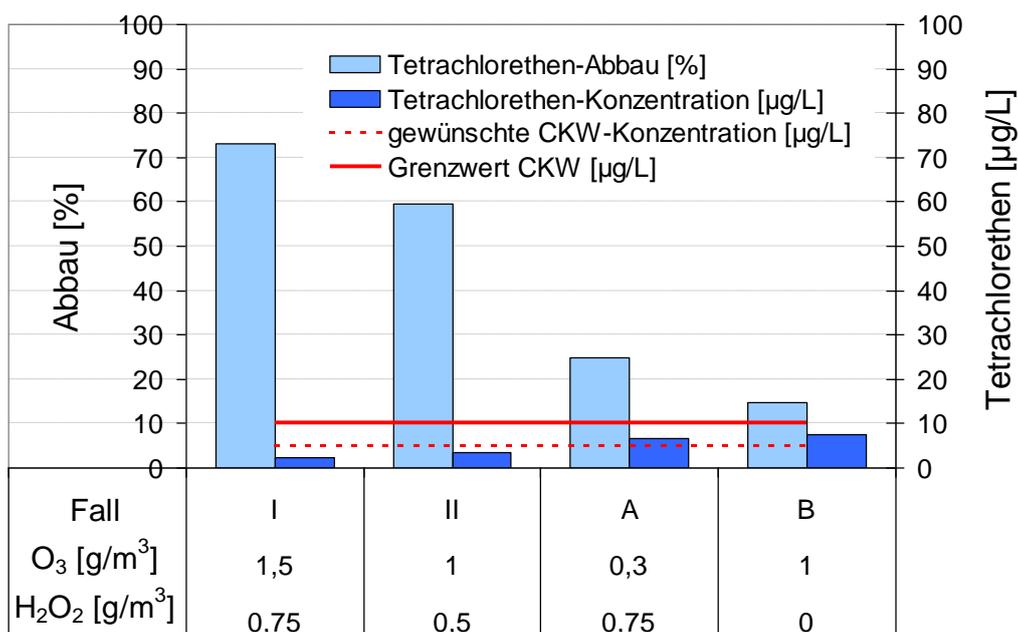


Abbildung 23: Tetrachlorethen-Konzentration bzw.-Abbau bei Normalbetriebszustand (Fall I und II) und Störfällen (Fall A und B).

7.3.3 Fall C: Oxidationsmittel Unter- bzw. Überdosierung bei optimalem Verhältnis

Dieser Fall wurde bereits ausführlich in Phase 2a (siehe Kapitel 7.2) untersucht und dokumentiert. Aufgrund der geringen CKW-Belastung des Grundwassers sind bereits sehr geringe Oxidationsmitteldosierungen ausreichend, um Tetrachlorethen bis unter den Grenzwert von 10 µg/L zu entfernen (siehe Abbildung 21). Sollte Tetrachlorethen bis unter den Sicherheitswert (5 µg/L) entfernt werden, so darf eine Ozon-Dosierung von 1 g/m³ nicht unterschritten werden.

Eine Überdosierung beider Oxidationsmittel (> 1,5 g/m³ Ozon) im optimalen Verhältnis bewirkt eine höhere Entfernung von CKW, ist aber aufgrund des höheren Oxidationsmittelverbrauchs teurer.

Bei einer Unterdosierung (< 1 g/m³ Ozon) kann der Sicherheitswert (5 µg/L) nicht mehr eingehalten werden. Eine unmittelbare Gefahr für das Trinkwasser besteht nicht, die empfohlenen Einstellungen sollten aber so rasch wie möglich wieder hergestellt werden.

Wie der 14 monatige Testbetrieb ergeben hat, ist zu bemerken, dass es sich bei der AOP Anlage um ein robustes System handelt. Werden die Oxidationsmitteln allerdings von vorherein in Abweichung von den Empfehlungen aus Tabelle 1 so dosiert, dass der Grenzwert nur knapp eingehalten werden kann, besteht im Störfall (Ausfall H₂O₂-/Ozon-Dosierung, Anstieg der CKW-

7.4 Phase 2c – Überprüfung auf unerwünschte Nebenprodukte

Konzentration im Grundwasser etc.) die Gefahr, den Grenzwert nicht mehr einzuhalten. Nachdem sich auch wirtschaftlich kein großer Unterschied zwischen einer niedrigen Oxidationsmitteldosierung von 1 g/m^3 und den empfohlenen $1,5 \text{ g/m}^3$ Ozon ergab (siehe Kapitel 8.4), bleibt die Empfehlung aus Tabelle 1 jedenfalls bestehen.

7.4 Phase 2c – Überprüfung auf unerwünschte Nebenprodukte

7.4.1 Bromat

Die Analysen haben gezeigt, dass die Bromidausgangskonzentration im vorliegenden Rohwasser knapp an der Bestimmungsgrenze von $10 \text{ } \mu\text{g/L}$ und im Mittel bei $12 \text{ } \mu\text{g/L}$ liegt. Die Versuche wurden mit einer konstanten Ozondosierung von $1,5 \text{ g/m}^3$ durchgeführt, die H_2O_2 -Dosierung und somit das Verhältnis $\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3$ (in der Folge: „Verhältnis“) war variabel. Das Verhältnis lag bei $0-0,8 \text{ g H}_2\text{O}_2:\text{g O}_3$.

Ohne H_2O_2 -Dosierung (Verhältnis=0) war ein Anstieg der Bromatkonzentration von 6 auf $8 \text{ } \mu\text{g/L}$ zu verzeichnen. Mit steigendem Verhältnis war der Anstieg der Bromatkonzentration weniger hoch. Ab einem Verhältnis ab $0,5$ lag die Bromatkonzentration unter der Bestimmungsgrenze; in allen Proben lag sie unterhalb des Grenzwerts von $10 \text{ } \mu\text{g/L}$.

Die Bildung von Bromat kann demnach durch das Verhältnis von $\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3$ beeinflusst werden. Umso höher das Verhältnis $\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3$ ist, umso weniger Bromat wird gebildet. Bei einem Verhältnis von $0,5 \text{ g/g}$ lag die Bromatkonzentration bereits unter der Bestimmungsgrenze.

Für den Störfall, dass die H_2O_2 -Dosierung ausfällt, ist nicht damit zu rechnen dass der Grenzwert für Bromat überschritten wird.

7.4.2 AOX

AOX wurden im Zuge dieses Projektes für zwei unterschiedliche Ozon-Dosierungen ($1,0$ und $1,5 \text{ g/m}^3$) und das optimale Oxidationsmittelverhältnis ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3=0,5$) im Ablauf des Reaktionsbehälters und bei maximalem Durchfluss ($68 \text{ m}^3/\text{h}$) überprüft. Bei der Rohprobe lag die AOX-Konzentration bei $15 \text{ } \mu\text{g/L}$. Die Konzentration in den beiden behandelten Proben lag unter der Bestimmungsgrenze von $10 \text{ } \mu\text{g/L}$. Während der Oxidation kam es also nicht zur Bildung von AOX, hingegen wurde die geringe im Grundwasser enthaltene AOX-Konzentration weiter reduziert. Im Routinebetrieb ist nicht mit einer Erhöhung der AOX-Konzentration im Trinkwasser zu rechnen.

7.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen der Versuchsphase 2

- Die Untersuchungen in der AOP-Anlage in Bad Fischau haben ergeben, dass bei einer **Ozondosierung von $1,5 \text{ g/m}^3$** und einer **Wasserstoffperoxiddosierung von $0,75 \text{ g/m}^3$** - das entspricht einem **Verhältnis von $\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3$ von 0,5** (im Weiteren: empfohlene Einstellungen, siehe Tabelle 1) - die **CKW-Konzentration um 70 % reduziert** werden. Bei den derzeit im Rohwasser vorherrschenden Konzentrationen entspricht das einer **CKW-Restkonzentration von etwa $3 \mu\text{g/L}$** . Auch bei einem (nicht zu erwartenden) Anstieg der CKW-Konzentrationen im Rohwasser kann der Parameterwert der Trinkwasserverordnung bei den oben beschriebenen Oxidationsmitteldosierungen sicher eingehalten werden.
- Eine Reduktion der Ozondosierung auf 1 g/m^3 bringt nur in dem Fall eine gesicherte Reduktion der CKW-Konzentration, dass das optimale Verhältnis von $\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3$ eingehalten wird. Sollte allerdings ein Störfall (Ausfall H_2O_2 -Dosierung, Ausfall O_3 -Dosierung) mit erhöhten Konzentrationen im Rohwasser zusammentreffen, kann für die Einhaltung des Grenzwertes nicht mehr garantiert werden. Aufgrund der beobachteten Trends ist nicht zu erwarten, dass die CKW-Konzentration im Rohwasser steigt.
- Was die Prozessstabilität angeht, handelt es sich bei der vorliegenden AOP-Anlage um ein sehr robustes System. Auch wenn das optimale Verhältnis von $\text{H}_2\text{O}_2:\text{O}_3$ beispielsweise wegen einer Störung nicht eingehalten werden kann, wird der gesetzliche Grenzwert für CKW nicht überschritten. Unter der Voraussetzung, dass die CKW-Konzentration im Rohwasser nicht steigt, wird der Grenzwert zwar eingehalten, es kann aber zu einer kurzfristigen Überschreitung des Sicherheitswertes von $5 \mu\text{g/L}$ kommen.
- Zur Prozessüberwachung im Routinebetrieb wird empfohlen eine Onlinesonde zu installieren und in die Steuerung zu integrieren. Auf diese Weise können kurzfristige Abweichungen von den optimalen Werten (automatisch) korrigiert werden. Zudem ist ein Ausfall bzw. ein Überdosierung beider Oxidationsmittel ist mit einer derartigen Sonde feststellbar.
- Bei den empfohlenen Einstellungen (Tabelle 1) lag die Bromatkonzentration unter der Bestimmungsgreze.
- Die behandelte Wassermenge (38 bzw. $68 \text{ m}^3/\text{h}$) hatte bei gleicher O_3 - bzw. H_2O_2 -Dosierung keinen Einfluss auf die Abbauleistung.
- Die AOX-Konzentration wurde durch den Oxidationsprozess bei den empfohlenen Einstellungen bis unter die Bestimmungsgrenze reduziert.
- Abgesehen von der Trinkwasservollanalytik wurde der Großteil der Abbauprobe bei maximalem Durchfluss von $68 \text{ m}^3/\text{h}$ durchgeführt. Bei diesem Durchfluss beträgt die

8.3 Mischungsrechnung

hydraulische Aufenthaltszeit im Reaktionsbehälter etwa 15 min. Umso länger die Aufenthaltszeit ist, umso länger ist auch die Kontaktzeit und umso besser der Abbau der CKW. Nachdem die Versuche bei maximal möglichem Durchfluss durchgeführt wurden, spiegelt dies die ungünstigsten Bedingungen wider. Bei gleicher O_3 - und H_2O_2 -Dosierung und einem geringeren Durchfluss, ist mit mindestens ebenso guten Abbauleistungen zu rechnen. Stichprobenartige Analysen bei einem Durchfluss von $38 \text{ m}^3/\text{h}$ haben diese Annahme bestätigt.

- Aufgrund der Ergebnisse werden die in Tabelle 1 dargestellten Einstellungen für die bestmöglich Option für die Trinkwasseraufbereitung im Routinebetrieb für die beispielhafte Situation in Bad Fischau gehalten.
- Die Trinkwasservollanalysen wurden mit diesen beiden Einstellungen in der KW 31 durchgeführt. Alle Grenzwerte bis auf die spektr. Abs. koef. 436 nm bei einem Durchfluss von $Q=68 \text{ m}^3/\text{h}$ werden eingehalten.

8 Versuchsphase 3: Weitere Untersuchungen für den Routinebetrieb

8.1 Verkeimungspotential

Die Bestimmung des Verkeimungspotentials wurde vom 20.-28.Juli 2009 durchgeführt. Dabei wurden zwei Fragestellungen untersucht:

- 1) Muss nach längerem Stillstand der Anlage mit einer Verkeimung der Reaktoren gerechnet werden?
- 2) Ist das aufbereitete Trinkwasser bei konstantem Betrieb biologisch stabil?

Die Ergebnisse liegen im für Trinkwasseraufbereitung üblichen Bereich.

8.2 Entwicklung der CKW-Konzentration im Rohwasser im Versuchszeitraum

Während der Versuchsphasen lagen die CKW-Konzentrationen im Rohwasser zwischen $8,5\text{-}12,2 \mu\text{g/L}$ (siehe Abbildung 2). In diesem Zeitraum (Jänner 2009-März 2010) wurden ca. 250.000 m^3 Grundwasser gefördert, die CKW-Konzentrationen nahmen dabei sogar tendenziell ab. Die Befürchtung, dass nach einer längeren Pumpphase die CKW-Konzentration im Rohwasser steigt, konnte somit nicht bestätigt werden.

8.3 Mischungsrechnung

Das Wasser aus der Wiener Quelle befindet sich weitgehend im Gleichgewicht ($I_S=0,03$), die beiden Quellen in Bad Fischau (Thermalbad, Föhrenwald) ähneln sich bis auf die Temperatur stark und haben eine Sättigungsindex um $I_S=1$. Auch bei sehr unterschiedlichen Mischungen (Anteil Föhrenwald 10-90 %) ist nicht mit aggressivem Wasser zu rechnen. Vielmehr neigt das

Wasser (und seine Mischungen) eher zur Abscheidung von Kalk. Mit einer Veränderung gegenüber der derzeitigen Situation ist nicht zu rechnen.

8.4 Wirtschaftlichkeit

Für einen möglichst wirtschaftlichen Betrieb sollten folgende Punkte beachtet werden:

- Die Ozonkonzentration im Gas sollte möglichst hoch sein
- Höhere Durchflüsse sind wirtschaftlich günstiger als niedrigere Durchflüsse.
- Die Investitionskosten sind im Vergleich zu den Betriebskosten höher. Je mehr Trinkwasser aufbereitet wird, desto geringer werden somit die spezifischen Betriebs- und Investitionskosten.
- Die spezifischen Gesamtkosten liegen bei der Berechnung nach (LAWA, 2005) im Bereich von 5,6-9,2 €-Cent/m³.
- Wird der Abschreibzeitraum der AOP-Anlage auf 10 Jahre reduziert, erhöhen sich die spezifischen Gesamtkosten auf 10,2-17,1 €-Cent/m³.

9 Zusammenfassung und Resümee

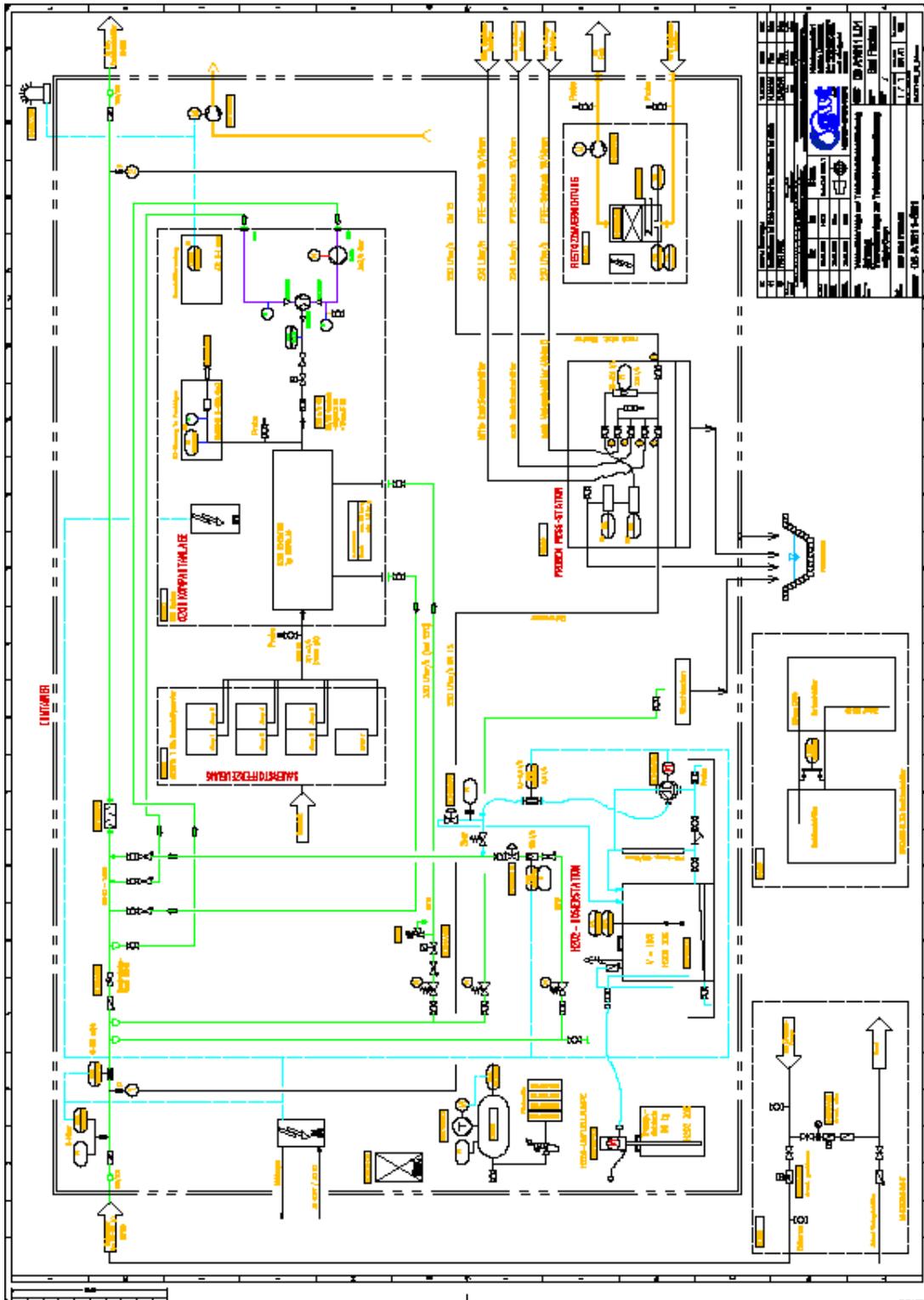
- Das behandelte Rohwasser hat eine CKW-Ausgangskonzentration von 9-12 µg/L.
- Die Inbetriebnahme der Anlage konnte am 27.2.2009 erfolgen. Bis zum 25.3.2009 konnten wie geplant alle wesentlichen Einstellungen, die seitens der TU-Wien für den Versuchsbetrieb der Anlage notwendig sind (Messstation, Sonden, Hydraulik, etc.) überprüft werden. Die Versuchsphase 1 wurde damit abgeschlossen. Da in weiterer Folge der Sauerstoffgenerator ausgetauscht wurde, mussten auch einige Versuche aus Phase 1 (Leistungsfahrt etc.) wiederholt werden.
- In der Versuchsphase 2 wurde die Optimierung der Oxidationsmitteldosierung vorgenommen. Die aus diesem Projekt hervorgegangenen zu empfehlende Einstellungen sind wie folgt:
 - 1,5 mg/L Ozon
 - 0,75 mg/L Wasserstoffperoxid
 - Verhältnis H₂O₂:O₃: 0,5 g/g
- Bei den empfohlenen Einstellungen und einem Durchfluss von 38 m³/h bzw. 69 m³/h wurde für CKW eine Abbauleistung von > 70 % erzielt. Das ist gleichbedeutend mit einer

CKW-Konzentration von etwa 2,4 µg/L. Der Parameterwert laut Trinkwasserverordnung kann mit diesen Einstellungen gesichert eingehalten werden.

- Bei geringerer Oxidationsmitteldosierung kommt es zu keinen bzw. nur sehr geringen Kostenersparnis. Diese Sicherheit (Störfall: Ausfall Oxidationsmitteldosierung, Erhöhung CKW-Konzentrationen im Rohwasser) fällt allerdings bei niedriger Dosierung weg.
- Bei oben genannten Einstellungen kam es weder zu Bromatbildung noch zur Bildung von AOX.
- Mit den beiden oben genannten Durchflüssen und den aus dem Projekt hervorgegangenen Einstellungen wurde je eine Trinkwasservollanalyse durchgeführt. Alle analysierten Parameter lagen dabei innerhalb der in der Trinkwasserverordnung festgelegten Parameterwerte und Indikatoren, womit sowohl die ausgezeichnete Wasserqualität als auch die einwandfrei Funktionstüchtigkeit der AOP-Anlage bestätigt wurden.
- Der einzige Wert, bei dem es zu einer Überschreitung kam war der spektr. Abs. Koeff. 436 nm bei einem Durchfluss von $Q=68 \text{ m}^3/\text{h}$. Dieser Koeffizient gibt einen Hinweis auf die Gelbfärbung des Wassers. Verschiedene Indizien weisen darauf hin, dass die geringfügige Überschreitung dieses Wertes auf einen Beprobungs / Analysenfehler zurückgeführt werden kann.
- Aus Kostengründen wurden Pestizide ausschließlich für den ungünstigsten Fall, das heißt bei einem maximalen Durchfluss von $69 \text{ m}^3/\text{h}$ bzw. minimale Kontaktzeit, analysiert. Auch hier lagen alle Parameter unter den vorgeschriebenen Werten.
- Bei der Untersuchung des Verkeimungspotentials ergaben sich im Trinkwasserbereich übliche Werte.
- Eine Desinfektion mit Depotwirkung (mit Chlor bzw. Chlordioxid) sollte unbedingt beibehalten werden.
- Schon in der ersten Phase des Projekts waren mehrere der sieben Sauerstoffgeneratoren (AirSeps) defekt und mussten ausgetauscht bzw. repariert werden. Da es sich hauptsächlich um mechanische Defekte handelt, die auch in Zukunft nicht vermeidbar gewesen wären, wurde beschlossen, die sieben Sauerstoffgeneratoren durch einen leistungsfähigeren Sauerstoffgenerator zu ersetzen. Der Tausch wurde Ende Oktober 2009 vorgenommen werden.
- Seit dem Tausch der Sauerstoffgeneratoren, wird auch von Ozongenerator Ozon in ausreichender Menge (den Herstellerangaben entsprechend) produziert.

- Die Ermittlung des Sättigungsindex (Mischungsrechnung) hat ergeben, dass sich bei der Einmischung des aufbereiteten Wassers ins bestehende Wasserleitungsnetz keine Probleme (aggressives Wasser bzw. Ausfällungen) ergeben sollten.
- Die Untersuchung der Wirtschaftlichkeit hat ergeben
 - Für einen wirtschaftlichen Betrieb soll die Ozonkonzentration im Gas möglichst hoch sein
 - Höhere Durchflüsse sind wirtschaftlich günstiger als niedrigere Durchflüsse.
 - Die Investitionskosten sind im Vergleich zu den Betriebskosten hoch. Je mehr Trinkwasser aufbereitet wird, desto geringer werden die spezifischen Betriebs- und Investitionskosten.
 - Auch im ungünstigsten Fall (niedrige Wassermenge, hohe Oxidationsmitteldosierung, kurze Lebensdauer) liegen die Kosten für die Aufbereitung mit AOP-Anlage unter den Kosten, die durch Zukauf von Wasser anderer Gemeinden entstehen.
- Längere Stehzeiten der Anlage (> 1 Woche) erscheinen aufgrund der vorliegenden Ergebnisse aus hygienischer Sicht (Wiederverkeimung) nicht bedenklich.
- Ein durchlaufender Betrieb ist möglich.

10 Anhang
10.1 Fließschema der Versuchsanlage





lebensministerium.at